

RASTERTUNNELMIKROSKOPIE ZUM WACHSTUM UND ZUR  
STRUKTUR DÜNNER Cu-SCHICHTEN AUF RU(0001) IM  
TEMPERATURBEREICH VON 100 K BIS RAUMTEMPERATUR

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN FAKULTÄT  
(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHER BEREICH)  
DER MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

von Diplom-Physiker

**Matthias Mitte**

geb. am 18. 11. 1968 in Zeitz

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Neddermeyer
2. PD Dr. D. Sander
3. Prof. Dr. G. Comsa

Halle (Saale), 23. November 2001

**urn:nbn:de:gbv:3-000003038**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003038>]



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Physisorption und Chemisorption . . . . .	5
2.2 Keimbildungsprozesse . . . . .	6
2.3 Wachstumsprozesse . . . . .	13
2.4 Rastertunnelmikroskopie . . . . .	21
<b>3 Experimenteller Aufbau</b>	<b>27</b>
3.1 Meßapparatur . . . . .	27
3.1.1 Rastertunnelmikroskop . . . . .	27
3.1.2 Temperaturabhängigkeit des Rastersystems . . . . .	29
3.1.3 Kühlbarer Probenhalter . . . . .	30
3.1.4 UHV-System . . . . .	31
3.1.5 Datenerfassung und -auswertung . . . . .	32
3.1.6 Beeinträchtigungen des Meßprozesses sowie Fehlerquellen . . . . .	33
3.2 Probenpräparation . . . . .	35
<b>4 Das Wachstum von Kupfer auf Ruthenium(0001)</b>	<b>39</b>
4.1 Überblick über das Wachstum von Kupfer auf Ruthenium(0001) . . . . .	39
4.2 Das Inselwachstum in Abhängigkeit vom Cu-Angebot . . . . .	41
4.3 Das Inselwachstum in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	48
4.4 Numerische Analysen und Diskussion . . . . .	51
<b>5 Das Wachstum von Kupfer auf sauerstoffvorbedecktem Ruthenium(0001)</b>	<b>63</b>
5.1 Sauerstoffstrukturen auf Ruthenium(0001) . . . . .	63
5.2 Überblick über das Wachstum von Kupfer auf sauerstoffvorbelegten Ru(0001)-Oberflächen . . . . .	66
5.3 Das Inselwachstum auf der O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	67
5.3.1 Das Inselwachstum in Abhängigkeit vom Cu-Angebot . . . . .	67
5.3.2 Das Inselwachstum in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	75
5.4 Das Inselwachstum auf der O(2x1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	79
5.5 Diskussion . . . . .	82

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>103</b>
<b>Erklärung</b>	<b>105</b>
<b>Danksagung</b>	<b>107</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>109</b>

# 1 Einleitung

Seit Jahrzehnten spielen dünne Filme und Schichten in der Industrie eine wichtige Rolle. So eröffnen die speziellen Eigenschaften dünner Schichten immer wieder neue Wege und Möglichkeiten in technologischen Prozessen bzw. in technischen Anwendungen. Dies ist in der Halbleiterindustrie der Fall, wo z. B. hohe Anforderungen an die Qualität und Stabilität von Cu-Leiterbahnen (hergestellt in Nanotechnologie) gestellt werden. Hier ist es jedoch immer noch oft der Fall, daß die Vorgänge während der Herstellung und der Lebenszeit dieser Leiterbahnen nicht vollständig verstanden sind. An diesem Punkt setzt die Forschung ein, die neben dem immer besseren Verständnis der Prozesse in dünnen Schichten auch die Entwicklung von Methoden zur Herstellung dünner Filme mit speziellen Eigenschaften voranbringt. Ebenso steht auch die genaue Charakterisierung der Struktur sowie die Art und Weise des Wachstums dieser Filme im Vordergrund.

In den letzten drei Jahrzehnten hat die Oberflächenphysik einen immer wichtiger werdenden Anteil an dieser Forschung eingenommen. Durch die ständige Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Ultrahochvakuumtechnik wurde eine gute Kontrolle der Präparationsbedingungen und damit verbunden, der Reinheit und Struktur von Oberflächen möglich. Parallel dazu stehen die umfangreichen Fortschritte in der Verbesserung der verschiedenen oberflächenphysikalischen Untersuchungsmethoden. Einen Meilenstein stellt dabei die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie dar. Diese Methode ist derzeit die wohl leistungsfähigste zur Strukturanalyse im Realraum. Es lassen sich Oberflächen bis hin zur atomaren Auflösung abbilden. Damit wurde die Möglichkeit gegeben, lokale Strukturen der Oberfläche, wie Adsorbate, Stufenkanten, Domänengrenzen und Oberflächendefekte, direkt zu beobachten. Für die Entwicklung dieser Methode wurde im Jahr 1986 an BINNIG und ROHRER der Nobelpreis vergeben [Che93].

Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten für das Wachstum dünner Filme sind schon sehr lange bekannt. Auf Grund thermodynamischer Argumente klassifizierte BAUER in seinen Arbeiten das Dünnfilmwachstum in drei verschiedene Wachstumsmodi [Bau58a; Bau58b], die einzeln schon Jahre zuvor beschrieben wurden. Eine erste Beschreibung der Keimbildungsprozesse durch die Angaben von Ratengleichungen erfolgte durch ZINSMEISTER [Zin66]. In den folgenden Jahren lag der Schwerpunkt in der Lösung dieser Ratengleichungen für die unterschiedlichsten Wachstumsverhältnisse. Aus der Vielzahl der Arbeiten soll hier nur die von VENABLES [Ven73] erwähnt werden, in der die Ratengleichungen mittels der „mean field nucleation theorie“ gelöst werden.

Erste Untersuchungen des Systems Cu/Ru gehen in die siebziger Jahre zurück. Das Interesse erwuchs daraus, daß der Zusatz von Cu zu einem Ru-Katalysator dessen katalytische

Aktivität stark erhöht. Die Untersuchungen von CHRISTMANN, ERTL UND SHIMIZU [Chr80] und deren Bestätigung durch VICKERMAN ET AL. und BROWN ET AL. [Vic83; Bro84] brachten ein Fülle von Ergebnissen zum Wachstumsverhalten und zur elektronischen Struktur des Systems. Die bei 540 K gewachsenen Cu-Filme zeigten Volmer-Weber-Wachstum, bei 1080 K wurde jedoch Lagenwachstum vorgefunden. Aus LEED-Untersuchungen schlossen sie, daß die erste Lage pseudomorph wächst. Die Ergebnisse zeigten aber auch ein überraschendes Verhalten der Austrittsarbeit und der beobachteten Wachstumsmodi bei verschiedenen Temperaturen. Dies veranlaßten PARK, BAUER UND POPPA [Par87] zu weiteren Untersuchungen, in deren Folge festgestellt wurde, daß Verunreinigungen der einkristallinen Proben von Christmann, Vickerman und Brown die Ergebnisse ihrer Untersuchungen beeinflußt haben.

Ebenfalls in die siebziger Jahre gehen erste Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Sauerstoff und CO auf Ru(0001) zurück [Mad75]. Weitere Untersuchungen zu anderen Adsorbaten, wie z. B. zu H<sub>2</sub> [Yat85] und zu NO [Cho85], folgten. MADEY zeigte, daß Sauerstoff auf der Ru(0001)-Oberfläche dissoziativ chemisorbiert wird. Erfolgt die Adsorption bei Raumtemperatur, so ordnen sich die Sauerstoffatome in einer p(2x2)- bzw. p(2x1)-Struktur an. Adsorption bei 80 K führt erst nach Tempern zu diesen Strukturen [Mad75].

Die Einführung der Methode der Rastertunnelmikroskopie in die Oberflächenphysik lieferte weitere Ergebnisse. Zu nennen sind hier beispielsweise die Aufklärung der Struktur der einzelnen Cu-Lagen [Poe91a; Poe91b], die Untersuchungen des Wachstums von Cu-Filmen auf der sauerstoffvorbedeckten Ru(0001)-Oberfläche [Wol97] sowie die Oxydation von Cu-Filmen auf Ru(0001) [Mei99]. Dadurch wurde bestätigt, daß die erste Lage Cu auf der Ru(0001)-Oberfläche pseudomorph wächst. Ab der zweiten Lage Cu treten Rekonstruktionen auf. Das Vorhandensein von Sauerstoff auf der Ru(0001)-Oberfläche beeinflußt stark das Wachstumsverhalten. So wurde statt des dreidimensionalen Multilagenwachstums von Inseln auf der sauerstofffreien Oberfläche (im Temperaturbereich zwischen 300 K und 450 K) unter bestimmten Bedingungen perfektes Lagenwachstum (400 K) bzw. „step flow“-Wachstum (oberhalb 430 K) gefunden. Zusätzlich wurde beobachtet, daß beim Wachstum auf der sauerstoffvorbedeckten Oberfläche der Sauerstoff auf die Inseln wandert.

Die neuesten Untersuchungen haben die Beeinflussung von katalytischen Reaktionen zum Ziel. So wiesen MORTENSEN ET AL. [Mor98] den Einfluß der Stufenkanten auf die Dissoziation von N<sub>2</sub> auf Ru nach. DAHL ET AL. [Dah99] zeigte, daß Na und Cs die Diffusionsbarriere für N-Adsorbatatome auf Ru verringert. Beide stellten ihre Ergebnisse im Zusammenhang mit dem Einsatz von Ru als Katalysator in der Ammoniaksynthese dar. Andere Untersuchungen, wie die von HAMMER [Ham00], beschreiben die Adsorption, Diffusion und Dissoziation von NO bzw. N und O auf Ru(0001)-Oberflächen oder aber die Adsorptionsstrukturen verschiedener Moleküle, wie z. B. Benzen [Bra01].

Bei einigen dieser aufgeführten Untersuchungen werden die Adsorbate bei tiefen Temperaturen auf die Probenoberfläche gebracht, um die Diffusion der Adsorbate während des Adsorptionsprozesses über die Oberfläche zu unterbinden. Es gibt jedoch nur wenige Untersuchungen, die sich direkt mit den Eigenschaften von Adsorbaten bei tiefen Temperaturen beschäftigen. So wurde das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff bei 80 K untersucht und festgestellt, daß die Sauerstoffatome bei dieser Temperatur keine geordneten Struk-

---

turen auf der Ru(0001)-Oberfläche bilden [Nil98]. Für dünne Cu-Filme, d. h. Filmdicken im Bereich von einer bis zu einigen Monolagen auf der sauberen bzw. sauerstoffvorbelegten Ru(0001)-Oberfläche, existieren nur einzelne Resultate, die aus LEED-, AES- und TDS-Untersuchungen gewonnen wurden. KALKI schloß aus ihren Untersuchungen, daß das Wachstum von Cu-Filmen bei 40 K entweder rein statistisch oder aber über eine sehr feine Verteilung von Keimbildungszentren in Form von zweidimensionalen Cu-Inseln geschieht. Auf der sauerstoffvorbedeckten Oberfläche vermutete sie, daß während des Inselwachstums die bestehende Sauerstoffstruktur komprimiert wird [Kal92].

In der vorliegenden Arbeit wird das Wachstumsverhalten von Cu-Filmen im Submonolagenbereich bei Substrattemperaturen zwischen 100 K und Raumtemperatur beschrieben. Daneben werden strukturelle Eigenschaften der gewachsenen Cu-Filme angegeben.

Durch eine chemische Modifizierung der Oberfläche durch Sauerstoff wird ein deutlicher Einfluß auf das Wachstumsverhalten erwartet. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, diese Modifizierung beim Wachstum von Cu-Filmen auf der mit der O(2x2)- und O(2x1)-Struktur präparierten Ru(0001)-Oberfläche darzustellen.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Weiterentwicklung des bestehenden Tieftemperatur-rastertunnelmikroskopes. Dabei bestand als Ziel eine erhöhte Stabilität des Rastersystems zu erreichen, sowie ein Probenpräparationssystem für variable Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 77 K zu entwickeln.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Physisorption und Chemisorption

Treffen Atome oder Moleküle aus der Gasphase auf eine Substratoberfläche, so können sie auf dieser adsorbiert werden. Dabei besitzt das Adsorbatatom oder -molekül eine Energie, die nahezu der Temperatur der Quelle entspricht. Während des Adsorptionsprozesses gibt das Adsorbat einen großen Teil seiner Energie an das Substrat ab. Die verbliebene Energie reicht nicht aus, daß das Adsorbat wieder desorbiert. Damit ist es an das Substrat gebunden, kann über die Oberfläche diffundieren und befindet sich dort im allgemeinen in einem angeregten Schwingungsniveau. Durch Abgabe weiterer Energie an das Substrat geht dieses in niedrigere Schwingungsniveaus über. Dabei verringert sich sein mittlerer Abstand zur Oberfläche. Je nachdem, wie stark die Bindung zum Substrat erfolgt, spricht man entweder von Physisorption oder Chemisorption.

Ist die Wechselwirkung des Adsorbates mit dem Substrat nur schwach, so wird dies als Physisorption bezeichnet. Fluktuationen in der Ladungsverteilung eines Atomes oder Moleküles im Abstand  $z$  erzeugt im Substrat am Ort  $-z$  Bildladungen. Durch die Wechselwirkung zwischen diesen Bildladungen und den Elektronen (bzw. dem Kern) des Atomes oder Moleküles entsteht ein attraktives van-der-Waals-Potential. Unterhalb eines bestimmten Abstandes entsteht jedoch durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen eine starke Repulsion. Aus diesen beiden Effekten ergibt sich ein Potentialverlauf im Abstand  $r$  von der Oberfläche, der dem Lennard-Jones-Potential entspricht:

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^6} + \frac{\beta}{r^{12}} \quad (2.1)$$

mit  $\alpha = 2\epsilon r_0^6$  und  $\beta = \epsilon r_0^{12}$ . Ein Merkmal ist das flache Potentialminimum  $\epsilon$  von 10...100 meV, das sich in einem Abstand  $r_0$  von 3...10 Å vor der Oberfläche befindet. Bei dieser Bindung bleibt die elektronische Struktur im Substrat weitgehend unverändert. Berechnungen für Physisorptionspotentiale sind beispielsweise für He-Atome vor Au-, Ag- und Cu-Oberflächen in [Zar77] zu finden. Die geringe Bindungsenergie erfordert Temperaturen unterhalb der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, um diese Systeme untersuchen zu können.

Tritt dagegen eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat auf, so spricht man von Chemisorption. Die Grundlage für diese starke Wechselwirkung ist das Bestreben von Adsorbat und Substrat, die energetisch günstigste Elektronenkonfiguration einzustellen. Dies geht mit einem Ladungstransfer einher. Dabei wird die elektronische Struktur

grundlegend verändert und es tritt eine chemische Bindung zwischen Substrat und Adsorbent auf. Diese Bindung kann, wie in Festkörpern und Molekülen, als metallische, kovalente oder ionische Bindung klassifiziert werden.

Das Potential kann im Fall der Chemisorption auf Metalloberflächen durch MORSE-Potentiale beschrieben werden. Sein Merkmal ist unter anderem ein gegenüber der Physisorption tieferes Potentialminimum von einem bis einigen eV. Dieses Potentialminimum liegt nur in einem Abstand von 1...3 Å vor der Oberfläche.

Weiterhin existiert ein spezieller Fall, bei dem nacheinander Physisorption und Chemisorption auftreten können. Dies wird bei einigen Molekülen bei ihrer Adsorption an Metalloberflächen beobachtet. Dabei wird zunächst das Molekül physisorbiert. Die dabei freiwerdende Energie kann verwendet werden, um das Molekül spontan bei seiner Annäherung an die Oberfläche dissoziieren zu lassen. Die entstehenden Atome werden dann chemisch an die Oberfläche gebunden. Beispiele für dieses Verhalten sind die Adsorption von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an Übergangsmetalloberflächen wie Ru(0001) und Ni(100). Der physisorbierte Zustand des Moleküles wird auch als molekularer Precursor bezeichnet.

Ebenso kann aber das Molekül auch ohne Dissoziation chemisorbiert werden [Kan93]. Eine Abschätzung, ob dissoziative Chemisorption auftreten kann, ergibt sich aus der Dissoziationsenergie der freien Moleküle. So beträgt die Dissoziationsenergie für das CO-Molekül 11,2 eV. Die freiwerdende Physisorptionenergie reicht hier nicht aus, um das CO-Molekül dissoziieren zu lassen, es wird molekular adsorbiert.

## 2.2 Keimbildungsprozesse

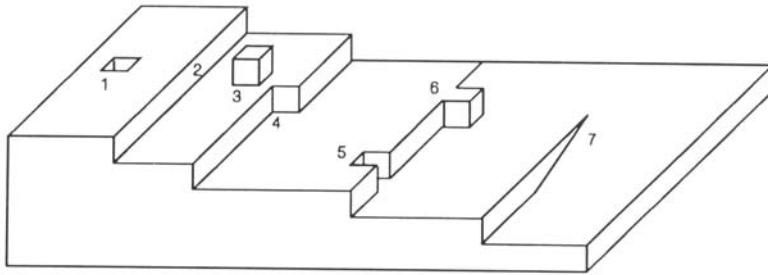
Während des Aufdampfprozesses kann über die Aufdampfrate  $R$  die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Probe auftreffenden Atome und Moleküle angegeben werden. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für  $R$

$$R = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.2)$$

mit  $m$  der Masse des Atomes,  $T$  der Temperatur der Aufdampfquelle,  $p$  dem Dampfdruck des Adsorbates über dem Substrat und der Boltzmann-Konstante  $k$  [Nie69]. Damit ist über den Dampfdruck bzw. über die Verdampfertemperatur die Anzahl der Teilchen auf dem Substrat einstellbar.

Je nach Energie der adsorbierten Teilchen diffundieren diese über die Oberfläche und bilden ein zweidimensionales (2D) Gas. Durch andauernde Adsorption nimmt dabei die Dichte des 2D-Gases zu. Auf der anderen Seite existieren Prozesse, die dieser Dichtezunahme entgegen stehen. So können diffundierende Metallatome durch Desorption aus dem 2D-Gas entfernt werden. Damit dieses geschieht, müssen sie durch Energiezufuhr die Desorptionsbarriere überwinden. Diese besitzt im allgemeinen die gleiche Größe wie die bei der Adsorption freiwerdende Energie. Es lässt sich somit durch das Vorhandensein einer Energiebarriere die mittlere Verweildauer  $\tau$  eines Teilchens auf der Substratoberfläche durch ein Arrheniusverhalten beschreiben:

$$\tau = \frac{1}{\nu} e^{\frac{E_{des}}{kT}} . \quad (2.3)$$



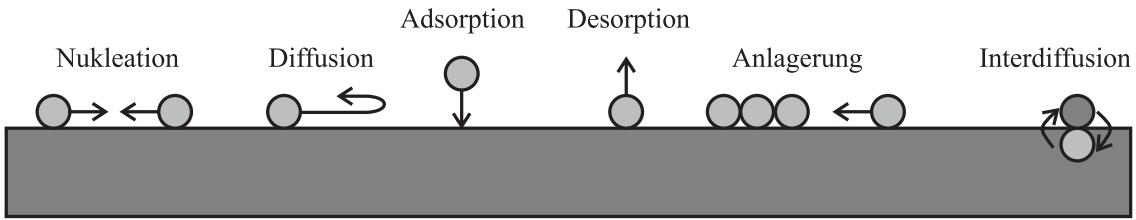
**Abb. 2.1:** Anlagerungsmöglichkeiten von Adsorbaten an eine Oberfläche mit Defekten. (1) Fehlstelle; (2) Stufe; (3) Einzelatom; (4) Halbkristallage; (5) Doppel-Halbkristallage; (6) Adsorption an Stufe; (7) Schraubenversetzung [Gri88].

Dabei ist  $\nu$  ein Vorfaktor, der auch als Versuchsfrequenz bezeichnet wird,  $E_{des}$  die Aktivierungsenergie für die Desorption und  $T$  die Substrattemperatur. Setzt man für den Vorfaktor einen typischen Wert von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  und für  $E_{des}$  einen für Chemisorption typischen Wert von wenigen eV ein, so erhält man mittels Glg. 2.3 für Raumtemperatur eine mittlere Verweildauer von mehr als  $10^{20} \text{ s}$ . Das heißt, für Raumtemperatur und tiefere Temperaturen spielt die Desorption bei Chemisorptionsvorgängen überhaupt keine Rolle. Anders jedoch bei physisorbierten Adsorbaten. Hier ergeben sich, bei einer für Physisorption noch recht hohen Bindungsenergie von 200 meV und einer Temperatur des flüssigen Stickstoffs, Verweildauern der Adsorbate auf der Probe von nur einigen Sekunden. Daraus folgt, daß für sehr schwach an die Oberfläche gebundene Adsorbate tiefgekühlte Substratoberflächen (z. B. Kühlung mit flüssigem Helium) zwingend notwendig sind.

Die Interdiffusion, das heißt der Austausch der 2D-Gasatome mit Substratatomen (Legierungsbildung) ist ein weiterer Prozeß, der die Dichte der Adsorbatspezies im 2D-Gas reduziert. Dieser Prozeß tritt abhängig vom Adsorbat und Substrat auf und wird zum Beispiel bei Cu-Ru(0001) und Cu-Re(0001) nicht beobachtet [Wag99].

Treffen die diffundierenden Atome auf Stufen oder Defekte in der Substratoberfläche, so kommt es dort zur heterogenen Keimbildung. Ebenso können Verunreinigungen des Substrates und der Substratoberfläche zu heterogener Keimbildung führen. Schon KOSSEL und STRANSKI führten Untersuchungen zum Kristallwachstum aus der Gasphase unter dem Aspekt durch, daß die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung eines Adsorbates an die Kristalloberfläche dort am größten ist, wo die freiwerdende Energie am größten ist [Str28]. Für die Halbkristallage ((4) in Abb. 2.1) ergibt sich der größte Energiegewinn. Ein einzelnes immobiles Atom auf der Oberfläche (3) dagegen ist eher unwahrscheinlich. So sind Defekte bevorzugte Plätze für die Adsorption. Dies wird beispielsweise durch Dekorationseffekte besonders deutlich. Durch reine und hochorientierte Kristalle kann man die Defektdichte und Stufendichte sehr gering halten und somit die Adsorption von Atomen und Molekülen und damit die heterogene Keimbildung unterdrücken.

Ist die Dichte der 2D-Gasatome genügend groß, so besteht die Möglichkeit, daß die



**Abb. 2.2:** Einige wichtige mikroskopische Prozesse während der Keimbildungs- und Wachstumsphase (nach [Ven87]).

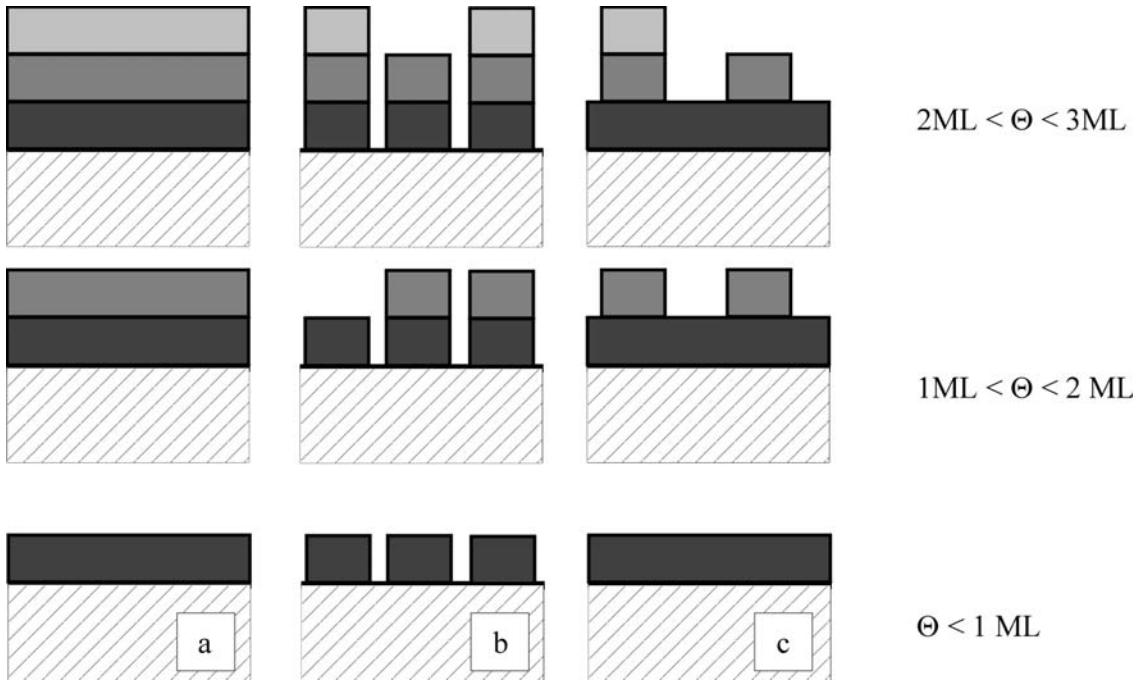
diffundierenden Atome aufeinander treffen und Keime bilden. Diese Keime können wieder zerfallen oder aber ab einer bestimmten Anzahl beteiligter Atome stabil werden und Cluster auf der Oberfläche bilden. Diese Cluster bieten weiteren diffundierenden Atomen Anlagerungsmöglichkeiten, es entstehen homogen gewachsene Inseln. Eine Übersicht über die eben beschriebenen Prozesse ist in Abb. 2.2 zu sehen.

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, Wachstumsprozesse zu beschreiben. Eine erste Annäherung von thermodynamischer Seite vollzog BAUER [Bau58a; Bau58b]. Er beschrieb die verschiedenen Wachstumsmöglichkeiten eines Adsorbates A auf einem Substrat B mit Hilfe der freien Oberflächenenergien  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  von Oberflächen bestehend aus A bzw. B, sowie der Zwischenschicht  $\gamma_*$ . Dabei beschreibt  $\gamma_*$  alle Energiebeiträge, um die die Grenzflächenenergie zwischen Adsorbat und Substrat von der zwischen zwei Substratschichten abweicht. Dies sind Beiträge, die beispielsweise aus der Gitterfehlanpassung und den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in den Schichten herstammen. Bauer konnte zeigen, daß, wenn für die Oberflächenenergien gilt:

$$\gamma_B - \gamma_* < \gamma_A , \quad (2.4)$$

ein Inselwachstum zu erwarten ist. Das bedeutet: Minimierung der Oberfläche bringt den maximalen Energiegewinn. Im umgekehrten Fall ergibt sich Lagenwachstum. Verschwindet die Grenzflächenenergie  $\gamma_*$ , wie bei homoepitaktischen pseudomorphen Wachstumsprozessen, so tritt ebenfalls Lagenwachstum auf. Die verschiedenen Wachstumsformen sind in Abb. 2.3 dargestellt. Dort wird neben Lagen- und Inselwachstum noch eine dritte Wachstumsform, das Stranski-Krastanov-Wachstum gezeigt. Merkmal dieser Wachstumsform ist, daß das anfängliche Lagenwachstum ab einer bestimmten kritischen Lage in Inselwachstum übergeht. Bauer erklärt dies durch Änderung der Oberflächenenergie  $\gamma_*$  der Grenzfläche zwischen den einzelnen Lagen, so daß ab einer bestimmten Lage die obige Ungleichung 2.4 erfüllt ist. Diese Änderung von  $\gamma_*$  wird beispielsweise durch die Änderung der Gitterfehlanpassung von Lage zu Lage bewirkt.

Diese energetischen Betrachtungen gelten jedoch nur, wenn sich das betrachtete System nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dies ist bei der Züchtung von Kristallen aus der Schmelze oder aber beim Wachstum von dünnen Metallfilmen bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes des Metalls der Fall. Die freien Oberflächenenergien, bezogen auf Vakuumniveau, betragen für die Ru(0001)-Oberfläche 1.20 eV und für die



**Abb. 2.3:** Die drei wichtigsten Wachstumsformen von Kristallen auf einer Oberfläche: (a) Lagenwachstum oder FRANK VAN DER MERE-Wachstumsmodus, (b) VOLMER-WEBER-Wachstumsmodus, (c) STRANSKI-KRASTANOV-Wachstumsmodus.  $\Theta$  bezeichnet die nominale Bedeckung der Oberflächen in Monolagen.

Cu(111)-Oberfläche 0.69 eV [Vit77; Vit88]. Dies führt nach Glg. 2.4 zu Lagenwachstum von dünnen Cu-Filmen auf Ru(0001), das tatsächlich bei Wachstumstemperaturen um 500 K beobachtet wird. Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich ebenfalls ein, wenn das System aufgeheizt wird [Poe91b].

Keimbildungsprozesse und auch das Wachstum bei tiefen Temperaturen sind jedoch Prozesse, die weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind. Keimbildung aus der Gasphase findet nur dann statt, wenn das Gas übersättigt ist. Für Oberflächen ergibt sich daraus, daß das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck  $p$  des 2D-Gases der Adsorbatatome und dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  des 2D-Festkörpers größer als eins ist. Bei tiefen Temperaturen kann es auch nach Beendigung des Adsorptionsprozesses noch zur Keimbildung aus dem 2D-Gas bzw. zum Inselwachstum auf der Oberfläche kommen („postnucleation“ und „postgrowth“) [Bru94b]. Diese Prozesse können mittels kinetischer Theorien beschrieben werden.

Der einfachste Fall ist die Bewegung eines Teilchens in einem periodischen Potential, in dem die Potentialmulden einen Abstand  $a$  und eine Tiefe  $E_d$  haben. Nach Ablauf einer Verweilzeit  $\tau$  springt das Teilchen in eine benachbarte Potentialmulde. Für den eindimensionalen Fall befindet sich das Teilchen nach  $N$  Schritten ( $n$  nach rechts,  $N - n$  nach links)

am Ort  $x$  mit

$$x = x_0 + na - (N - n)a . \quad (2.5)$$

Für den statistischen Mittelwert ergibt sich unter der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung in die eine Richtung  $p$  und in die andere Richtung  $q = 1 - p$  beträgt:

$$\langle x \rangle = x_0 + Npa - Nqa = x_0 + N(p - q)a . \quad (2.6)$$

Geht man von gleichwertigen Potentialmulden aus, dann beträgt der im statistischen Mittel zurückgelegte Weg:

$$\langle x \rangle - x_0 = N(p - q)a = 0 . \quad (2.7)$$

Das quadratische Mittel der Ortsabweichung  $\langle \Delta x^2 \rangle$  ist jedoch von Null verschieden und ergibt sich zu:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 4a^2 Npq \quad (2.8)$$

bzw. für gleiche Wahrscheinlichkeiten  $p$  und  $q$ , sowie  $p + q = 1$ :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = Na^2 . \quad (2.9)$$

Die Einführung einer Diffusionskonstante  $D = a^2/4\tau$  und die Darstellung der Sprungzahl  $N$  als zeitabhängige Größe  $N = t/\tau$  führt zu dem Ausdruck für die mittlere quadratische Diffusionslänge eines Teilchens in Abhängigkeit von der Zeit:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 4Dt . \quad (2.10)$$

Dieses „random walk“-Prinzip lässt sich analog für den zweidimensionalen Fall erweitern, wenn die eindimensionale Ortsänderung  $x - x_0$  durch eine richtungsabhängige Ortsänderung in zwei Dimensionen ersetzt wird:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = 4Dt . \quad (2.11)$$

Im Experiment zugänglich ist meist die zeitabhängige Ortsänderung eines Teilchens, so daß für hinreichend große Zeiten der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann.

Damit Diffusion stattfinden kann, muß das Teilchen die Potentialbarriere  $E_d$  überwinden, die Diffusion gehört zu den angeregten Prozessen. Es ergibt sich daraus das bekannte Arrheniusverhalten für den Diffusionskoeffizienten

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) . \quad (2.12)$$

Die Sprungrate oder Versuchsfrequenz  $\nu$  steht mit der Verweildauer  $\tau$  eines Teilchens in der Potentialmulde über  $\nu = 1/\tau$  in Beziehung. Somit lässt sich mittels Glg. 2.12 für die Sprungrate  $\nu$  schreiben:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) . \quad (2.13)$$

Die Energie zur Überwindung der Potentialbarriere  $E_d$ , auch Diffusionsenergie genannt, beträgt nur einen Bruchteil der Adsorptionsenergie und ist im allgemeinen eine Funktion des

Ortes. In Abhängigkeit von der Morphologie der Oberfläche kann die Diffusionsenergie stark anisotrop sein. Dies ist zum Beispiel auf Oberflächen mit Stufenkanten in unmittelbarer Nähe der Stufenkanten der Fall.

In Vielteilchensystemen ändert sich die Situation dahingehend, daß oft eine Zufallsverteilung von Sprüngen der Teilchen nicht vorhanden ist. Vielmehr tritt zwischen den Teilchen eine starke Wechselwirkung auf oder aber es herrscht eine gerichtete Diffusion vor, die den Ausgleich von Konzentrationsgradienten bewirkt. Dies verhindert die Anwendung des „random walk“-Prinzipes. Hier dienen die Fickschen Gesetze zur Beschreibung dieser Vielteilchendiffusion. Zwischen dem ursächlichen Konzentrationsgradienten  $\text{grad } n$  und dem daraus resultierenden Diffusionsstrom  $\mathbf{J}_n$  ergibt sich der im 1. Fickschen Gesetz beschriebene Zusammenhang

$$\mathbf{J}_n = -D_c \text{grad } n . \quad (2.14)$$

Aus der Bedingung der Teilchenerhaltung leitet sich das 2. Ficksche Gesetz ab:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= -\text{div } \mathbf{J}_n \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \nabla (D_c \nabla n) . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Für den Diffusionskoeffizienten  $D_c$  läßt sich analog zu Glg. 2.12 ein Arrheniusverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur finden. Die dabei auftretende Aktivierungsenergie ist jedoch schwieriger zu interpretieren, weil hier Substrateigenschaften und Eigenschaften des Adsorbates in einer Konstante zusammengefaßt werden. Einen Ausweg bietet hier die Anpassung des „random walk“-Prinzipes an die Vielteilchendiffusion an. Dabei wird der Mittelwert der quadratischen Abweichung eines Teilchens vom Ausgangspunkt durch den Mittelwert der quadratischen Abweichung vom Ausgangspunkt aller Teilchen ersetzt. Für große Zeiten  $t$  läßt sich ein Vielteilchendiffusionskoeffizient  $D_N$  angeben:

$$D_N = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4Nt} \sum_N^{i=1} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle . \quad (2.16)$$

In der Darstellung des Vielteilchendiffusionskoeffizienten durch ein Arrheniusverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur drückt sich nun die Aktivierungsenergie als eine Summe aus der Diffusionsenergie der einzelnen Teilchen und der Wechselwirkungsenergie der Teilchen untereinander aus. Dadurch wird auch der Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten  $D_c$  und den Vielteilchendiffusionskoeffizienten  $D_N$  deutlich. Während ersterer einen gerichteten Diffusionsstrom beschreibt, bezieht sich der Vielteilchendiffusionskoeffizient auf die Bewegung eines Ensembles von Teilchen, die sich gegenseitig beeinflussen.

Unter der Verwendung der oben beschriebenen Prozesse zur Keimbildung und zur Diffusion lassen sich Ratengleichungen aufstellen, die die Dichte von Einzelatomen (Monomeren) bis hin zu stabilen Inseln (Dimere, Trimere ...) in Abhängigkeit vom Adteilchenfluß und der Diffusionskonstante beschreiben.

Die Ratengleichung für die Dichte der Monomere auf einer Oberfläche beschreibt VENABLES:

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2\sigma_1 D n_1^2 - \sigma_x D n_1 n_x - \kappa_x F (Ft - n_1) - 2\kappa_1 F n_1 \quad (2.17)$$

und für die Dichte der stabilen Inseln bestehend aus  $x$ -Teilchen:

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_1 D n_1^2 + \kappa_1 F n_1 - 2n_x \left( F - \frac{dn_1}{dt} \right) . \quad (2.18)$$

Darin bezeichnen die Ausdrücke auf der rechten Seite von Glg. 2.17 die Zunahme der Dichte der Monomere mit dem Adteilchenfluß  $F$  und die Abnahme der Dichte durch die Bildung von Dimeren aus zwei zusammentreffenden Monomeren, sowie das Einfangen eines Monomeres durch eine stabile Insel bestehend aus  $x$  Teilchen. Weiterhin nimmt die Monomerdichte durch das direkte Auftreffen von Adatomen auf Monomere bzw. auf Inseln ab. Die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen eines Monomeres durch eine Insel bestehend aus  $i$  Teilchen wird durch  $\sigma_i$ , das direkte Auftreffen auf eine Insel der Größe  $i$  durch  $\kappa_i$  beschrieben,  $D$  bezeichnet die Diffusionskonstante und  $n_i$  die Inseldichte von Inseln der Größe  $i$ .

In Glg. 2.18 beschreiben die ersten beiden Ausdrücke auf der rechten Seite die Zunahme der Dichte stabiler Inseln durch die Bildung von Dimeren bzw. die direkte Deposition eines Adatomes auf ein Monomer. Der letzte Ausdruck gibt schließlich die Abnahme der Inseldichte durch Koaleszenz an.

Eine Lösung dieses Systems von Differentialgleichungen ist nicht einfach. So ist zu berücksichtigen, daß die Monomerdichte in unmittelbarer Nähe zu den Inseln abnimmt. Die Einfangraten wiederum sind abhängig vom Gradienten der Konzentration der Monomere in der Umgebung einer Insel. Eine Lösung dieses Systems von gekoppelten Differentialgleichungen, wie sie in noch einfacher Form durch die obigen Gleichungen dargestellt sind, ist zum Beispiel mit Hilfe der Mean-Field-Näherung möglich. Es ist dann unter der Annahme, daß die Dichte der Monomere außerhalb der Inseln einen konstanten Wert einnimmt, die Bestimmung der Dichte der Keime und Inseln möglich.

VENABLES [Ven73] hat sich ausführlich mit der Lösung dieses Problemes beschäftigt. Er unterteilte dazu den Keimbildungs- und Wachstumsprozeß in verschiedene Stadien: lineare Zunahme der Einteilchendichte mit der Zeit durch Adsorption (*transient regime*). Hier haben Keimbildungsprozesse noch keinen nennenswerten Einfluß auf die Einteilchendichte. Das sich anschließende Stadium ist durch geringere Zunahme bis hin zur Konstanz der Einteilchendichte gekennzeichnet, ein immer größer werdender Anteil der Adatome trägt zum Wachstum der Inseln bei. Der Bereich der konstanten Einteilchendichte wird als *steady state regime* bezeichnet. Schließlich nimmt die Einteilchendichte wieder ab, dabei wird Koaleszenz der Inseln beobachtet [Ven94]. Für den letzten Prozeß gibt VENABLES [Ven87], unter der Voraussetzung einlagig gewachsener Inseln (2D-Wachstum), für die maximale Inseldichte folgende Beziehung an:

$$n_x \sim \eta(\Theta) \left( \frac{F}{D} \right)^{\frac{i}{i+2}} \exp \left( \frac{E_i + iE_d}{(i+2)kT} \right) . \quad (2.19)$$

Hier bezeichnet  $n_x$  die Inseldichte,  $F$  den Fluß der Adteilchen,  $D$  die Diffusionskonstante für die Diffusion der Adatome über die Oberfläche,  $E_i$  die Bindungsenergie der Inseln,  $E_d$  die Einteilchendiffusionsenergie und  $i$  die kritische Inselgröße.  $\eta(\Theta)$  ist eine bedeckungsabhängige Funktion. Die kritische Inselgröße gibt die Anzahl der Atome an, die eine Insel

bilden, die noch nicht stabil ist. Kommt ein weiteres Adatom zur Insel hinzu, zerfällt diese Insel nicht mehr, sondern wächst nur noch.

Die Gleichung 2.19 zeigt, daß die Inseldichte mit einer charakteristischen Potenz des Verhältnisses von Adteilchenfluß und Diffusionskonstante skaliert. Mit Abnahme der Diffusionskonstante ergibt sich eine Erhöhung der Inseldichte, da die Adatome sich kaum über die Oberfläche bewegen und somit die Wahrscheinlichkeit für das Anlagern an eine bestehende Insel gering ist. Statt dessen werden weitere auf die Oberfläche gelangende Adatome mit diesen Adatomen neue Inseln bilden. Dem entgegen wirkt eine Abnahme des Adatomflusses, da dadurch die Teilchenzahl auf der Oberfläche vermindert wird.

Die Gleichung 2.19 läßt sich unter anderem zur Bestimmung der Größe des kritischen Keimes verwenden. Das ist durch Variation des Adteilchenflusses oder aber der Temperatur möglich, wenn die Inseldichte bekannt ist. Für das Wachstum von Cu auf Ru(0001) hat dies GÜNTHER [Gue94] erstmalig unter Verwendung von RTM-Daten durchgeführt. Dazu wurde der Adteilchenfluß bei vorgegebener Temperatur (Raumtemperatur) variiert. Aus dem Arrheniusplot der Inseldichte über den Adteilchenfluß ergibt sich eine Größe des kritischen Keimes zu  $i=2$ . Somit ist der Trimer die kleinste stabile Cu-Insel auf der Ru(0001)-Oberfläche.

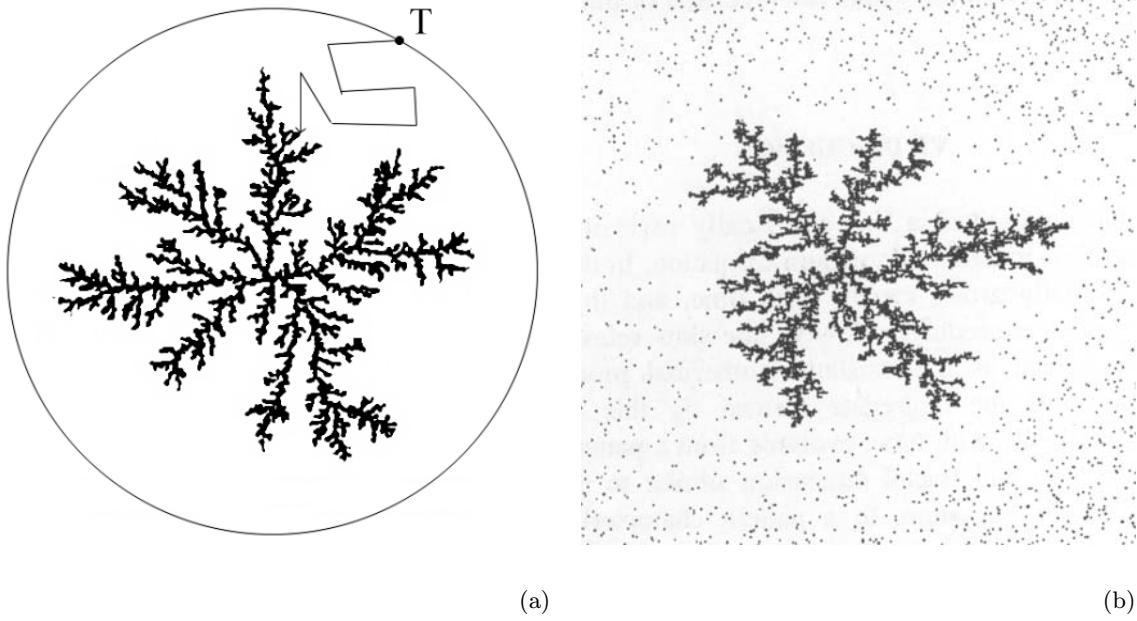
Weitergehende Untersuchungen zu Keimbildungsprozessen berücksichtigen unter anderem die Bewegung der diffundierenden Adatome und Cluster. SANCHEZ UND EVANS [San99] geben exakte Beschreibungen der Diffusion von kleinen Clustern auf metallischen (100)-Oberflächen an. Dabei stellten sie fest, daß sich lediglich Monomere und Dimere wie „random-walker“ über die Oberfläche bewegen. Für größere Cluster werden die Ausdrücke für die Diffusionskonstante  $D$  komplizierter und hängen von den verschiedenen Teilprozessen ab, über die sich die Clusterdiffusion vollzieht. Diese Ergebnisse sind auch auf andere Flächen anwendbar.

Mit diesen Theorien lassen sich Keimbildungsprozesse beschreiben. Jedoch bieten diese Theorien keine Informationen über die Form der entstandenen Inseln, da keinerlei Informationen über den Anlagerungsprozeß der Adatome an die bestehenden Inseln einfließen.

## 2.3 Wachstumsprozesse

Erreichen Adatome den Inselrand, so bestimmt ihr weiteres Diffusionsverhalten die Form der Insel. Sie können in Abhängigkeit von vorhandenen Potentialbarrieren über den Inselrand wandern (aufwärts oder abwärts), den Inselrand wieder verlassen, entlang des Inselrandes diffundieren oder aber einfach an der erreichten Position am Inselrand haften bleiben. Dieser letzte Prozeß wird auch als „hit and stick“-Mechanismus bezeichnet und wird auf den Prozeß der diffusionsbegrenzten Aggregation (diffusion limited aggregation - DLA) zurückgeführt. Dieses Wachstumsmodell wurde von WITTEN UND SANDER [Wit81] erstmalig beschrieben.

In der Theorie zur diffusionsbegrenzten Aggregation wird davon ausgegangen, daß an einer beliebigen Stelle um die Insel ein Teilchen auf die Oberfläche gelangt, von dort aus über die Oberfläche diffundiert und schließlich den Inselrand erreicht. Dort angekommen bleibt das Teilchen unbeweglich liegen und vergrößert somit die Insel. Dieser Vorgang läßt sich gut simulieren. Dabei starten von einem beliebigen Kreis um ein Ausgangsteilchen



**Abb. 2.4:** Inselwachstum durch diffusionsbegrenzte Aggregation. (a) Ein Teilchen startet von einem beliebigen Kreis um eine bestehende Insel und erreicht durch zufällige Diffusion die Insel. (b) Simulation des Wachstumsprozesses durch viele diffundierende Teilchen. Es ist eine Abnahme der Teilchendichte zwischen den Armen der fraktalen Insel zu erkennen [Sou99].

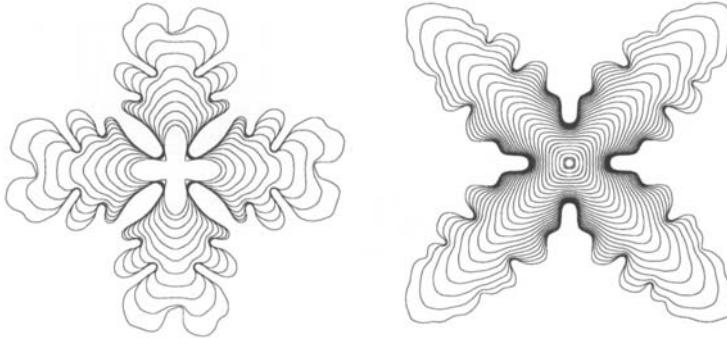
andere Teilchen (T) und treffen durch eine zufällige Bewegung auf das Ausgangsteilchen bzw. den wachsenden Cluster (2.4). Die Teilchendichte ist dabei so gering gewählt, daß sich jeweils immer nur ein Teilchen innerhalb dieses Kreises befindet. Als Folge davon entstehen stark verästelte Cluster. Die Zweige selbst haben nur eine sehr geringe Breite. Wird die Zufallsbewegung des Teilchens nur in bestimmte Richtungen zugelassen (also entsprechend der Diffusion eines Teilchens in einem Gitter), so verlaufen die Zweige nur entlang dieser Richtungen.

Die entstandenen Gebilde weisen keinen kompakten Kern auf, sondern es wachsen lediglich die Spitzen der Zweige weiter. In das Innere der Struktur können keine Teilchen vordringen, weil diese mit großer Wahrscheinlichkeit von den hervorragenden Astspitzen abgefangen werden.

Ein interessanter Effekt ist die Selbstähnlichkeit dieser Inselstrukturen, d. h. sie sind skaleninvariant. Betrachtet man die Zahl der Teilchen, die eine Insel bilden, und den Radius  $R$  des Kreises, der die Insel vollständig umgibt, so ergibt sich folgende Proportionalität:

$$M \sim R^{d_f} . \quad (2.20)$$

Der Exponent  $d_f$  gibt die fraktale Dimension der Insel an. Dieser Wert ist bei fraktalem Wachstum kleiner zwei. Durch genauere Untersuchungen ergibt sich für diffusionsbegrenztes



**Abb. 2.5:** Durch Computersimulation erzeugte dendritische Wachstumsformen vierzähliger Symmetrie. Durch Variation der Wachstumsparameter wie Spitzenaufspaltung (tip-splitting) und Anisotropie entstehen verschiedene Inselformen [Bae01].

Wachstum im kontinuierlichen zweidimensionalen Raum (ohne Vorzugsrichtungen durch ein Gitter) für die fraktale Dimension der Wert  $d_f = 1.71$ , während bei Anwesenheit einer Anisotropie der Wert bei großen Inseln absinkt (es wird angenommen, daß der untere Wert  $3/2$  beträgt [Jue89]).

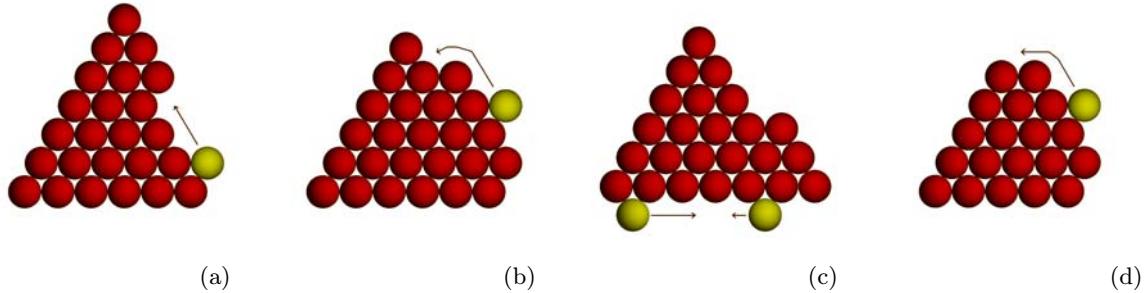
Diffusionsbegrenztes Wachstum ist in der Natur vielfältig zu beobachten. So entstehen beispielsweise bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink Kristalle, deren Wachstum durch DLA-Mechanismen beschrieben werden kann. Die Ausbreitung von niedrigviskosen Flüssigkeiten in hochviskosen ist ein anderes Beispiel. In der Oberflächenphysik tritt diffusionsbegrenztes Wachstum beim Inselwachstum weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht auf. Eines der ersten mittels der Rastertunnelmikroskopie untersuchten Beispiele war das Wachstum von Ag auf Pt(111) [Bru94a]. Hier wurde aber auch beobachtet, daß die Breite der Arme ein mehrfaches der Größe des kleinsten Bausteines der Struktur (Atome) beträgt und sich somit das Wachstum von dem reinen diffusionsbegrenzten Wachstum etwas unterscheiden muß.

Fraktales Wachstum ist durch zufällig verzweigte Cluster gekennzeichnet und ist immer das Ergebnis des durch WITTEN UND SANDER beschriebenen Wachstumsmechanismus. Im Gegensatz dazu kennzeichnen geordnete, symmetrische Strukturen dendritisches Wachstum. Dies tritt immer dann auf, wenn Anisotropien den Wachstumsprozeß beeinflussen. Anisotropien sind beispielsweise ortsabhängige Haftwahrscheinlichkeiten oder aber Rauschreduzierungen. Unter Rauschreduzierung wird verstanden, daß Teilchen erst an einem Punkt des wachsenden Clusters haften bleiben, wenn sie diesen vorher schon mehrfach besetzt hatten.

Es zeigte sich jedoch, daß dieses Modell in vielen Fällen nicht die beobachteten Inselformen widerspiegelt. Beispielsweise berücksichtigt das DLA-Modell nicht, daß bei größeren Bedeckungen der Oberfläche auch Teilchen auf den Clustern selbst landen und dort über diese zum Inselrand diffundieren.

Ein anderes Modell, das lediglich die lokalen Gegebenheiten am Inselrand berücksichtigt, ist das EDEN-Modell [Ede58] mit seinen verschiedenen Abwandlungen [Jul85]. Der Ursprung dieses Modells liegt in Wachstumsuntersuchungen von biologischen Strukturen. Im EDEN-Modell werden zufällig freie Plätze am Inselrand besetzt. Die Folge davon ist die Ausbildung eines rauen Inselrandes, der ebenfalls selbstähnliche Eigenschaften aufweist. Dieses Modell eignet sich aber eher zur Darstellung von rauen Oberflächen.

Viele Wachstumsformen von Inseln zeigen, daß die Arme der Inseln eine Breite von eini-



**Abb. 2.6:** Mögliche Endpositionen bei der Diffusion von Atomen entlang des Randes einer Insel.

(a),(b) Endposition ist „Kink“-Platz, (c) zwei Atome treffen sich bei der Diffusion entlang des Inselrandes, (d) Endposition an der Spitze einer Insel [Bar94a].

gen Atome besitzen. Es findet also, wie schon oben erwähnt, kein reines diffusionsbegrenztes Wachstum statt. Ebenso tritt in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen (Temperaturbereich, Adatomfluß) ein Wechsel zwischen fraktalem und dendritischem Wachstum auf. Beispiele sind das Wachstum von Au auf Ru(0001) oder Pt auf Pt(111) im Temperaturbereich von 250...400 K. Ag auf Pt(111) war eines der ersten Beispiele, das den Übergang von fraktalem zu dendritischem Wachstum durch Erhöhung des Adatomflusses um zwei Größenordnungen zeigte und durch Computersimulationen bestätigt wurde [Bru94a; Roe93].

BARTELT UND EVANS beschreiben das Entstehen der dendritischen Inselformen dadurch, daß sie die Diffusion von Atomen, die den Inselrand erreicht haben, entlang des Inselrandes zulassen [Bar94a]. Die Atome bewegen sich solange entlang des Inselrandes, bis sie auf einen Platz treffen, der auf Grund der Bindung keine weitere Diffusion zuläßt. Oder aber sie treffen auf ein weiteres am Inselrand diffundierendes Atom und bilden zusammen einen ebenfalls immobilen Keim. Während der letztere Prozeß zu Forminstabilitäten führt (glatte Inselränder werden zerstört), bewirkt der erstere, daß die Inseln kompakt bleiben.

Eine Reihe von solchen Prozessen ist in Abb. 2.6 für fcc(111)- oder hcp(0001)-artige Flächen dargestellt. Atome diffundieren solange entlang einer Stufenkante, bis sie an einem dreifach koordinierten Platz eingefangen werden. Solche Plätze sind zum Beispiel „Kink“-Positionen, wie sie in 2.6(a) und 2.6(b) gezeigt werden. Die beiden dort gezeigten Vorgänge unterscheiden sich dadurch, daß in (a) das Atom ohne Überwindung einer zusätzlichen Energiebarriere auf den „Kink“-Platz gelangt. Im Fall (b) trifft das Atom am Ende der für es sichtbaren Kante auf eine Energiebarriere. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß es an der Kante zurückwandert. Sollte es die Energiebarriere überwinden, so reduziert sich die Koordinationszahl bezüglich des Inselrandes während dieses Vorganges auf eins. Bei dem Weg des Atoms um die Ecke kann sich das wandernde Atom in Abhängigkeit von der Unterlage weit von der Insel entfernen und dadurch die Bindung zur Insel vollständig verlieren. All dies zusammen ergibt für den Prozeß (b) eine geringere Wahrscheinlichkeit als für den Prozeß (a).

Treffen zwei Atome am Inselrand aufeinander, so bilden sie beide eine neue Kante. Diese Kante aus zwei Atomen ist nicht mehr mobil und es entstehen an den Rändern zwei neue dreifach koordinierte Plätze. Auf diese Weise werden glatte Inselränder aufgerauht. Dieser Prozeß führt zu Forminstabilitäten, sobald die Zeit zwischen dem Zusammentreffen von Atomen am Inselrand vergleichbar wird mit der Zeit, in der Atome den Inselrand von außerhalb der Insel erreichen [Eva94].

Im Prozeß 2.6(d) kann das diffundierende Atom nun entweder auf dem Eckplatz der Insel bleiben und somit zur Stabilisierung der dreieckigen Inselform beitragen, oder aber es diffundiert weiter und kann dabei am Aufbau einer neuen Kante beteiligt sein. Dieser Prozeß sorgt im Gegensatz zu (c) zur Bildung von glatten Inselrändern.

In all diesen gezeigten Prozessen ist eine hohe Mobilität der Atome am Inselrand vorhanden. Eine Abnahme der Mobilität durch Erhöhung der Diffusionsbarriere oder aber eine Verringerung der kinetischen Energie der Atome (durch tiefe Temperaturen) führt dazu, daß an den Inselrändern vermehrt kurze neue Kanten entstehen. Dieser Vorgang wird noch verstärkt, wenn mehr diffundierende Adatome durch Erhöhung des Adatomflusses zur Verfügung stehen, d. h. die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen zweier Atome am Inselrand erhöht wird. Dadurch kann es zur Ausbildung von breiten Armen am Inselrand kommen.

Eine entscheidende Größe, inwieweit dendritisches Inselwachstum auftritt, ist das Verhältnis  $h_e/I$  zwischen der Häufigkeit der Platzwechselvorgänge am Inselrand  $h_e$  und der Aggregationsrate  $I$ , die die Anzahl der den Inselrand erreichenden Adatome pro Zeiteinheit angibt [Bar94a]. Dieses Verhältnis ist bei diffusionsbegrenzter Aggregation null und nimmt mit der Breite der Arme (Übergang zu dendritischem Wachstum) zu. Für sehr große Werte ist kompaktes Inselwachstum zu erwarten. Im Bereich des *steady-state regime* lässt sich die Aggregationsrate mit  $I \simeq F/N_x$  bestimmen, wobei  $F$  den Adteilchenfluß und  $N_x$  die Dichte der stabilen Insel bezeichnet.

BARTELT UND EVANS führten Simulationen zu diesem Wachstumsmodell durch und konnten den Übergang vom dendritischen zum kompakten Inselwachstum mit Zunahme von  $h_e/I$  zeigen. Verschiedene Eigenschaften der Inselstruktur beschreiben dabei den Übergang und lassen sich aus den Daten der Simulation ableiten. Dies sind beispielsweise die Anzahl der Kink-Positionen, die mittlere Breite der dendritischen Arme ( $L_w$ ) sowie die Größe der Insel ( $L_c$ ), ab der Forminstabilitäten auftreten. Aus den Simulationen erhielten sie für die Armbreite und die kritische Inselgröße den Zusammenhang:

$$L_w, L_c \sim 1.7 \left( \frac{h_e}{I} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.21)$$

Somit lässt sich aus der Breite der Arme, der Inseldichte und dem Adteilchenfluß die Sprungrate  $h_e$  ermitteln. Die dazu notwendigen Größen sind aus RTM-Untersuchungen ermittelbar. Mittels der Arrheniusgleichung für die Sprungrate  $h_e$

$$h_e = \nu e^{\frac{-E_e}{k_B T}} \quad (2.22)$$

ist damit auch die Größe der Energiebarriere für die Diffusion eines Atomes entlang des Inselrandes zugänglich. Aus den RTM-Daten von BOTT, MICHELY UND COMSA [Bot92] er-

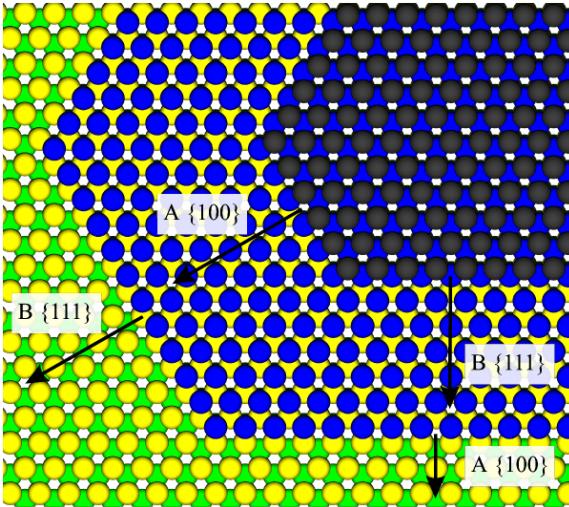


Abb. 2.7: Die zwei verschiedenen Typen von Stufenkanten auf einer 0001-Fläche eines hcp-Kristalles.

hielten BARTELT UND EVANS [Bar94a] für Pt/Pt(111) einen Wert für  $E_e = 0.40(\pm 0.02)$  eV. Ein Vergleich mit dem Ergebnis von LIU ET AL. [Liu93a], das durch Anwendung der *effective medium theory* (EMT) gewonnen wurde, gibt eine gute Übereinstimmung.

Für das Wachstum von Au auf Ru(0001) wird aus den Messungen von HWANG ET AL. [Hwa91] und C. GÜNTHER ET AL. [Gue93] ein Wert für  $E_e \simeq 0.25(\pm 0.02)$  eV angegeben.

Eine Verbesserung dieses Modells wird erreicht, wenn für unterschiedliche Inselränder unterschiedliche Diffusionsbarrieren und Sprungraten angenommen werden. Speziell für die hexagonalen fcc(111)- und hcp(0001)-Oberflächen lassen sich zwei verschiedene Inselrandtypen angeben. Die in Abbildung 2.7 als A-Kanten bezeichneten Inselränder bilden (100)-artige Facetten, die B-Kanten (111)-artige. Diffundiert ein Adatom entlang einer dieser Kanten, so hat es entlang einer A-Kante einen anderen Weg zurückzulegen als an der B-Kante. Unterschiede bestehen im Abstand des diffundierenden Atomes zum Inselrand sowie in der Anzahl der nächsten Nachbarn des diffundierenden Atoms.

Mit diesen Annahmen lassen sich Variationen in den Inselformen in Abhängigkeit von der Temperatur erklären. Ein Beispiel dafür ist das schon oben erwähnte Wachstum von Pt auf Pt(111) [Bot92; Mic93] bei Temperaturen zwischen 400 K und 640 K. Hier wechselt die Inselform bei Erhöhung der Temperatur von dreieckig über hexagonal zu dreieckig (mit anderer Orientierung). Bei 200 K hingegen wird dendritisches Inselwachstum beobachtet. Die Erklärung dieser Beobachtung wird durch die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsraten entlang des Inselrandes gegeben [Bru98a]. So bedeutet eine hohe Diffusionsrate entlang einer Inselkante einen schnellen Massentransport weg von diesem Inselrand hin zu den anderen Inselrändern. Als Folge davon breitet sich die Insel senkrecht zu dieser Kante nur langsam aus und somit bestimmen diese Kanten die Form der Insel. Die Diffusionsrate an einer Inselkante hängt wiederum von der Diffusionsbarriere und der Sprungrate an der Kante ab, wobei bei tieferen Temperaturen mehr die Diffusionsbarriere und bei höheren Temperaturen

die Sprungrate die Diffusionsrate bestimmt. Aus dem Wechselspiel dieser beiden Größen für verschiedene Inselrandtypen (A- und B-Typ) und der Temperaturabhängigkeit lassen sich die beobachteten Formänderungen der Inseln ableiten.

Andere Interpretationen, wie die von J. JACOBSEN ET AL. [Jac96], gehen davon aus, daß nicht nur Einzelatome, sondern Ketten von Atomen entlang des Inselrandes berücksichtigt werden müssen. Mit diesem Modell konnten verschiedene Inselformvariationen von Pt auf Pt(111) durch Monte-Carlo-Simulationen nachvollzogen werden.

Analysen des Wachstums von dendritischen Strukturen auf dichtgepackten metallischen Oberflächen zeigen, daß die Arme nur in bestimmten Richtungen auf der Oberfläche wachsen. Dabei zeigt sich, daß ausgehend vom anfänglichen Keim die A-Kanten bevorzugt durch diffundierende Adatome besetzt werden. Als Folge dessen wachsen die Arme in die durch die A-Kanten vorgegebenen Richtungen.

Die Ursache liegt in zwei Asymmetrien bezüglich der Diffusion eines Adatoms von einem Eckplatz zu einer A- bzw. B-Inselkante begründet. Die Diffusion von einem Eckplatz zur A-Kante ist bedingt durch eine niedrigere Energiebarriere günstiger als die Diffusion zur B-Kante. Dies wurde durch BRUNE ET AL. [Bru96a] und FURUKAWA [Fur97] mittels EMT berechnet. Auch reine geometrische Betrachtungen lassen die unterschiedlichen Wege des Adatomes zu den Kanten erkennen. Damit konnte beispielsweise für das System Ag/Pt(111) die bevorzugte Diffusion zu den A-Kanten nachgewiesen werden. Für das System Pt/Pt(111) sowie Cu/Pt(111) ergibt sich jedoch aus den EMT-Rechnungen eine Bevorzugung der B-Kanten. Beide Systeme zeigen eine starke Kontraktion der Pt- bzw. Cu-Inseln (negative Gitterfehlanpassung), die zu diesem Abweichen führt. Ähnliches lässt sich auch für Cu auf Ru(0001) vermuten, da hier ebenfalls eine negative Gitterfehlanpassung vorliegt und somit die Cu-Lage das Bestreben hat, zu kontrahieren.

Die zweite Asymmetrie hat ihren Ursprung in den Wahrscheinlichkeiten mit der ein diffundierendes Adatom die A- bzw. B-Kante erreicht. Es ergibt sich dabei, daß diese Wahrscheinlichkeit für die A-Kante höher ist und demzufolge mehr Adatome an dieser Kante für das Inselwachstum zur Verfügung stehen. Während diese Asymmetrie immer den einen Kantentyp bevorzugt, ist die erstere Asymmetrie vom betrachteten System abhängig. Aus dem Wechselspiel beider lässt sich das unterschiedliche Verhalten beim dendritischen Inselwachstum erklären.

Mit Zunahme des Angebotes an Adatomen nimmt die Bedeckung der Oberfläche zu (die Desorption von Adatomen ist im betrachteten Temperaturbereich für Metalle auf Metalloberflächen vernachlässigbar). Die Inseln nehmen an Größe zu, dies kann zur Koaleszenz der Inseln führen. Dabei wird eine Verarmung an Adatomen in unmittelbarer Umgebung der Inseln beobachtet. BARTELT ET AL. [Bar99] untersuchten das Wachstum von Ag auf Ag(100) und stellten fest, daß die Inselgröße direkt mit der Größe der Verarmungszone um die Insel zusammenhängt.

Mit zunehmender Inselgröße werden vermehrt Adatome auf den Inseln auftreffen. Diese diffundieren über die Insel und erreichen den Rand der Insel. An den Rändern von Inseln (wie auch an den Stufenkanten auf Oberflächen) spüren diese Teilchen eine Energiebarriere. Diese Energiebarriere (Schwoebelbarriere) resultiert aus der Änderung der Symmetrie der Oberfläche an Stufenkanten und beeinflußt unter anderem das Diffusionsverhalten der

Adatome am Inselrand bzw. auf schmalen Terrassen [Mus98].

Ist die Energie der Adatome genügend groß, so überwinden sie die Energiebarriere am Inselrand und gelangen auf die tieferliegende Terrasse. Im anderen Fall verbleiben sie auf der Insel. Treffen die diffundierenden Adatome auf andere Adatome, so können diese wieder Cluster auf der Insel bilden. Diese sind oberhalb einer kritischen Größe ebenfalls stabil, und es kommt somit zur Ausbildung von Inseln auf den Inseln, Multilagenwachstum entsteht. Maßgebende Faktoren für das Ausbilden von Multilagenwachstum sind die Höhe der Schwoebelbarriere am Inselrand sowie die Größe des kritischen Keimes. Dabei kann die Größe des kritischen Keimes durchaus von der Größe auf dem Substrat abweichen, da die Inseln der höheren Lagen nicht auf dem Substratmaterial aufwachsen, sondern wie bei der Homoepitaxie auf dem Material aus dem die Inseln selbst sind. Weiterhin bestimmen die Barriere der Oberflächendiffusion auf den Inseln sowie der Adteilchenfluß und die Temperatur die Dichte der Adatome auf der Insel und somit die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen von Adatomen und deren stabile Clusterbildung.

KYUNO UND EHRLICH [Kyu00] zeigten die Abhängigkeit des Multilagenwachstums von der Größe des kritischen Keimes. Dabei wurde deutlich, daß bei vorgegebener Größe der Schwoebelbarriere und der Temperatur eine Änderung der Größe des kritischen Keimes um ein Atom das Multilagenwachstum regelrecht ein- bzw. ausschalten kann. Dieser Effekt wird bei der Änderung der kritischen Keimgröße von eins auf zwei besonders deutlich.

Die über den Inselrand auf die untere Terrasse gelangenden Adatome können am Inselrand haften bleiben und diffundieren dabei ebenfalls am Inselrand entlang. Hierbei kommen die oben beschriebenen Mechanismen zum Tragen. Die Inseln wachsen und bei diesem Wachstumsprozeß kann es ebenfalls zur Bildung von dendritischen Strukturen kommen. Bestehende Armstrukturen werden jedoch nicht unbedingt verlängert, vielmehr kommt es zu einem Auffüllen der Lücken zwischen den Armen, das mit einer Verbreiterung der Arme einhergeht. Ebenfalls zur Verbreiterung der Arme tragen die zwischen den Armen auf die Oberfläche auftreffenden Adatome bei, wobei die Anzahl dieser Adatome mit zunehmender Inselgröße abnimmt und dieser Mechanismus bei höheren Inselbedeckungen kaum von Bedeutung ist. Diese Prozesse führen dazu, daß es zu einer Verdichtung der Insel kommt, die Zwischenräume zwischen den Armen werden kleiner oder verschwinden ganz, die Anzahl der Arme nimmt ab. Es entstehen dadurch mehr oder weniger kompakte Inseln, die in ihrem Inneren Löcher aufweisen können. Diese Prozesse sind im RTM beispielweise beim Wachstum von Au auf Ru(0001) von C. GÜNTHER ET AL. [Gue93] beobachtet worden.

Die dendritische Struktur der Inseln beeinflußt ebenfalls das Auftreten von Multilagenwachstum, indem sie die Größe der Schwoebelbarriere vermindert. Die Folge davon ist, daß das Multilagenwachstum durch den wieder möglich gewordenen Massentransport über den Inselrand wieder verschwindet [Bar94b]. Ein Beispiel ist das erneute Auftreten von Lagenwachstum von Pt auf Pt(111) für Temperaturen unter 250 K [Bot92].

Ein weiterer Prozeß zur Vergrößerung der Inseln besteht darin, daß Atome, die sehr nahe am Inselrand auf die Insel auftreffen, in die erste Lage eingebaut werden und diese verbreitern. Dieser Prozeß kann vor allem in den Armen von dendritisch gewachsenen Inseln auftreten, weil hier der Anteil inselrandnaher Bereiche deutlich höher ist.

Es gibt eine Vielzahl weiterer Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von Inseln. In-

teressant sind ebenso die Untersuchungen zum Auflösen bestehender Inselstrukturen, wie zum Beispiel von CADILHE ET AL. [Cad00], die das Entstehen von Armen durch das Verschmelzen von größeren einzelnen Inseln mit Stufenkanten beschrieben haben. Die Ergebnisse wurden am System Ag auf Ag(100) gewonnen und zeigten nach dem Verschmelzen ein Auflösen der Arme der Inseln durch Diffusion der Ag-Atome entlang des Inselrandes. Analog wurde das Verschwinden von Vertiefungen am Inselrand beobachtet. Hinweise auf ein ähnliches Verhalten auf hexagonalen Oberflächen sind jedoch nicht zu finden.

Ein anderer Prozeß ist der Zerfall von Cu-Inseln auf der Cu(111)-Oberfläche, wie sie von SCHULZE-ICKING-KONERT ET AL. [Sch98] untersucht worden sind. Bei den Untersuchungen wurden für manche Inseln ein um zwei Größenordnungen schnellerer Zerfall der Cu-Inseln beobachtet, wenn diese bei ihrer Diffusion dem Inselrand sehr nahe gekommen waren [Gie98]. Es wird vermutet, daß durch die Nähe der Insel zum Inselrand die Schwoebelbarriere so stark verringert wird, daß ein intensiver Materialtransport über den Inselrand auftritt. Dies hat zur Folge, daß ganze Inseln in höheren Lagen durch Materialtransport über solche Stellen an den Inselrändern in kürzester Zeit verschwinden.

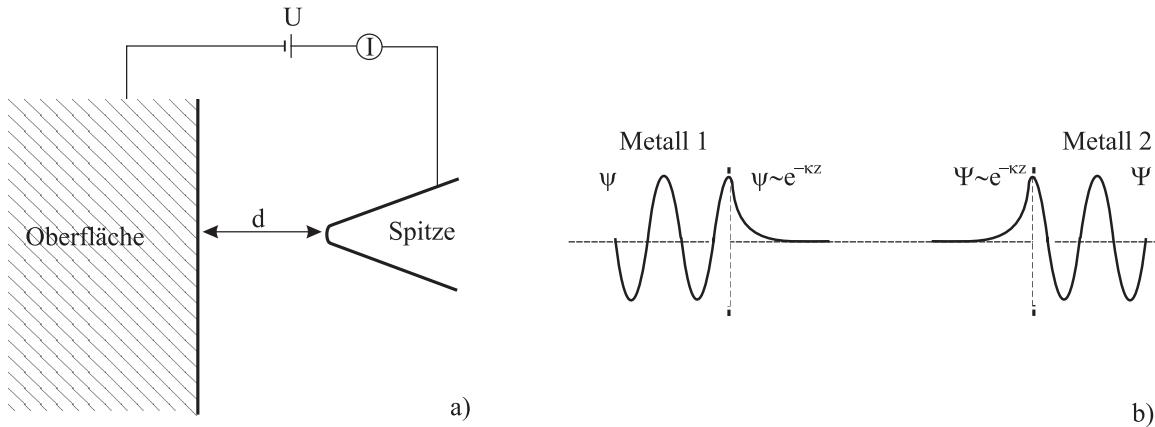
## 2.4 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie hat sich in den letzten Jahren zu einer etablierten Methode der Oberflächenphysik entwickelt. Das Prinzip ist einfach. Eine Metallspitze, die so scharf ist, daß sich am vorderen Ende nur noch ein einziges Metallatom befindet, wird in einem Abstand von unter einem Nanometer vor die zu untersuchende Probenoberfläche gebracht. Wird nun zwischen Probe und Spitze eine Spannung  $U$  angelegt, so beginnt der Tunnelstrom zu fließen. Mittels einer elektronischen Regelschaltung wird der Tunnelstrom auf einem vorgegebenen konstanten Wert gehalten. Gleichzeitig wird mit einem weiteren elektromechanischen Bewegungssystem die Spitze parallel zur Probenoberfläche verschoben. Aus der elektrisch gesteuerten Bewegung der Spitze kann nun ein atomares Abbild der Probenoberfläche gewonnen werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß der Abstand der Spitze zur Probe konstant gehalten wird und die Größe des Tunnelstromes in Abhängigkeit zur lateralen Bewegung der Spitze die Abbildung der Oberfläche ergibt (weiterführende Beschreibungen sind zum Beispiel in [Ned92] zu finden).

Die Interpretation der rastertunnelmikroskopischen Abbildungen ist nur mittels des theoretischen Verständnisses des Tunnelprozesses möglich. Dies ist zunächst überraschend, da die Rastertunnelmikroskopie (RTM) zu den direktabbildenden Sondentechniken zählt. Das bedeutet, eine Sonde rasterst die Oberfläche einer Probe ab und liefert dabei eine Abbildung der Oberfläche im Realraum.

Dabei liegen die Schwierigkeiten der Interpretation vor allem in der atomaren Abbildung. Beschränkt man sich auf die Abbildungen von Stufenkanten und Inseln, so liefert die RTM im Fall metallischer Einkristall-Oberflächen realistische Abbildungen. Aber schon das Vorhandensein von Inseln eines anderen Metall es kann die Inselränder mit anderen Höhen abbilden als man aus einem Hartkugelmodell erwarten würde. Noch drastischer wird



**Abb. 2.8:** Funktionsweise des RTM. (a) Prinzipskizze des RTM, (b) vereinfachte Darstellung der eindimensionalen Elektronenwellenfunktion zwischen Probe und Spitze (nach [Blu99b]).

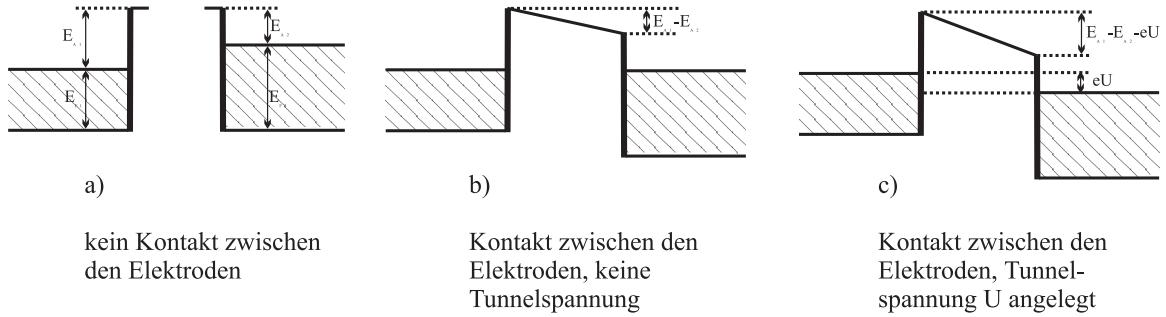
dies bei der Abbildung von oxidischen Oberflächen, hier können gänzlich falsche Ergebnisse entstehen.

Gleches gilt für die atomare Abbildung. Es ist oft nicht richtig, aus hellen Stellen in der RTM-Abbildung auf die Position der Atome zu schließen. Dies ist die Folge davon, daß durch die RTM nicht die Atome selbst, sondern wie im folgenden gezeigt wird, eine Struktur, hervorgerufen durch die Elektronen der Atome, abgebildet wird. Dennoch läßt die atomar aufgelöste RTM eine Analyse der geometrischen Struktur der Oberfläche zu. Vielmehr noch, durch Vergleich mit bekannten Strukturen auf der Oberfläche lassen sich sehr genau laterale Abstände von Atomen und anderen Strukturen bestimmen.

Die Wirkungsweise des RTM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Das Prinzip ist in Abb. 2.8 dargestellt [Blu99b; Ham91]. Es wird ein eindimensionales Modell für das Vakuumtunnellen von Elektronen zwischen zwei Metallektroden angenommen. Dabei stellt die eine Elektrode die Probe, die andere die Spitze dar, welche in einem Abstand  $d$  von der Probe entfernt ist. Das Vakuum zwischen den Elektroden stellt für die Elektronen eine Energiebarriere dar, die hier vereinfachend als Rechteckbarriere angenommen wird. Es ergeben sich für die Elektronen exponentiell ins Vakuum abklingende Wellenfunktionen:

$$\psi(z) \propto \exp(\pm \kappa z) \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V(z) - E)}{\hbar^2}}. \quad (2.23)$$

$\kappa$  ist eine von der Austrittsarbeit abhängige Abklingkonstante,  $E$  stellt die Energie eines elektronischen Zustandes dar, der am Tunnelprozeß beteiligt ist und  $V(z)$  beschreibt die Energiebarriere für die Elektronen zwischen den Metallektroden. Der Wert von  $(V(z) - E)$  kann im einfachsten Fall die Austrittsarbeit sein, wenn kein Kontakt zwischen den Elektroden besteht und der Abstand der Elektroden gegenüber der Abklinglänge groß ist, d. h. ein Elektron geht vom Fermi niveau ins Vakuum über. Verbindet man nun beide Elektroden elektrisch miteinander und verkleinert den Abstand  $d$  auf wenige Å, so kommt es zu einem



**Abb. 2.9:** Potentialverhältnisse am Tunnelübergang für zwei Metallelektroden.

Überlappen der Wellenfunktionen und Elektronen tunneln von einer Elektrode zur anderen und umgekehrt (Abb. 2.9b). Im Mittel ist der Nettostrom null, dies ändert sich jedoch, wenn zwischen den Elektroden eine Spannung  $U$  angelegt wird. Die Ferminiveaus verschieben sich gegeneinander und die Elektronen tunneln nur noch aus besetzten Zuständen der einen Elektrode in unbesetzte Zustände der anderen Elektrode (Abb. 2.9c).

Aus diesen Überlegungen folgt, daß beim Tunneln von Elektronen zwischen zwei Metallen über das Vakuum nur Zustände im Energieintervall  $\pm eU$ , ( $U$ =Tunnelspannung) um das Ferminiveau  $E_F$  zum Tunnelstrom beitragen.

Es läßt sich aus der Quantenmechanik über die Stromdichte eine Abschätzung für den Tunnelstrom angeben:

$$I(d, U) \propto U \exp(-2\kappa d) . \quad (2.24)$$

Diese Abschätzung gilt jedoch nur für sehr kleine Spannungen. Die Beziehung 2.24 zeigt ein ohmsches Verhalten für den Tunnelübergang ( $I \propto U$ ) und stellt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes  $I$  vom Abstand  $d$  dar und erklärt damit die hohe Empfindlichkeit des Tunnelstromes  $I$  auf Änderungen von  $d$ . Für einen typischen Wert von  $(V(z) - E) = E_A = 4 \text{ eV}$  beträgt  $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Somit ergibt sich für eine Änderung von  $d$  um etwas mehr als  $1 \text{ \AA}$  bereits eine Verzehnfachung des Tunnelstromes.

Für große Tunnelspannung, d. h. Werte in der Größenordnung der Austrittsarbeit der Elektronen, gilt obige Abschätzung nicht mehr. Es kommt nun noch eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Kehrwert der Tunnelspannung hinzu [Ham91]:

$$I \propto \frac{U^2}{d^2} \exp\left(-\text{Const.} \frac{d}{U}\right) . \quad (2.25)$$

Dieser, nun nicht mehr ohmsche Tunnelübergang, wird auch als FOWLER-NORDHEIM-Tunnelmodus bezeichnet.

Wie diese obigen Ausführungen zeigen, hängt der Tunnelstrom auch von den Wellenfunktionen der Elektronen in der Tunnelbarriere sowie den besetzten und unbesetzten Zuständen der Probe und der Spitze ab, kurz von der elektronischen Struktur der Probe und

Spitze. Das bedeutet, daß bei atomar auflösendem Betrieb des RTM die topografischen und elektronischen Effekte nicht mehr einfach getrennt werden können.

Sind Spitze und Probe weit voneinander entfernt und lassen sich die ungestörten Potentiale der Spitze  $U_\mu(\vec{r})$  und der Probe  $U_\nu(\vec{r})$  angeben, so gelten für die ungestörten elektronischen Zustände in Spitze  $\psi_\mu(\vec{r})$  und Probe  $\psi_\nu(\vec{r})$  die stationären Schrödinger-Gleichungen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_\mu\right)\psi_\mu = E_\mu\psi_\mu \quad \text{und} \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_\nu\right)\psi_\nu = E_\nu\psi_\nu. \quad (2.26)$$

TERSOFF UND HAMANN entwickelten eine Theorie, die die reale Geometrie im RTM bei der Berechnung des Tunnelstromes berücksichtigt [Ter83; Ter85]. Unter Anwendung des BARDEENSCHEN Formalismus [Bar61] geben sie den Tunnelstrom in Störungstheorie erster Ordnung an:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar}e \sum_{\mu,\nu} \left[ f(E_\mu) (1 - f(E_\nu + eU)) |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \right]. \quad (2.27)$$

Dabei beschreibt  $E_\nu$  die Energie eines Zustandes  $\psi_\nu$  der Probe in Abwesenheit der Spitze,  $E_\mu$  die Energie eines Zustandes  $\psi_\mu$  der Spitze in Abwesenheit der Probe,  $f(E_\mu)$  die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustandes  $\psi_\mu$  nach der Fermiverteilungsfunktion,  $1 - f(E_\nu + eU)$  die Wahrscheinlichkeit der Nichtbesetzung des Zustandes  $\psi_\nu$  und  $U$  ist die angelegte Spannung zwischen Spitze und Probe.

$M_{\mu\nu}$  stellt das Übergangsmatrixelement (auch Tunnelmatrixelement genannt) dar, dem eine zentrale Bedeutung in der Berechnung des Tunnelstromes zukommt. BARDEEN [Bar61] zeigte, daß sich  $M_{\mu\nu}$  mit Hilfe der Schrödinger-Gleichungen 2.26 und des Greenschen Integraltheorems durch ein Oberflächenintegral über eine beliebige Fläche  $\Sigma$  im Raum zwischen Spitze und Probe berechnen läßt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} \left( \Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^* \right) d\vec{S}. \quad (2.28)$$

Das Tunnelmatrixelement wird also einzig durch die Wellenfunktionen der Spitze und Probe beschrieben. Die Berechnung dieser Wellenfunktionen ist für reale Systeme nicht trivial, da die atomare Struktur der Spitze nicht bekannt ist. Deswegen wurden Modellannahmen über die Spitzenstruktur gemacht. Eines der ersten Modelle ist das von TERSOFF UND HAMANN. Diese ersetzen die Spitze durch ein einziges Spitzenatom und nahmen für die Wellenfunktion der Spitze ein s-Orbital mit dem Mittelpunkt am Ort  $\vec{R}$  an. Damit erhält das Tunnelmatrixelement die Form:

$$M_{\mu\nu}(\vec{R}) = -\frac{2\pi\hbar^2 \text{Const.}}{\kappa m} \Psi_\mu(\vec{R}). \quad (2.29)$$

Damit ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I(\vec{R}, U) = \frac{16\pi^3 \text{Const.}^2 \hbar^3 e}{\kappa^2 m^2} \rho^T \int_0^{eU} d\epsilon \rho_{\text{lok}}^\nu(\vec{R}, E_F^\nu + \epsilon). \quad (2.30)$$

Gleichung 2.30 ist Grundlage zur Berechnung des Tunnelstromes und kann zur Interpretation von RTM-Bildern herangezogen werden. Ein Absolutwert des Tunnelstromes kann jedoch nicht angegeben werden, da die Konstante in Glg. 2.29 und Glg. 2.30 Informationen über das Spitzennorbital enthält, die nicht bekannt sind. Für kleine Tunnelspannungen ( $eU \ll \Phi$ ) ist aus der Gleichung ersichtlich, daß durch Abrastern der Oberfläche unter Konstanthaltung des Tunnelstromes die Flächen konstanter lokaler Zustandsdichte an der Fermienergie abgefahren werden.

Für die differentielle Leitfähigkeit ergibt sich aus der Glg. 2.30:

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho^\nu \left( \vec{R}, E_F^\nu + eU \right) . \quad (2.31)$$

Aus 2.31 wird ersichtlich, daß durch das Ändern der Tunnelspannung  $U$  aus der differentiellen Leitfähigkeit direkt auf die lokale Zustandsdichte der Oberfläche am Ort  $\vec{R}$  geschlossen werden kann. Dieser Fakt wird in der Rastertunnelspektroskopie ausgenutzt.

Wesentliche Eigenschaften werden von diesem Modell gut beschrieben, dennoch weist es Mängel auf. Es ist hervorzuheben, daß bei der Berechnung von Korrugationsamplituden (Differenz zwischen maximalen und minimalen Werten der z-Koordinate) für dichtgepackte Metalloberflächen Werte erhalten werden, die um eine Größenordnung zu gering sind [Blu99b]. Einen Lösungsweg zeigten TSUKADA UND SHIMA auf, indem sie eine verbesserte Näherung für den Einfluß der Spitze annahmen [Tsu87].

Eine weitere Verbesserung brachte eine Verallgemeinerung des Modells von TERSOFF UND HAMAN auf allgemeine Spitzennorbitale durch CHEN [Che88]. Reale Tunnel spitzen bestehen meist aus Wolfram oder anderen Übergangsmetallen. Für solche Metalle ist die Annahme eines s-Orbitals zur Berechnung des Tunnelmatrixelementes keine gute Näherung. CHEN ersetzte die das s-Orbital beschreibende Wellenfunktion durch allgemeine Wellenfunktionen für s-, p- und d-Orbitale. Wird beispielsweise das Tunnelmatrixelement aus Wellenfunktionen für das  $p_z$ -Orbital gebildet, dann ist dieses proportional zur räumlichen Ableitung der Wellenfunktion der Probe am Ort der Tunnelspitze. Verallgemeinert auf höhere Spitzennorbitale ergibt dies die Ableitungsregel von CHEN [Che90].

Die Erhöhung der Korrugationsamplitude ließ sich anhand von Modelloberflächen mit diesem Modell erklären. Bedingt durch die Form der  $p_z$ - bzw.  $d_{z^2}$ -Orbitale reichen diese näher an die Oberfläche heran und messen dadurch die lokale Zustandsdichte in geringerem Abstand zur Probe aus. Da diese exponentiell ins Vakuum abfällt, kommt es zur starken Erhöhung der Amplitude.

Ebenso kann der Effekt der Antikorregation (die maximale lokale Zustandsdichte wird dann gemessen, wenn die Spitze zwischen den Atomen steht) durch das Zusammenwirken von  $p_x$ - und  $p_y$ -Spitzennorbitalen erklärt werden.



# 3 Experimenteller Aufbau

## 3.1 Meßapparatur

Alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden mittels eines Tief-temperatur-Rastertunnelmikroskopes durchgeführt. Die Voruntersuchungen zum Wachstum dünner Oxidschichten auf Ru(0001) sowie erste Wachstumsexperimente von Cu auf Ru(0001) wurden dabei mit der älteren Version des Tunnelmikroskopes durchgeführt, das von WENGELNIK und BADT entwickelt wurde (detaillierte Beschreibungen sind in [Wen93; Bad94] zu finden).

Im Rahmen der vorgenommenen Untersuchungen erfolgten größere Veränderungen an der Meßapparatur. Dies betraf vor allem das Tunnelmikroskop selbst sowie den kühlbaren Probenhalter am Transfersystem.

### 3.1.1 Rastertunnelmikroskop

Nachdem in Kap. 2.4 die physikalischen Grundlagen für die Rastertunnelmikroskopie dargestellt wurden, folgt nun eine Beschreibung des Aufbaus des Rastertunnelmikroskopes.

Kernstück des Tunnelmikroskopes ist das Rastersystem, das die Tunnelspitze in einem bestimmten Abstand zur Probe hält und gleichzeitig eine Bewegung der Spitze parallel zur Probenoberfläche realisiert. Das Rastersystem ist auf einem Träger montiert, der eine Grobannäherung der Spitze an die Probe ermöglicht. Die Bewegung dieses Trägersystems basiert auf einem Trägheitsantrieb, weshalb dieses Trägersystem auch als „Laus“ bezeichnet wird. Der mechanische Aufbau des verwendeten Rastertunnelmikroskopes wird in Abb. 3.1 kurz schematisch dargestellt und soll im folgenden Abschnitt genauer beschrieben werden.

Die ursprüngliche „Laus“ bestand aus einem hohlen Kupferhalbzylinder, in dem das Rastersystem eingebaut war. Dieses System bestand aus drei orthogonal aufeinanderstehenden Piezokeramikstäben, die die Auslenkung der Tunnelspitze in die x-, y- und z-Richtung ermöglichen. An der Unterseite der Laus waren weiterhin drei Scherpiezos befestigt, durch die sich die Laus über eine Glasplatte bewegen konnte. Damit wurde die Grobannäherung der Tunnelspitze an die Probe realisiert.

Die Laus und die Glasplatte befanden sich wiederum in einem offenen Kupferkäfig, der über Federn und Vitonschnüre mit dem Kryostaten verbunden war. An der Vorderseite des Kupferkäfiges wurde die Probe über einen Klemmmechanismus festgehalten. Der thermische Kontakt des Käfiges mit dem Kryostaten wurde über eine Kupferlitze hergestellt.

Im Verlauf der durchgeführten Untersuchungen war eine Zunahme von Drifteffekten des Rastersystems zu verzeichnen, d.h. nach der Aufnahme eines Bildes gelangte die Tunnel-

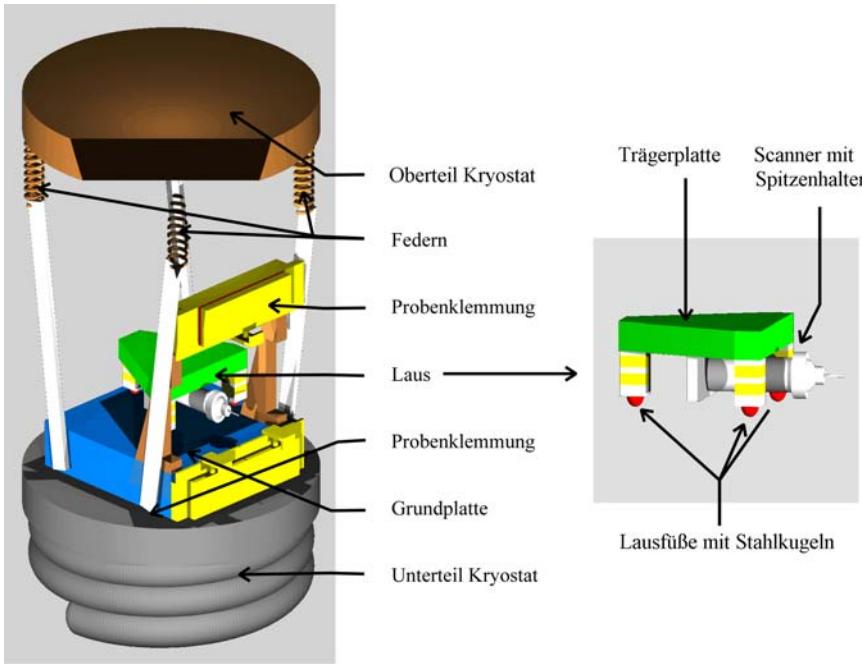


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopes.

spitze nicht wieder an ihre Ausgangsposition zurück. Dieser Effekt wurde so stark, daß die Drift bis auf 100 nm anstieg. Damit war kein konstanter Abbildungsmaßstab während der Aufnahme eines Bildes gegeben. Ebenso zeigte die Laus bei tiefen Temperaturen Probleme bei der Spitzenannäherung. Die Ursachen für diese Effekte liegen in Alterungserscheinungen der Piezokeramiken begründet. Im Lichtmikroskop zeigte die Silberbeschichtung der Piezokeramiken Risse. Dies ist auf die starken thermischen Belastungen durch die tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Aus diesen Gründen wurde ein vollständig neues Rastersystem konstruiert und aufgebaut. Um einen einfachen mechanischen Aufbau der Laus zu gewährleisten, wurde als Rastersystem für die neue Laus ein Röhrchenscanner gewählt. Der Röhrchenscanner besteht aus dem piezokeramischen Material Pz27 und wurde von der Firma FERROPERM (Dänemark) hergestellt. Der Scanner ist beidseitig mit Silber bedampft und entlang seiner Achse in vier 90°-Sektoren unterteilt.

Das eine Ende des Scanners wurde in einen Macorklotz eingeklebt, der wiederum an der Trägerplatte der Laus befestigt ist. Am anderen Ende befindet sich eine Stahlplatte zur Aufnahme des Spitzenhalters. An der Trägerplatte der Laus sind drei Füße befestigt, die jeweils aus 2 Scherpiezoplatten bestehen und an deren Füßen Stahlkugeln befestigt sind. Das Piezo-Material ist ebenfalls Pz27 der Firma FERROPERM.

Um die mechanischen Eigenresonanzen der Laus nach hohen Frequenzen zu verschieben, wurde diese sehr leicht gebaut. Deshalb besteht die Trägerplatte aus einer 5mm dicken, dreieckigen Titanplatte. Auf der anderen Seite steht die Forderung nach großen Auflagekräften

der Laus auf die Grundplatte (gehärteter Stahl), damit zum einen die Standsicherheit und zum anderen die Funktion des Trägheitsantriebes gewährleistet sind. Deshalb ist unter der Trägerplatte ein Magnet angebracht, der die Laus auf die Grundplatte zieht. Eingehende Tests haben die zuverlässige Funktion der Laus in allen Temperaturbereichen bewiesen.

Das Tunnelmikroskop wurde um einen Spitzenwechselmechanismus erweitert. Zu diesem Zweck wurde ein abnehmbarer Spitzenhalter konstruiert, auf dessen einer Seite die Spitz eingeklemmt wird. Auf der anderen Seite befindet sich ein Magnet, der den gesamten Halter auf die Stahlplatte am Ende des Scannerröhrchens zieht. Mittels eines speziellen Probenhalters kann der Spitzenhalter vom Scanner gelöst werden und über das Probentransfersystem aus der Kammer geschleust werden. Damit ist es möglich, innerhalb einer Stunde die Tunnelspitze zu erneuern. Eine Beeinträchtigung bei der Aufnahme von RTM-Abbildungen durch den Spitzenhalter wurde nicht festgestellt.

Laus, Grundplatte und Probenaufnahmen befinden sich in einem Kupferkäfig, der über ein schwingungsdämpfendes System, bestehend aus Federn und Vitonschnüren, im Kryostaten aufgehängt ist. Um die thermische Kopplung mit dem Kryostaten zu gewährleisten, ist der Kupferkäfig durch vier Kupferlitzen mit dem Kryostatboden verbunden. Durch diese vier Litzen werden jedoch auch Erschütterungen aus dem Kryostaten übertragen, die durch das schwingungsdämpfende System nicht beseitigt werden. Auch zusätzliche Komponenten im Kryostaten, wie der Arretierungsmechanismus für den Kupferkäfig, wirkten sich nachteilig auf die Schwingungsdämpfung aus.

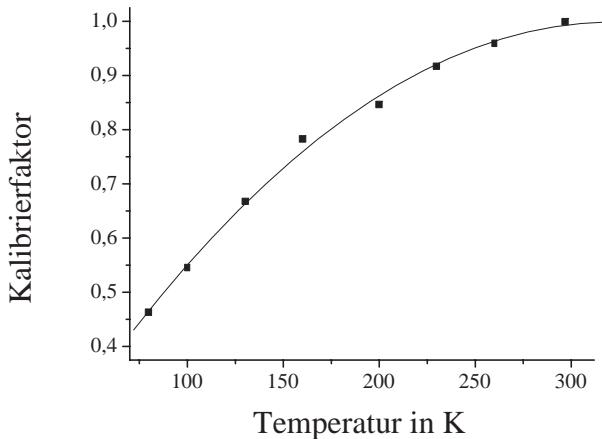
An die Führungsschienen zur Probenaufnahme wurde ein Thermoelement montiert, um Informationen über die Temperatur der Probe zu gewinnen. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem Sollwert des Kryostaten ergab eine um 10...20 K höhere Temperatur als die Kryostattemperatur. Diese Abweichung resultiert aus der nicht vollständigen thermischen Ankopplung der Probenaufnahme an den Kryostaten. Dadurch reicht die durch Wärmeleitung und Strahlung zugeführte Wärme aus, diese Temperaturerhöhung zu bewirken.

Sämtliche elektrischen Zuleitungen sind über abgeschirmtes Kabel ausgeführt, um das Einkoppeln von elektrischen Störsignalen zu verhindern. Um gleichzeitig auch den Eintrag von Wärme zur Laus zu minimieren, wurden teflonisierte Stahldrähte für den TiefenTemperaturbereich verwendet. Diese Drähte werden durch die Teflonisolation bei tiefen Temperaturen jedoch sehr steif. Das wirkt sich negativ auf die Bewegung der Laus und die Schwingungsdämpfung aus, so daß nur zur Messung des Tunnelstromes diese Drähte verwendet wurden. Die elektrische Entkopplung ist ausreichend, die Zuführung von Wärmeenergie liegt unter der Nachweisgrenze.

### 3.1.2 Temperaturabhängigkeit des Rastersystems

Die Ausdehnung eines Piezoelementes hängt linear von der Größe  $E$  des angelegten elektrischen Feldes und der Länge  $L$  des Piezoelementes wie folgt ab:  $\Delta L = d_{ij} \cdot L \cdot E$ . Dabei ist neben der Länge  $L$  die piezoelektrische Konstante  $d_{ij}$  stark temperaturabhängig. Die Folge ist eine Abnahme der Ausdehnung der Piezos mit Abnahme der Temperatur.

In den Datenblättern der Piezoelemente ist der Wert der piezoelektrischen Konstante angegeben, eine Darstellung ihrer Temperaturabhängigkeit fehlt jedoch oft oder liegt nur in



**Abb. 3.2:** Kalibrierfaktoren für die laterale Ausdehnung von Strukturen in RTM-Bildern.

kleinen Temperaturbereichen vor. Allgemein wird eine Abnahme der Ausdehnungsfähigkeit mit 0,2% pro Kelvin angegeben [Pin90; Fer96].

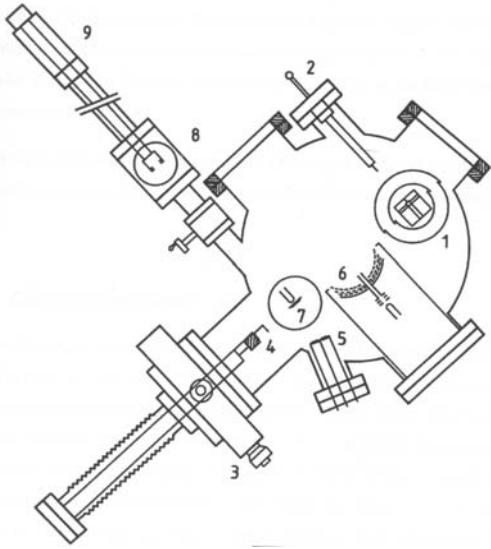
Für aussagekräftige Analysen von Inselgrößen und Inseldichten ist die Kenntnis der Größe des im Rastertunnelmikroskop untersuchten Bereiches unumgänglich. Deshalb wurden Kalibrierfaktoren für die laterale Ausdehnung der im RTM abgerasterten Bereiche bestimmt. Die Ermittlung der Kalibrierfaktoren erfolgte durch die Vermessung von O(2x2)/Ru(0001)-Struktur bei verschiedenen Temperaturen.

Wie die Abb. 3.2 zeigt, wird die Tunnelspitze bei tieferen Temperaturen immer weniger über die Probe bewegt. Diese Abnahme des Rasterbereiches erfolgt jedoch nicht linear. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß alle Temperaturabhängigkeiten in den Kalibrierfaktor einfließen. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Maßstabskorrekturen beziehen sich alle auf die oben angegebenen Werte der Kalibrierfaktoren.

### 3.1.3 Kühlbarer Probenhalter

Das ursprüngliche Omniax-Probentransfersystem bestand aus einem einfachen Greifarm, der bei Bedarf auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlt werden konnte. Mit diesem Greifarm konnte die Probe aus dem Tunnelmikroskop in den Präparationsbereich der Apparatur gebracht werden. Um die Proben bei beliebigen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 80 K präparieren zu können, wurde der bestehende Greifarm durch eine massive Probenaufnahme aus Kupfer ersetzt. Diese Probenaufnahme besitzt gleichzeitig eine Heizung und ein Thermoelement. In Verbindung mit einer elektronischen Temperaturregelung konnten Temperaturen zwischen RT und 80 K eingestellt werden.

Durch die Probenklemmung mittels federnd angebrachter Tantalbleche wurde auch ein besserer thermischer Kontakt der Probe mit dem Transfersystem erreicht. Da die Probe somit schneller auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte, ließen sich die Präparationszeiten verkürzen.



**Abb. 3.3:** Experimenteller Aufbau der Vakuumapparatur.

(1) Verdampfer-Kryostat mit Tunneleinheit, (2) Wobble-Stick, (3) Manipulator für Probentransfer, (4) kühlaber Probenhalter, (5) Cu-Verdampfer, (6) LEED-System, (7) Probenhalter für Probenträger, (8) Probenschleuse, (9) Dreh-Schiebedurchführung für Probentransfer (nach [Bad94]).

### 3.1.4 UHV-System

Alle Präparationen und Messungen dieser Arbeit wurden unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Dabei lag der Basisdruck stets unterhalb  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Bei tiefen Temperaturen wurden im Verlauf der Messungen Basisdrücke in der Nähe von  $1 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht. Dabei machte sich bemerkbar, daß die gekühlten Baugruppen, wie der Kryostat und Probentransferarm, als Kühlfallen wirken. Messungen von mehreren Stunden zeigten jedoch keinerlei Verunreinigungen der Probenoberfläche durch Adsorption von Atomen oder Molekülen aus dem Restgas.

Am grundlegenden Aufbau der Apparatur wurden keine Veränderungen vorgenommen. Dieser ist in Abb. 3.3 dargestellt. Das Kernstück besteht aus dem UHV-System PU450 der Firma LEYBOLD-HERAEUS. Ausgestattet mit der Ionenzerstäuberpumpe IZ500 und einer Titansublimationspumpe konnte das erforderliche Vakuum aufrechterhalten werden. Zur Erzeugung des Vakuums diente zusätzlich ein Pumpsystem, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe TPU330 der Firma PFEIFFER und einer Vorpumpe Duo16 der Firma BALZERS.

An der Kammer befindet sich eine Probenschleuse (8), die über eine zweite Turbomolekularpumpe vom Typ TPU062 und der Vorpumpe evakuiert wird. Diese zweite Turbomolekularpumpe pumpt ebenfalls das Gaseinlaßsystem ab.

Das Gaseinlaßsystem besteht aus zwei Anschlüssen für die verwendeten Reinstgase. Diese waren zum einen Argon 5.0 (Fa. Alphagaz) zum Sputtern der Probe und zum anderen Sauerstoff 4.8 (Fa. Linde) zur Erzeugung der sauerstoffbedeckten Oberflächen. Beide Anschlüsse sind über ein Feindosierventil mit der Kammer verbunden. Über eine weitere Leitung ist der Gaseinlaß an das Pumpensystem angeschlossen. Hier wurde ein Leitungsdurchmesser von 1 cm gewählt, um am Ende der Leitung gute Enddrücke zu erreichen.

Der Probentransfer erfolgt über zwei Transfersysteme. Ein Transfersystem (9) diente dabei zum Transport der Probe aus der Probenschleuse zum Probenträgersystem (7).

Vom Probenpräparationssystem ausgehend wird die Probe mittels des Omniax-Transfersystems (3) zum Tunnelmikroskop transportiert. An diesem Transfersystem befindet sich der oben beschriebene kühlbare Probenhalter (4).

Das Tunnelmikroskop befindet sich in einem Konti-Kryostaten (1) der Firma CRYOVAC. Dieser Durchflußkryostat erlaubt die Verwendung von flüssigem Helium als Kühlmittel, wobei hier die tiefsten erreichbaren Temperaturen mit 10 K angegeben werden. In dieser Arbeit erfolgte ausschließlich die Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel. Die tiefsten erreichbaren Temperaturen betrugen hier 77 K. Allerdings waren bei diesen Temperaturen im Kryostaten Dampfstöße bemerkbar, die eine störungsfreie Arbeit mit dem Tunnelmikroskop verhinderten. Oberhalb von 80 K waren diese Störungen jedoch verschwunden. Mittels des zum Kryostaten gehörenden Temperaturregelungs- und Temperaturmeßgerätes TIC 303-M sind beliebige Temperaturen unterhalb von 300 K einstellbar.

In der Kammer befindet sich ebenfalls das Probenpräparationssystem (7). Das Kernstück ist ein Heizungshalter, der durch seinen speziellen Aufbau eine Direktstromheizung oder aber eine Elektronenstoßheizung der Probe erlaubt. Dieser aus Molybdän und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik bestehende Heizungshalter ist für Temperaturen bis über 1500 °C geeignet, die mit der Elektronenstoßheizung (max. Spannung 2 kV, max. Heizungstrom 200 mA) erreicht werden können.

Weiterhin gehört zum Probenpräparationssystem eine Sputter-Kanone (über dem Cu-Verdampfer-Ofen (5) angeordnet), mit der die im Heizungshalter befindlichen Proben gereinigt werden können.

Zugehörig zum Präparationssystem ist ein Cu-Verdampfer-Ofen (5). Dieser Ofen wurde ursprünglich von HAAK [Ove98] konstruiert und nachfolgend mit einem verbesserten Shuttersystem versehen. In diesem wassergekühlten Ofen wurde durch eine Heizwendel ein Keramiktiegel erwärmt, der das zu verdampfende Kupfer enthielt. Auf Grund seiner Konstruktion konnte der Ofen ständig in der Nähe der Verdampfungstemperatur von Cu betrieben werden. Erst kurz vor dem Aufdampfprozeß wurde er auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dadurch wurden schnell stabile Betriebsbedingungen und eine gute Reproduzierbarkeit der verdampften Kupfermenge erreicht.

Als nachteilig am Präparationssystem erwies sich, daß sich dieses zusammen mit dem Kryostaten in der gleichen Kammer befand. Vor allem wenn der Kryostat in Betrieb war, lagerten sich dort Moleküle aus dem Sputtergas bzw. aus der Sauerstoffatmosphäre ab. Besonders negativ wirkte sich dies auf die Eigenschaften der Tunnelspitze aus. Dadurch war es bei tiefen Temperaturen schwierig, eine gute Auflösung des Tunnelmikroskopes zu erhalten.

Zusätzlich zum Tunnelmikroskop befanden sich in der Kammer noch ein Varian LEED-System (6) zur Analyse der Probenoberfläche sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse des Restgases bzw. der eingelassenen Gase.

#### 3.1.5 Datenerfassung und -auswertung

Als Meßelektronik kamen zwei verschiedene Systeme zum Einsatz. Ein System bestand aus einer Meßelektronik der Firma OMICRON, die in Verbindung mit dem Programm „stmpgr“

von TOSCH [Tos89] zur Bilderfassung genutzt wurde. Das andere System war das STM-Meßsystem „scala“, ebenfalls von der Firma OMICRON. Dieses System stellte neben der Software zur Bilderfassung auch Programme zur Bildverarbeitung und -auswertung zur Verfügung. Durch spezielle Erweiterungen der Elektronik konnten hier größere Bereiche der Oberfläche untersucht werden bzw. stärkere Driftbewegungen (vor allem senkrecht zur Oberfläche) ausgeglichen werden.

Zur weiteren Auswertung bzw. optimalen Bilddarstellung wurden selbsterstellte Programme verwendet. Diese beinhalteten neben den Grundalgorithmen zum Entbiegen der Oberfläche verschiedene Filter zur optimalen Darstellung der Bilder. Am häufigsten wurden Filter zur richtungsabhängigen Differentiation (optimaler Kontrast) sowie richtungsabhängige Tiefpassfilter verwendet. Weitere Algorithmen dienten zur Berechnung von Histogrammen zur Bestimmung von Inselgrößen und -dichten sowie zum Ausmessen von Strukturen auf der Oberfläche.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden im Konstant-Strom-Modus durchgeführt. Für die Tunnelspannung wird ein fester Wert gewählt. Die Regelelektronik ändert den Abstand der Spitze zur Probe durch Änderung der Spannung am Röhrchenscanner derart, daß der Wert des Tunnelstromes während des Rastern der Spitze über die Probe auf einen vorgegebenen Wert gehalten wird. Die Größe der Regelspannung wird von der Elektronik erfaßt und in Graustufen umgerechnet. Die Darstellung dieser Graustufen in Abhängigkeit der Rasterkoordinaten ergibt ein Topografieabbild der Oberfläche, wobei „erhöhte“ Gebiete heller abgebildet werden als „tieferliegende“.

Ein weiterer Meßmodus ist der Konstant-Höhe-Modus. Bei diesem Meßmodus wird die Spitze in einem konstanten Abstand über die Oberfläche geführt und die Größe des Tunnelstromes erfaßt. Dieser Modus ist für gestufte Oberflächen weniger geeignet und wurde in den vorliegenden Untersuchungen nicht verwendet.

### 3.1.6 Beeinträchtigungen des Meßprozesses sowie Fehlerquellen

Um mit einem Tunnelmikroskop atomare Auflösung zu erreichen, muß das Mikroskop eine laterale Auflösung von etwa 1 Å und eine Auflösung senkrecht zur Oberfläche von etwa 0,1 Å besitzen. Das ist erreichbar, wenn das Mikroskop eine große mechanische Stabilität aufweist und gegen äußere Schwingungen isoliert ist [Sch92].

Die Schwingungsisolation beginnt an der Aufhängung des Tunnelmikroskopes im Kryostaten. Hier wurden, wie üblich, durch Vitonschnüre gedämpfte Federn verwendet. Bei dieser Art der Aufhängung traten auch bei tiefen Temperaturen durch Verhärtung der Vitonschnüre keine Probleme auf.

Eine weitere Schwingungsdämpfung erfolgte dadurch, daß das gesamte UHV-System auf mit Druckluft betriebenen Schwingungsdämpfern (Firma NEWPORT, Typ XL-A) gelagert wurde. Untersuchungen mit Schwingungssensoren zeigten, daß dadurch die ganze Apparatur gegen Gebäudeschwingungen ausreichend isoliert war. Probleme verursachte jedoch Raumschall, da darauf die Schwingungsdämpfer bauartbedingt nicht reagieren können.

Dennoch war atomare Auflösung auf Metalloberflächen nur selten zu erreichen. Dies lag hauptsächlich an dem gedrängten Aufbau im Kryostaten. Neben nicht ausreichender

Federlänge macht sich vor allem die thermische Ankopplung des Tunnelmikroskopes an den Kryostaten negativ bemerkbar. So verbesserte sich die Auflösung nach Entfernen der Cu-Litzen zwischen RTM und Kryostatboden. Hier liegt ein großes Potential für weitere Entwicklungen.

Eine weitere Problemquelle stellte die Probenbefestigung dar. Die Probe wird durch vier Klammern aus Tantal auf eine Tantalplatte gedrückt. Durch die wechselnden Temperaturen lockert sich die Probe. Dies führt ebenfalls zu einer erhöhten Schwingungsneigung im RTM, da die Regelelektronik ständig versucht, diese Probenbewegungen auszugleichen.

Störende Einflüsse entstehen auch durch thermische Drift. Diese zerstören zwar nicht die atomare Auflösung, führen aber zu Verzerrungen in der Abbildung der Oberfläche bzw. zur Änderung des Abstandes zwischen Probe und Tunnelspitze. Änderungen der Temperatur von nur 1 K bewirken eine Drift von einigen Nanometern. Dabei kann eine geringe konstante Drift, wie sie zum Beispiel durch Temperaturdifferenzen zwischen Probe und RTM verursacht wird, durch die Tunnelelektronik bzw. durch die nachfolgende Bildverarbeitung beseitigt werden. Schwieriger ist dies bei Temperaturschwankungen, die durch das Temperaturregelsystem verursacht werden. Unter ungünstiger Kombination von Temperaturbereich und Stickstoffdurchfluß durch den Kryostaten neigt der PID-Temperaturregler zu Regelschwingungen, die nur durch Änderung der Regelparameter beseitigt werden können. Diese Temperaturschwankungen verursachen eine wellige Oberflächenabbildung und auch laterale Verschiebungen, die sich nur schwer nachträglich beseitigen lassen.

Weiteren Einfluß, insbesondere auf die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse, hat das Steuer- und Regelsystem der Tunnelelektronik. AGUILAR ET AL. und ANGUITA ET AL. haben sich ausführlich mit diesem Problem in ihren Arbeiten beschäftigt [Agu99; Ang98]. Sie zeigten, daß das Höhenprofil der Abbildung einer rauen Oberfläche empfindlich vom Verhältnis zwischen Rastergeschwindigkeit der Spalte und der Zeitkonstante des Regelsystems der Tunnelelektronik abhängt. Zu schnelles Abrastern bzw. zu große Zeitkonstanten „verschmieren“ das Höhenprofil, im Extremfall sind keine Strukturen mehr zu erkennen. Dieser Prozeß verursacht ebenfalls eine Verbreiterung der Inselränder, dies wird bei der Bestimmung der Fläche von Inseln als Fehler bemerkbar. Die Rastergeschwindigkeit kann aber auch nicht beliebig verlangsamt werden. Die bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur auftretenden Driftbewegungen der Probe beeinflussen ebenfalls die Ergebnisse der Größenbestimmung der Inseln. Im ungünstigsten Fall wird von Rasterzeile zu Rasterzeile immer wieder die gleiche Stelle der Probe vermessen, weil sich die Probe unter der Tunnelspitze mit der Rastergeschwindigkeit, nur entgegen der Rasterrichtung, bewegt hat. Ein günstiger Kompromiß ist immer dann zu finden, wenn bekannte atomare Strukturen und Inselränder sowie Stufenkanten gleichzeitig abgebildet werden. Hier kann aus der Verzerrung der atomaren Strukturen die Untergrenze und aus der Abbildung der Inselränder und Stufenkante auf die Obergrenze der Rastergeschwindigkeit (bzw. optimale Reglereinstellung) geschlossen werden.

Als Tunnelspitzen kamen Wolframspitzen zum Einsatz. Diese wurden aus einem 0,3 mm dicken W-Draht durch elektrochemisches Ätzen in einer NaOH-Lösung hergestellt. Vor dem Einsatz im RTM wurden die Spitzen mit destilliertem Wasser gespült und einer Qualitätskontrolle im Lichtmikroskop unterzogen. Es erwies sich als vorteilhaft für den Ätzprozeß,

wenn der verwendete W-Draht vorher mehrmals durch ein mit Äthanol getränktes Tuch gezogen wurde. Dadurch wurden Verunreinigungen von der Drahtoberfläche entfernt und ein gleichmäßigeres Benetzen der Drahtoberfläche mit der NaOH-Lösung erreicht.

Pt/Ir-Tunnel spitzen wurden weniger durch Restgase in der Kammer beeinflußt (speziell während der Probenpräparation), es wurden aber nie so gute Ergebnisse in der Auflösung von Oberflächenstrukturen erreicht. Diese Spitzen wurden in einem zweistufigen Ätzprozeß hergestellt [Sor99]. Im ersten Prozeßschritt wurde dabei die Spitze erzeugt, im zweiten erfolgte eine „Schärfung“ der Spitze. Problematisch ist hier die Abschätzung des Zeitpunktes, an dem die Spitze am schärfsten ist. Wurde dieser Punkt überschritten, dann erwies sich die Spitze als völlig unbrauchbar. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine Pt/Ir-Spitzen hergestellt werden, die bessere Abbildungseigenschaften als die verwendeten Wolfram spitzen hatten.

## 3.2 Probenpräparation

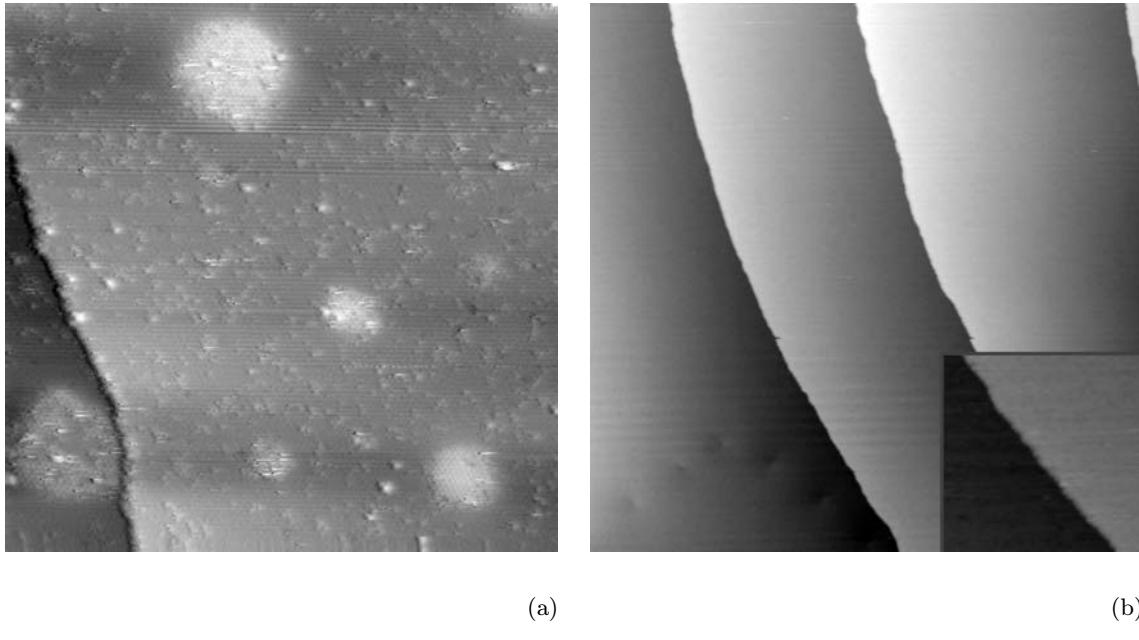
Als Proben standen drei verschiedene Ru-Einkristalle aus verschiedenen Quellen zur Verfügung. Von diesen Kristallen wurde der mit der geringsten Fehlorientierung verwendet. Aus einem mittleren Stufenabstand von über 500 Å kann auf eine Fehlorientierung von besser als 0,5° geschlossen werden. Alle Kristalle waren bereits fertig poliert und bedurften keiner weiteren Behandlung.

Die Kristalle wurden auf Tantal-Probenträger befestigt. Kleine Klammern aus Tantal drücken auf den Rand der Probe und geben dieser einen festen Halt ohne große Kräfte auf den Kristall wirken zu lassen.

Vor dem Einschleusen des Kristalles in das UHV-System wurde dieser mit Methanol-SELECTIPUR gespült. Wichtig war dabei, daß das Reinigungsmittel schnell von der Oberfläche geblasen wurde, um zu verhindern, daß Rückstände auf der Oberfläche verbleiben.

Die Präparation von Ru-Oberflächen wurde vielfach beschrieben [Kal92; Mei96]. Die Erstpräparation der Probe nach dem Einschleusen in die Kammer bestand aus einem Sputterprozeß, an den sich ein Temperprozeß anschloß. Typische Präparationsbedingungen waren für das Sputtern mit 1000 eV - Ar<sup>+</sup>-Ionen bei Raumtemperatur: Ionenstrom 5...8 μA bei einem Ar-Partialdruck von etwa 1x10<sup>-5</sup> mbar, gesputtert wurde 30 Minuten. Im anschließenden Temperprozeß wurde die Probe für etwa 10 Minuten auf einer Temperatur von 1200 K gehalten. Dieser Zyklus mußte im allgemeinen mehrfach wiederholt werden, um eine saubere Kristalloberfläche zu erreichen. Beim Sputtern werden durch die auf die Substratoberfläche auftreffenden Ar-Ionen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie ein oder mehrere Atome von der Oberfläche „abgestäubt“ [Hen91]. In Folge wird dadurch die Substratoberfläche abgetragen. Dies erfolgt ungleichmäßig, Versetzungen und Verunreinigungen können diesen Prozeß beeinflussen. Die Oberfläche wird dadurch rauher. Parallel dazu können Ar-Ionen in die Substratoberfläche eingelagert werden, es entstehen „Sputterblasen“ in der Substratoberfläche. Diese Defekte der Oberfläche werden durch nachfolgendes Temperiern wieder ausgeheilt.

Zeigte die Oberfläche im RTM dennoch Verunreinigungen in Form von hellen Punkten



**Abb. 3.4:** Ru(0001)-Oberflächen: (a) Oberfläche mit Sputterblasen und anderen Verunreinigungen ( $210 \times 210 \text{ \AA}^2$ ,  $-0,16 \text{ V}$ ,  $0,6 \text{ nA}$ ), (b) saubere Oberfläche ( $3500 \times 3500 \text{ \AA}^2$ ,  $-0,18 \text{ V}$ ,  $10,7 \text{ nA}$ ). Der Bildausschnitt besitzt eine Größe von  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ .

auf der Oberfläche, so war ein weiterer Präparationsschritt erforderlich. Die Verunreinigungen wurden hauptsächlich auf Kohlenstoff zurückgeführt. Dieser kann durch Glühen der Probe in Sauerstoffatmosphäre (Temperatur  $800 \text{ K}$ ,  $\text{O}_2$ -Partialdruck  $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ) zu  $\text{CO}$  oxidiert werden. Gleiches trifft für andere Verunreinigungen wie Schwefel und Phosphor zu. In einem nachfolgenden „Flash“-Prozeß werden diese Oxide aber auch die aufgebrachten Kupferschichten und der Sauerstoff von der Oberfläche desorbiert. Dieser „Flash“-Prozeß ist der schnellste Präparationsschritt. Dazu wird die Probe für 30 Sekunden auf eine Temperatur von  $1550 \text{ K}$  mittels Elektronenstoß-Heizung erhitzt. Bei dieser Temperatur desorbiert der chemisorbierte Sauerstoff. Die Mehrzahl anderer Oxide ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  etc.) bilden weniger stabile Bindungen zum Substrat und desorbieren bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Das Kupfer selbst desorbiert bei etwa  $1200 \text{ K}$ .

Nachteilig erwies sich beim Glühen der Probe in Sauerstoffatmosphäre, daß ein Teil des Sauerstoffes in das Kristallgitter eingebaut wurde und beim Erhitzen der Probe auf die Oberfläche gelangt, ohne dabei vollständig zu desorbieren. Diese Sauerstoffatome waren als unregelmäßig angeordnete dunkle Punkte in den RTM-Abbildungen zu sehen. Hier war ein erneuter Sputterzyklus erforderlich, um diese Verunreinigungen durch Abtragen einiger Oberflächenschichten zu beseitigen.

In Abb. 3.4(a) ist eine unzureichend getemperte Ru(0001)-Oberfläche zu sehen. Neben vielen Verunreinigungen fallen die Sputterblasen auf. Auf einigen ist eine hexagonale

Struktur zu erkennen, die dem Ru(0001)-Gitter zugeordnet werden kann. In Abb. 3.4(b) dagegen ist eine saubere Ru(0001)-Oberfläche dargestellt, die durch die beschriebenen Präparationsschritte hergestellt wurde.

Zur Präparation der Cu-Filme wurde die Probe im kühlbaren Probenhalter vor den Verdampferofen positioniert. Probenhalter und Probe wurden zuvor auf die gewünschte Temperatur gekühlt. In Abhängigkeit von der zu präparierenden Cu-Bedeckung wurde bis zu 2 Minuten Cu aufgedampft. Bei einer Bedampfungszeit von 120 Sekunden wird unter den gewählten Betriebsbedingungen des Verdampferofens eine integrale Cu-Bedeckung von  $(0,8 \pm 0,05)$  Monolagen (ML) erreicht. Das entspricht einem Adteilchenfluß von  $6,5 \cdot 10^{-3}$  ML/s.

Die Sauerstoffstrukturen wurden ebenfalls im kühlbaren Probenhalter präpariert. Dazu wurde in Abhängigkeit von der gewünschten Sauerstoffstruktur für eine Zeit von bis zu 3 Minuten ein  $O_2$ -Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar eingestellt. Bei diesem Druck wurde im LEED-System nach etwa 70 Sekunden eine maximale Intensität der Spots für die O(2x2)-Rekonstruktion beobachtet. Dies ist mit der Ausbildung großer Gebiete der O(2x2)/Ru(0001)-Struktur verbunden. Eine Exposition der Probe für etwa 3 Minuten in dieser Sauerstoffatmosphäre führt zur Bildung der O(2x1)-Rekonstruktion. Dies wurde im RTM überprüft, da die O(2x2)- und O(2x1)-Rekonstruktion im LEED in ihrer Position identische Spots zeigt und eine klärende Intensitätsanalyse der Überstrukturreflexe im verwendeten LEED-System nicht durchführbar war.

Auf diese Sauerstoffstrukturen wurde in einem weiteren Präparationsschritt ebenfalls Cu aufgebracht. Dazu wurde die Probe im RTM auf die Präparationstemperatur gekühlt und dann mit dem auf die gleiche Temperatur gekühlten Probenhalter vor dem Cu-Verdampferofen positioniert. Die Aufdampfbedingungen für Cu waren die gleichen wie oben beschrieben.



# 4 Das Wachstum von Kupfer auf Ruthenium(0001)

Im folgenden wird das Wachstum von Cu-Inseln auf der adsorbatfreien Ru(0001)-Oberfläche vorgestellt. Nach einem Überblick über die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zum System Cu/Ru(0001) folgt die Darstellung des Inselwachstums in Abhängigkeit vom Cu-Angebot. Dies erfolgt für zwei verschiedene Substrattemperaturen (RT und 100 K). Um die Temperaturabhängigkeit des Inselwachstums noch stärker zu verdeutlichen, wird danach das Wachstum in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Cu-Angebot von 0,15 ML bzw. detailliert für 0,6 ML dargestellt. Eine numerische Analyse und die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse schließen dieses Kapitel ab.

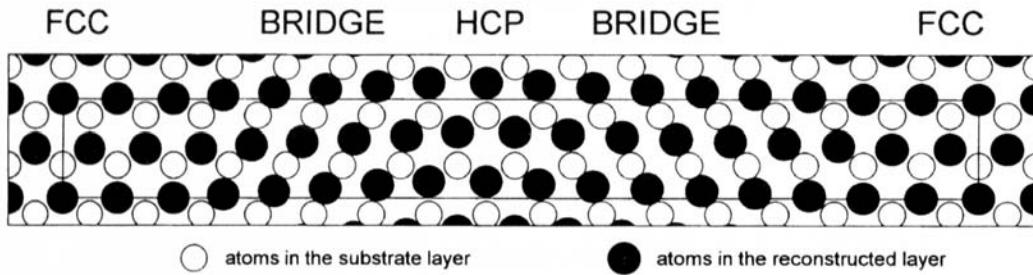
## 4.1 Überblick über das Wachstum von Kupfer auf Ruthenium(0001)

Das Wachstum von Kupferfilmen auf der Ru(0001)-Oberfläche ist für Temperaturen ab Raumtemperatur mit verschiedenen Methoden der Oberflächenphysik untersucht worden. Dies sind neben LEED, TDS und Messung der Austrittsarbeit in den letzten Jahren verstärkt die Rastertunnelmikroskopie. Dabei wurden für verschiedene Temperaturen recht unterschiedliche Beobachtungen über die Wachstumsformen gemacht.

Ruthenium gehört zu den Metallen der 8. Nebengruppe, die Kristallstruktur ist die der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp). Die Ebenen der (0001)-Richtung weisen eine Stapelfolge ABAB auf. Mit einem Abstand von 4,28 Å zwischen zwei gleichwertigen Ebenen (entspricht der Länge der c-Achse) ergibt sich die Höhe einer monoatomaren Stufe zu 2,14 Å. Der Abstand der nächsten Nachbarn innerhalb einer (0001)-Ebene beträgt 2,70 Å (Länge der a-Achse).

Kupfer ist ein Metall der 1. Nebengruppe und besitzt ein kubisch flächenzentriertes Gitter. In (111)-Richtung ergibt sich eine Stapelreihenfolge ABCABC. Der nächste Nachbarabstand der Atome in den einzelnen (111)-Ebenen ist 2,55 Å, aus dem Netzebenenabstand in <111>-Richtung ergibt sich die Höhe monoatomarer Stufen zu 2,08 Å.

Bei der Deposition von Cu auf Ru(0001) bei Raumtemperatur erfolgt das Wachstum der Cu-Filme entweder in Form von Lagenwachstum oder aber durch Bildung von Wachstumspyramiden. Dies ist stark abhängig von den Wachstumsbedingungen unter denen sich die Filme bilden. So beobachteten PÖTSCHKE UND BEHM [Poe91b] pyramidales Wachstum auf breiten Terrassen bei einem Adteilchenfluß von 2 ML/min. Im Gegensatz dazu stehen die



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung der Entstehung der uniaxialen Rekonstruktion (nach [Amm97b]). Die Atome in der rekonstruierten Schicht besetzen fcc-, hcp- und bridge-Plätze.

Ergebnisse von PARK, BAUER UND POPPA [Par87], die Lagenwachstum beobachteten. Hier waren die Terrassen jedoch schmal und auch der Adteilchenfluß deutlich kleiner.

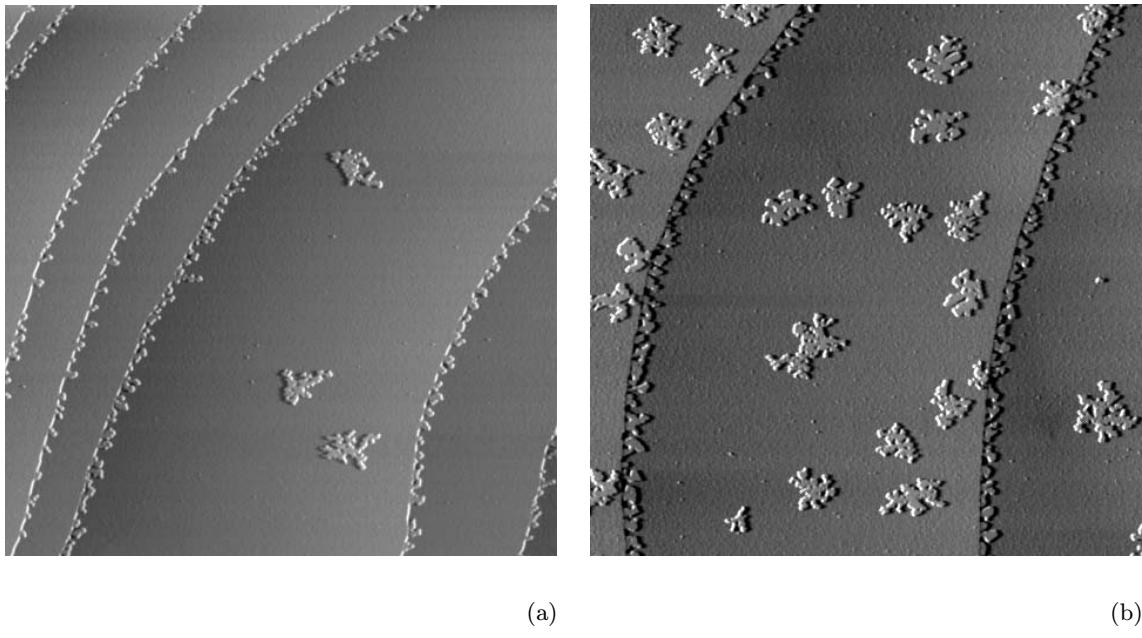
Bei einer Substrattemperatur von 540 K wurden von VICKERMAN ET AL. pyramidales Inselwachstum gefunden, wobei die Autoren auch den Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus mit einer kritischen Lage nicht ausschlossen [Vic83]. Schließlich geben diese Autoren für eine Substrattemperatur von 1080 K Lagenwachstum an.

Aus PAX- und ARPES-Untersuchungen bei Wachstumstemperaturen von 40 K schloß KALKI [Kal92], daß bei diesen Temperaturen kein epitaktisches Wachstum stattfindet. Statt dessen sollte die Cu-Schicht aus fein verteilten Keimbildungszentren in Form von zweidimensionalen Inseln bestehen.

Untersuchungen von FEIBELMAN ET AL. zeigen, daß bei einer Wachstumstemperatur von 600 K die Cu-Atome die hcp-Plätze auf der Ru(0001)-Oberfläche besetzen [Fei94]. Die erste Lage setzt also das Stapelverhalten des Substrates fort. Weitere Lagen an Cu erzeugen dann das für die fcc-Struktur von Cu typische ABC-Stapelverhalten. Schon die dritte Cu-Lage zeigt elektronische Eigenschaften, die der obersten Lage eines Cu(111)-Kristalles entsprechen.

Die Struktur der einzelnen Lagen zeigt von Lage zu Lage deutliche Unterschiede. Die erste Lage wächst pseudomorph auf und läßt im RTM außer der atomaren Korrugation keine zusätzlichen Strukturen erkennen. PÖTSCHKE UND BEHM [Poe91a] beschrieben lediglich Löcher in dieser Schicht, die von dreieckigen Strukturen umgeben sind. Die zweite Lage zeigt die Streifen einer uniaxialen Rekonstruktion. Aus RTM und LEED-Untersuchungen wurde festgestellt, daß hier über 16 fcc-Plätze der ersten Lage 17 Cu-Atome der zweiten Lage angeordnet sind. Das hat zur Folge, daß die dichtgepackten Reihen in der 2. Lage derart „verbogen“ werden, so daß ein Teil der Atome auf hcp-Plätzen der ersten Lage bzw. sogar auf Bridge-Plätzen zu liegen kommt (Abb. 4.1). Eine ausführliche Untersuchung dieser Rekonstruktion erfolgte durch C. GÜNTHER ET AL. mittels RTM [Gue95].

Die dritte Lage ist gekennzeichnet vom Auftreten von dreieckigen Strukturen, die auch als „trigons“ bezeichnet werden [Ham95]. Die dreifache Symmetrie der trigon-Struktur zeigt gleichzeitig den Übergang zu einer isotrop relaxierten Schichtstruktur an. Diese wird mit dem Wachstum der vierten Lage erreicht. Genauere Strukturanalysen wurden mittels



**Abb. 4.2:** (a) 0,03 ML Cu auf Ru(0001) bei RT ( $5500 \times 5500 \text{ \AA}^2$ , -1,20 V, 10,7 nA) und (b) 0,1 ML Cu auf Ru(0001) bei RT ( $5500 \times 5500 \text{ \AA}^2$ , -0,98 V, 10,5 nA).

HRLEED und RTM von AMMER ET AL. durchgeführt [Amm97a].

Ab der vierten Monolage Cu werden volumenartige Cu(111)-Schichten gebildet, obwohl diese noch über viele Monolagen nicht in die ungestörte Cu(111)-Struktur ergehen. So fanden MEINEL ET AL. [Mei98] für Cu-Schichten bis zu einer Dicke von einigen zehn Monolagen „honeycomb“-artige Rekonstruktionen bzw. quasihexagonale Anordnungen von dreieckigen Domänen. Diese Strukturen wurden ebenfalls schon früh von AMMER [Amm97b] mittels HRLEED beobachtet.

Die Ursache für all diese Strukturen liegt in der Fehlanpassung (Misfit) der beiden Oberflächengitter. So beträgt die Fehlanpassung der beiden Gitter in der ersten Lage 5,5 %. Diese wird langsam mit zunehmender Anzahl der Cu-Schichten abgebaut.

## 4.2 Das Inselwachstum in Abhängigkeit vom Cu-Angebot

Das Wachstum von Cu auf Ru(0001) im Submonolagenbereich wurde bereits ausführlich von GÜNTHER [Gue94] mittels RTM untersucht. Zur Einordnung der eigenen Meswerte wurden zunächst die in der Literatur angegeben Ergebnisse verifiziert.

Bei einem Cu-Angebot von 0,03 ML ist der größte Teil des Cu an der tieferliegenden Seite der Stufenkanten zu finden (Abb. 4.2(a)). Die auf der Oberfache mobilen Monomere und Dimere gelangen eher an die Stufenkanten, als mit anderen diffundierenden Adatomen zusammen zu treffen und stabile Inseln zu bilden. Das Vorhandensein einzelner

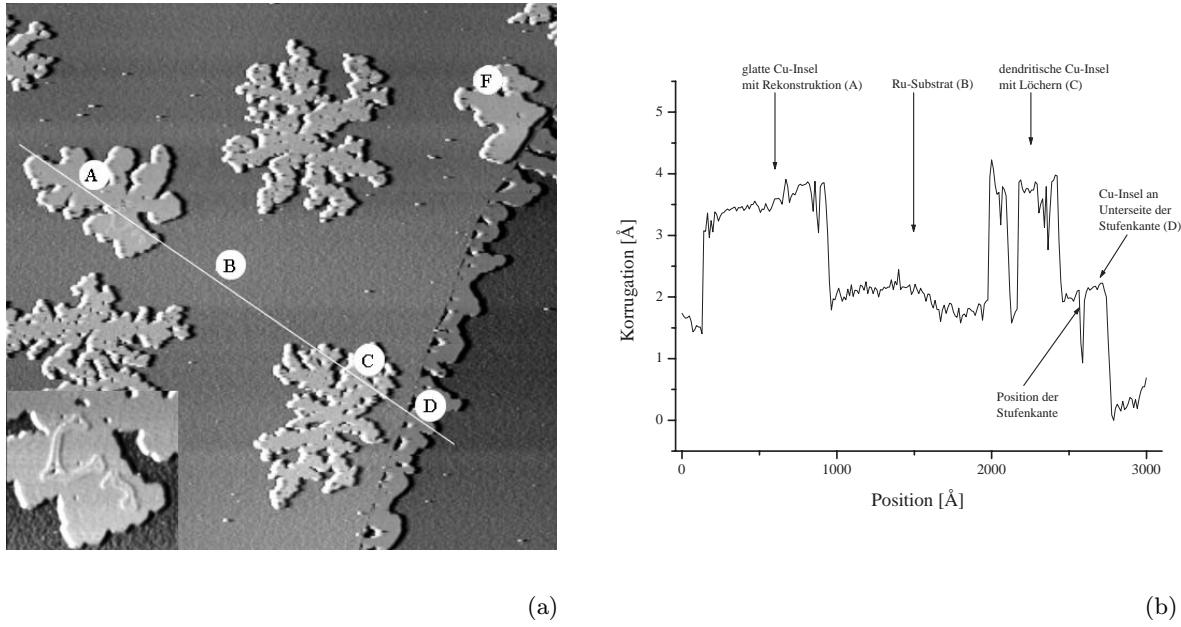


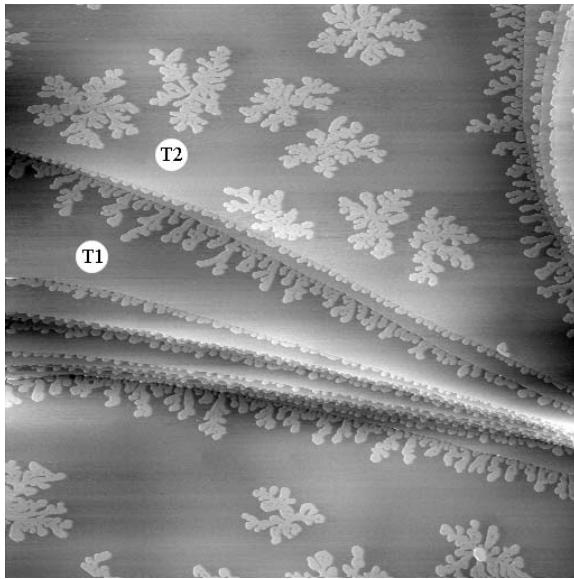
Abb. 4.3: 0,2 ML Cu auf Ru(0001) bei Raumtemperatur, (a)  $3300 \times 3300 \text{ \AA}^2$ , -1,00 V, 10,6 nA, (b) Höhenprofil.

großer Inseln auf den Terrassen zeigt jedoch auch, daß bei diesem geringen Cu-Angebot der Nucleationsprozeß bereits nahezu abgeschlossen ist und die Inseln durch Anlagerung von Adatomen wachsen. Dies ist für Metallfilmwachstum auf metallischen Oberflächen bekannt [Bru99; Bru94b].

Das Auftreten vieler kleiner Inseln an der tieferliegenden Seite von Stufenkanten zeigt, daß diese eine Quelle von heterogenen Keimbildungszentren darstellt. Die Stufenkanten werden nicht vollständig vom Cu benetzt. Ebenso sind die Dichte und die Größe der Inseln von der Breite der vorgelagerten Terrasse abhängig. Beides wurde in der Literatur bereits beschrieben [Gue94] und weist darauf hin, daß die Inseln aus Material bestehen, welches von der davorliegenden Terrasse stammt. Von der oberen Terrasse hingegen tragen keine Cu-Adatome zum Wachstum dieser Inseln bei. Es würde sonst das sehr rasche Zuwachsen der Zwischenräume zwischen den Inseln zu beobachten sein.

Bei einem Cu-Angebot von 0,1 ML hat die Inseldichte einen Wert von  $8,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  erreicht. GÜNTHER gibt unter ähnlichen Bedingungen einen Wert von  $8,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  an. Dieser Wert ändert sich mit weiterem Cu-Angebot nur noch wenig. Die Abb. 4.2(b) zeigt hauptsächlich dendritisch gewachsene Inselformen. Einige dieser Inseln sind nicht sehr stark verzweigt, sie erscheinen kompakter.

Die zwei verschiedenen, hier beobachteten, Inselformen sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die Unterschiede zwischen den kompakteren Inseln (A) und den stark verzweigten Inseln (C) sind deutlich zu erkennen. Die stark verzweigten Inseln haben eine löschrige Struktur. Die kompakteren Inseln hingegen sind meist glatt (F). Manche weisen jedoch Rekonstruktionen

**Abb. 4.4:**  $11000 \times 11000 \text{ \AA}^2$ , $-0,7 \text{ V}, 13,4 \text{ nA}$ ,

0,25 ML Cu auf Ru(0001) bei 260 K.

Abhängigkeit der Inselgröße von der Terrassenbreite. Mit Zunahme der Terrassenbreite werden die Inseln größer, die Terrassen selbst sind frei von Inseln. Oberhalb einer bestimmten Terrassenbreite bleibt der Wert der Inselgröße jedoch konstant und es entstehen auf den Terrassen Inseln.

auf, wie sie vom Wachstum von Cu in der zweiten Lage bekannt sind. Der Bildausschnitt in Abb. 4.3(a) zeigt solche Rekonstruktionen auf einen Teil der mit (A) gekennzeichneten Insel. Eine Analyse der Inselhoe ergibt, daß alle Inseln (auf den Terrassen wie an Stufenkanten) die gleiche Hoe besitzen, die nahezu dem Wert der Hoe einer Stufenkante auf dem Ru(0001)-Substrat entspricht. Das Hoenprofil in Abb. 4.3(b) zeigt für beide Inseltypen (A,C) eine Hoe von  $2 \text{ \AA}$ , die Hoe der atomaren Stufenkanten auf Ru(0001) ergibt sich zu  $1,8 \text{ \AA}$ . Dabei ist zu beachten, daß die RTM, wie im Abschnitt 2.4 ausgeführt, nicht exakte Hoenwerte liefern kann. Aus den kristallografischen Daten des Cu- und Ru-Gitters folgt, daß die Inseln einlagige Cu-Schichten sind. Das pseudomorphe Wachstum verursacht Verspannungen in der Schicht, die durch die Ausbildung von Rekonstruktionen abgebaut werden. Tempern der Probe bei circa 500 K nach dem Aufbringen von Cu läßt diese Rekonstruktionen verschwinden und glättet auch die Inselränder.

Weitere Erhoung des Cu-Angebotes läßt erwartungsgemäß nur die Größe der Inseln wachsen. Dabei bleibt der dendritische Charakter der Inseln erhalten. Auch die Inseln an den Stufenkanten werden größer, wobei auch hier die dendritische Struktur erhalten bleibt.

Ab einem Cu-Angebot von 0,4 ML entstehen die Inseln auf einer Terrasse auch zunehmend in unmittelbarer Nae zu den Inseln an den Stufenkanten. Unterhalb dieses Wertes ist eine inselfreie Zone vor den Inseln an den Stufenkanten nachweisbar, wie sie in Abb. 4.2(b) zu erkennen ist. Das Vorhandensein dieses Bereiches, von GÜNTHER als Verarmungszone bezeichnet, wird durch eine Verarmung an Adatomen, bedingt durch die heterogene Keimbildung an den Stufenkanten, verursacht. Dadurch ist dort die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen von Adatomen geringer und demzufolge auch die Anzahl der stabilen Inselkeime. Durch das erhote Cu-Angebot entstehen auch in der Verarmungszone immer mehr Keime, die Verarmungszone verschwindet.

Die Größe der Verarmungszone wird durch die mittlere freie Weglänge der Adatome

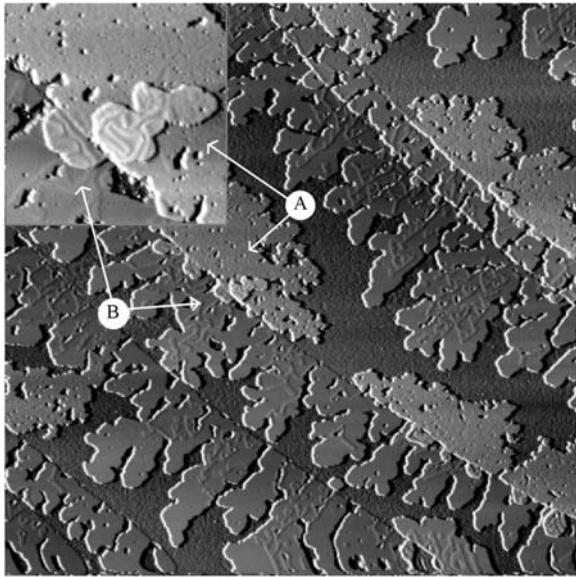


Abb. 4.5: 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei RT

( $3500 \times 3500 \text{ \AA}^2$ ,  $-0,28 \text{ V}$ ,  $10,7 \text{ nA}$ ).

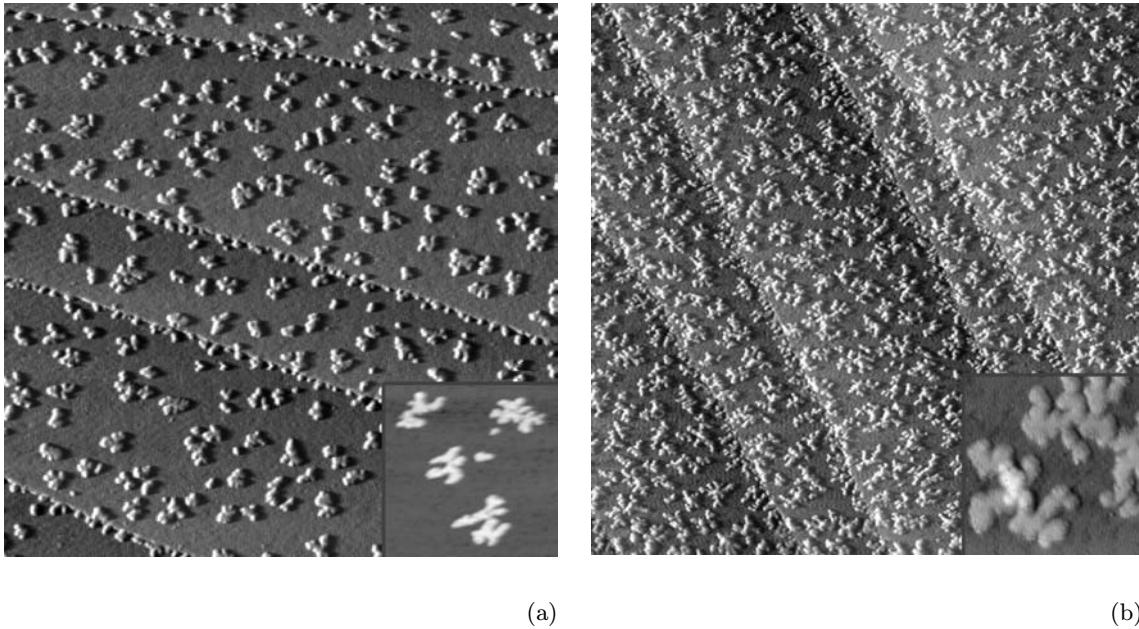
Das Detailbild zeigt einen  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$  großen Ausschnitt der Oberfläche. Das Bild wird durch die von links oben nach rechts unten verlaufende Stufenkante in zwei Hälften geteilt. An die Stufenkante grenzt auf der oberen Terrasse eine auf einer löchrigen Insel (A) in zweiter Lage gewachsene Insel. Die Insel an der Unterseite ist ebenfalls in zweiter Lage, aber auf einer glatten rekonstruierten Insel (B) gewachsen.

bestimmt. Ist dieser Wert größer als die Terrassenbreite, so entstehen auf der Terrasse keine Inseln und die Größe der Inseln an der Stufenkante ist direkt abhängig von der Breite der Terrasse. Dies ist deutlich in Abb. 4.4 für ein Cu-Angebot von 0,25 ML bei einer Proben-temperatur von 260 K zu sehen. Die in der Bildmitte sichtbare Terrasse T1 nimmt von rechts nach links an Größe zu, welches mit einer gleichzeitigen Größenzunahme der Inseln einhergeht. Dabei beträgt die größte Ausdehnung der Inseln ein Drittel bis maximal die Hälfte der Terrassenbreite. Wird die Terrassenbreite größer als die mittlere freie Weglänge, bleibt die Inselgröße an der Stufenkante konstant und es entstehen auf der Terrasse weitere Inseln (Terrasse T2 in der oberen Bildhälfte).

Mit einem Cu-Angebot von 0,6 ML Cu setzt das Wachstum von Cu-Inseln in der zweiten Lage ein, erkennbar an den für die zweite Lage typischen Rekonstruktionsmustern (Abb. 4.5). Es ist dabei kein Unterschied zu erkennen, ob die zweite Lage auf einer löchrigen (A) oder glatten Insel (B) aufwächst.

Auffällig ist, daß Inseln, die sich auf einer Terrasse an einer abwärtsweisenden Stufenkante befinden, durch diese Stufenkante begrenzt werden. Jeglicher Materialtransport über die Stufenkante scheint durch eine entsprechend hohe Schwoebelbarriere am Inselrand verhindert zu sein. Wäre dies nicht der Fall, dann sollte es an Stellen, an denen Inseln durch die Stufenkante begrenzt werden, auf der Unterseite der Stufenkante keine oder nur wenige Cu-freie Bereiche geben. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie Abb. 4.5 zeigt. Auch an den Stellen, an denen sich an der Unterseite Cu-Inseln befinden, bleibt es bei der Begrenzung der Inseln durch die Stufenkante. Selbst wenn sich zwei Inseln an der Stufenkante berühren, trennt die Stufenkante die beiden Inseln (Detailbild in Abb. 4.5).

Bei entsprechend hohem Cu-Angebot und genügend kleinen Terrassenbreiten wachsen die Inseln von einer Stufenkante zur anderen, die Terrasse wird aber nicht vollständig vom Cu bedeckt. Es bleiben Löcher bzw. schmale Streifen zwischen den Inseln zurück. Damit wird



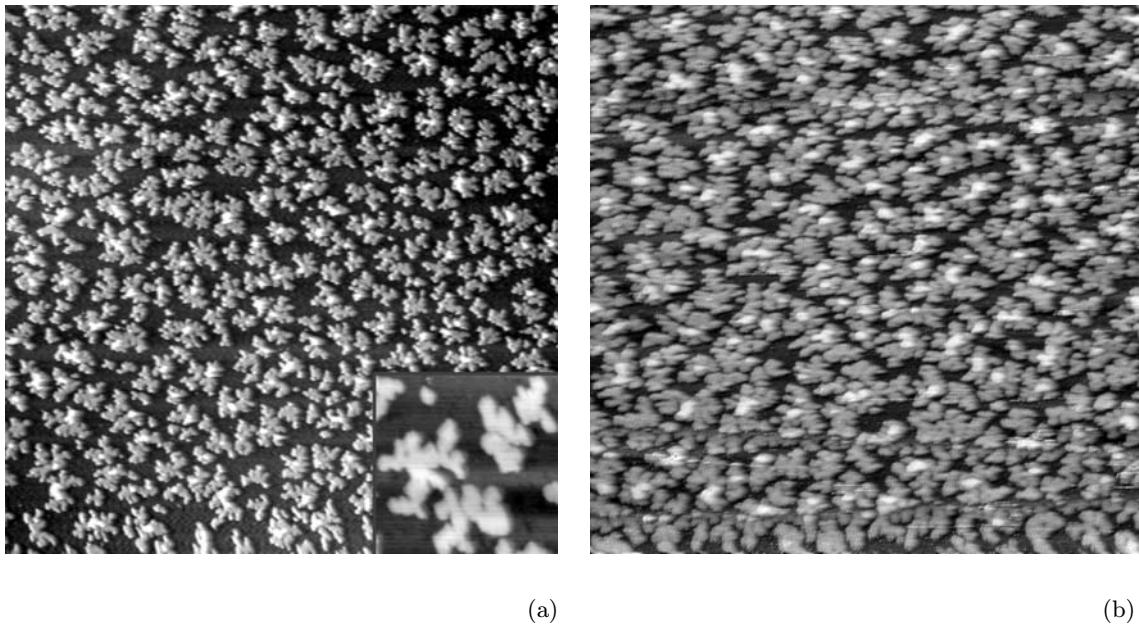
**Abb. 4.6:** (a) 0,15 ML Cu auf Ru(0001) bei 100 K ( $2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$ , -0,10 V, 14.2 nA) und (b) 0,3 ML Cu auf Ru(0001) bei 100 K ( $2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$ , -0,3 V, 4,1 nA).

ein „Stepflow“-Mechanismus für das Inselwachstum bei diesen Temperaturen ausgeschlossen.

Ein gänzlich anderes Wachstumsverhalten ergibt sich bei einer Probentemperatur von 100 K. Das wird in den folgenden Abbildungen deutlich.

Bei einem Cu-Angebot von 0,15 ML ist die Oberfläche des Substrates bereits vollständig mit kleinen Inseln bedeckt (Abb. 4.6(a)). Die Inseln sind gleichmig über die Oberfläche verteilt. Insbesondere vor den Stufenkanten ist keine Verarmungszone wie bei Raumtemperatur zu erkennen. Die Mobilität der diffundierenden Adatome hat soweit abgenommen, daß es selbst in unmittelbarer Nähe zu den Stufenkanten noch zum Zusammentreffen von Adatomen mit nachfolgender stabiler Keimbildung kommt. Damit verbunden sind deutlich kleinere Inseln und eine höheren Inseldichte als bei Raumtemperatur. So beträgt jetzt der Wert für die Inseldichte  $500 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  (die Bestimmung der Inseldichte erfolgt ausführlich im Abschnitt 4.4).

Entlang der Stufenkanten kommt es zur Bildung kleiner Inseln. Dabei hat sich die eindimensionale Inseldichte an den Stufenkanten um den Faktor 2...3 gegenüber Raumtemperatur erhöht (bei einem Cu-Angebot von 0,15 ML). Das ist zum einen dadurch begründet, daß durch die geringere Mobilität der Adatome weniger Material zur Inselbildung am Inselrand zur Verfügung steht. Dies drückt sich auch durch deutlich kleinere Inselgrößen am Inselrand aus. Zum anderen kann die Mobilität der Cu-Atome an der Stufenkante noch so hoch sein, daß der größte Teil der Adatome sich an bestehende Inseln anlagert, anstatt neue Inseln zu bilden. Dies ist auch geometrisch begründet, da an einer Stufenkante weniger besetzbare



**Abb. 4.7:** (a) 0,4 ML Cu auf Ru(0001) bei 100 K (2500 x 2500  $\text{\AA}^2$ , -0,1 V, 14.2 nA) und (b) 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei 100 K (1500 x 1500  $\text{\AA}^2$ , -0,17 V, 11,4 nA).

Plätze für die Adatome vorhanden sind als auf den Terrassen.

Mit Zunahme des Cu-Angebotes ändert sich die Inseldichte nur wenig und beträgt bei einem Cu-Angebot von 0,3 ML jetzt  $750 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Nur die Inselgröße hat sich auf einen Wert von  $40 \text{ nm}^2$  vergrößert (Abb. 4.6(b)). Die Keimbildung ist auch für Temperaturen von 100 K bei geringen Bedeckungen (< 0,15 ML) abgeschlossen.

Ein Wachstum der Inseln über die Stufenkanten wird nicht beobachtet. Auf Grund der Kleinheit und des ausgeprägten dendritischen Charakters der Form der Inseln ist keine scharfe Begrenzung des Inselrandes durch abwärtsweisende Stufenkanten zu erkennen.

Die starke dendritische Form der Inseln wird vor allem bei höherem Cu-Angebot deutlich, wie die Bildausschnitte in Abb. 4.6(a)...4.8(a) zeigen. Die Größe der Bildausschnitte beträgt  $250 \cdot 250 \text{ \AA}^2$ . Eine nähere Betrachtung zeigt, daß zwischen den Armen Winkel von  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$  bestehen und somit die Symmetrie des Ru(0001)-Substrates die Wachstumsrichtungen vorgibt. Damit unterscheidet sich die Form der Cu-Inseln deutlich von den Inselformen anderer Metalle auf hexagonalen Oberflächen. Diese weisen oft eine dreizählige Symmetrie auf, wobei sich auf den (0001)-Flächen von hcp-Substraten die Dendriten jeweils um  $60^\circ$  von Terrasse zu Terrasse drehen.

Die Ursache liegt, wie schon in Kap. 2.3 ausgeführt, im unterschiedlichen Verhalten der A- und B-Kanten der Inselränder. Dies hat zur Folge, daß nur ein Kantentyp bevorzugt besetzt wird (für viele Systeme, wie beispielsweise Ag / Pt(111), ist dies die A-Kante). Bei genügend hohen Temperaturen ist die Mobilität der Atome an den Inselrändern hoch genug,

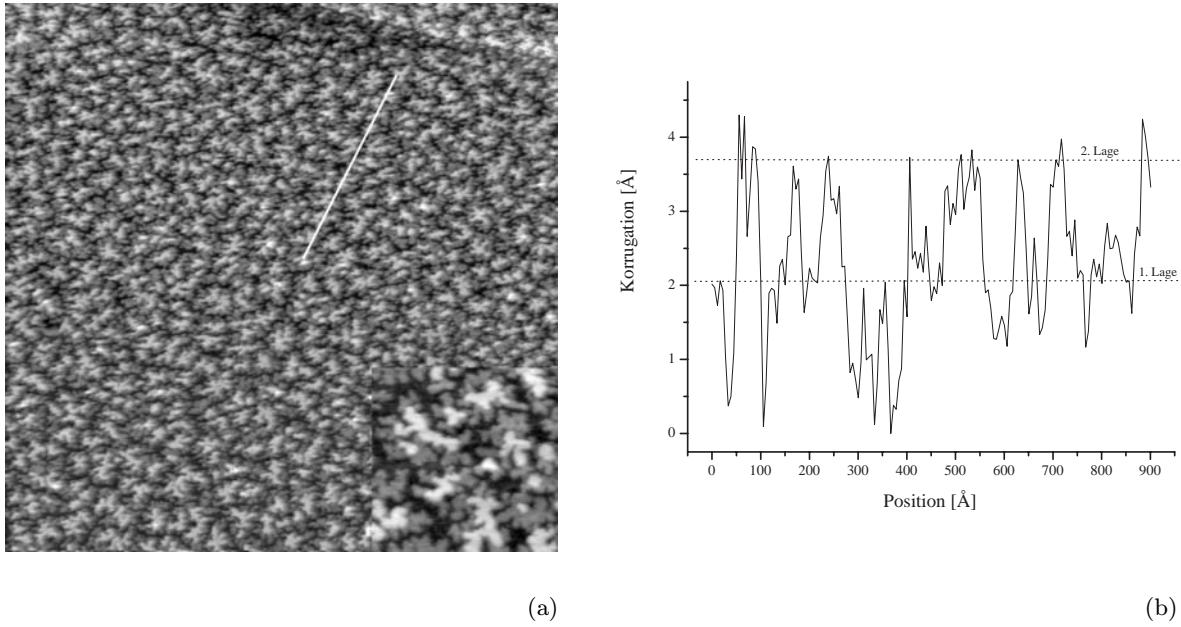
so daß glatte, dreieckige Inseln entstehen. Mit Veränderung der Temperatur kann es dazu kommen, daß der andere Kantenotyp eher besetzt wird, es tritt ein Formubergang der Insel auf. Zwischenstadien zeigen dabei annähernd hexagonale Formen für den Fall, daß A- und B-Kanten gleich gut besetzt werden [Liu93a].

Ist die Mobilität der Adatome entlang der Inselränder, bedingt durch tiefe Temperaturen, behindert oder gar unterdrükt, so bilden sich Arme senkrecht zu den bevorzugt besetzten Inselkanten aus. Es entstehen „Y“-förmige Keime aus denen dreizählige dendritische Inseln entstehen, z. B. Ag/Pt(111) [Bru96a]. Rechnungen mittels EMT zeigen nun, daß die Asymmetrie bei der Besetzung der Inselränder aufgehoben werden kann. Speziell ist dies beim System Cu / Pt(111) der Fall [Bru94b]. Beziglich der Gitterfehlanpassung zeigt dieses System ähnliche Eigenschaften wie Cu / Ru(0001). Demzufolge werden bei tiefen Temperaturen beide Inselkantentypen besetzt und es entstehen keine dreizähligen Inseln mehr. OVESSON ET AL. zeigten jedoch durch KMC-Simulationen, daß in einem bestimmten Temperaturbereich Inseln mit vielfach verzweigten kurzen Armen entstehen, wenn die Diffusion von einem Eckplatz am Inselrand zu einer Kante mit geringerer Mobilität der Adatome bevorzugter ist als die Diffusion zu einer Kante hoher Mobilität [Ove99]. Unterhalb dieses Temperaturbereiches sollen wieder dreizählige Inseln vorgefunden werden. Bis zu Temperaturen von 80 K wurden solche Inselstrukturen am untersuchten System jedoch nicht gefunden.

Ab einem Cu-Angebot von 0,4 ML beginnt auch bei 100 K das Wachstum in der zweiten Lage, wie es in Abb. 4.7 zu sehen ist. Ein Teil der Cu-Atome, der auf die Inseln gelangt, diffundiert über den Inselrand und führt zu einer Verbreiterung der Inseln in der ersten Lage. In diesem Temperaturbereich wird dieser Prozeß durch die am Inselrand wirkende Schwoebelbarriere weniger beeinflußt als bei RT. Gleichzeitig werden auch die Lücken zwischen den Armen aufgefillt, so daß die Inseln etwas kompakter erscheinen. Daraus ist auch zu schließen, daß die Höhe der Schwoebelbarriere am Inselrand von Cu-Inseln geringer ist als an Stufenkanten auf Ru(0001).

Auf den Inseln selbst sind keine Strukturen zu erkennen, die Inseln erscheinen glatt und ohne Löcher oder Rekonstruktionen. Die Inseln sind noch so klein, daß die Verspannungen in der Cu-Schicht, bedingt durch die Gitterfehlanpassung, nicht über Rekonstruktionen oder Lochstrukturen abgebaut werden müssen. An der uniaxialen Rekonstruktion der Cu-Filme sind 17 Cu-Atome beteiligt, die über 16 Ru-Atomen angeordnet sind (vgl. Kap. 4.1). Daraus resultiert eine Größe dieser Rekonstruktionsstruktur von 4,3 nm entlang dieser Reihe von Atomen. Die hier betrachteten Inseln haben Dimensionen in der gleichen Größenordnung, weshalb sich auf diesen Inseln die Rekonstruktionsstruktur schon aus Platzgründen nicht ausbilden kann.

Die Abb. 4.8 zeigt für ein Cu-Angebot von 0,85 ML, daß sich das Wachstum in der zweiten Lage fortsetzt. Ob die größeren Inseln in der ersten Lage durch Koaleszenz oder aber durch Materialtransport aus der zweiten Lage entstanden sind, kann hier nicht geklärt werden. Auf jeden Fall bildet ein großer Teil der Adatome Inseln in der zweiten Lage, die zum Teil die Inseln in der ersten Lage fast vollständig ausfüllen. Auf einigen Inseln wird bereits die dritte Lage vorgefunden. Das Höhenprofil in Abb. 4.8(b) verdeutlicht ebenfalls die starke Strukturierung der Oberfache durch die Vielzahl kleiner Inseln. Die beiden durch



**Abb. 4.8:** (a) 0,85 ML Cu auf Ru(0001) bei 100 K ( $2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$ ,  $-0,16 \text{ V}$ ,  $11,4 \text{ nA}$ ) und (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a), die gestrichelten Linien markieren das Höhenniveau der ersten und zweiten Lage.

gestrichelte Linien gekennzeichneten Werte zeigen die Höhe der ersten und zweiten Lage.

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich ein mehrlagiges Inselwachstum von Cu bei Substrattemperaturen von 100 K.

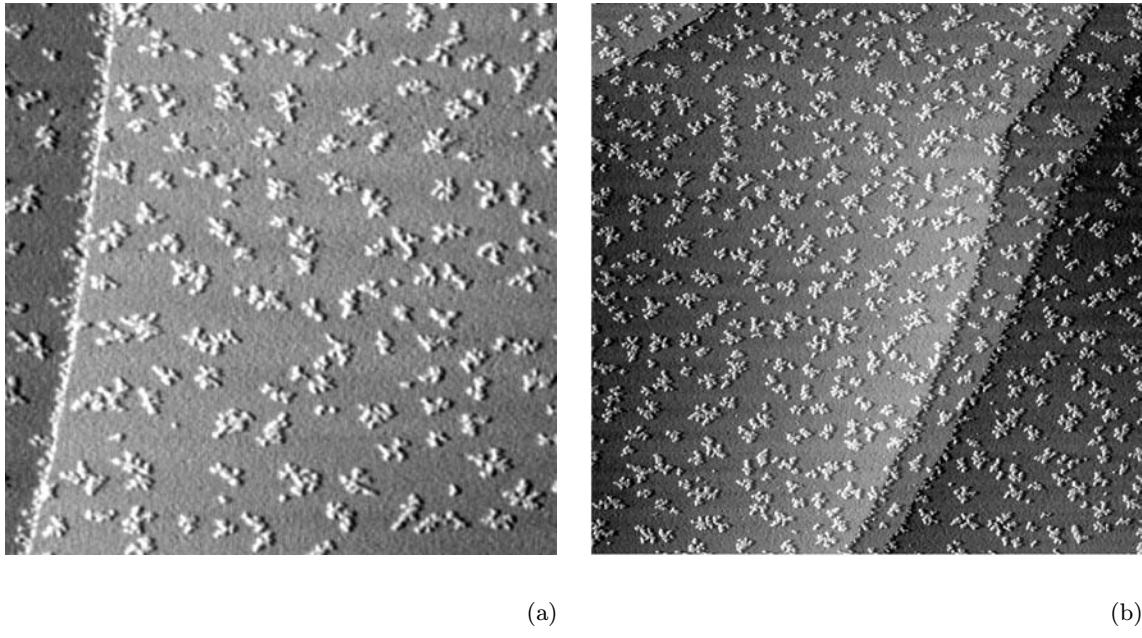
### 4.3 Das Inselwachstum in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit des Inselwachstums bei konstantem Cu-Angebot ist ein weiteres Untersuchungsziel gewesen. Die nächsten Abbildungen zeigen die erhaltenen Ergebnisse.

Mit Abnahme der Temperatur fällt vor allem die Zunahme der Inseldichte auf, wie dies für ein Cu-Angebot von 0,15 ML in Abb. 4.9 zu sehen ist. Während die Inseldichte bei 200 K noch ungefähr  $30 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  beträgt, so hat sie sich bei 130 K nahezu verzehnfacht. Die Inselform hingegen bleibt unverändert. Die Inseln sind dendritisch und stark verzweigt. Mit Abnahme der Temperatur nimmt die Verästelung, bedingt durch die kleiner werdenden Inseln, ab.

Im Gegensatz dazu ist die Inseldichte bei Raumtemperatur deutlich geringer, wie es schon in Abb. 4.2(b) zu sehen war. Dadurch entstehen größere Inseln, die auch kompakte Inselkerne aufweisen können.

Bei einem Angebot an Cu von 0,6 ML wurden Untersuchungen durchgeführt, um vor allem die Änderungen in der Inselform mit Abnahme der Temperatur genauer zu verfolgen. Im Temperaturbereich bis 230 K (Abb. 4.10) ähnelt das Wachstumsverhalten dem bei



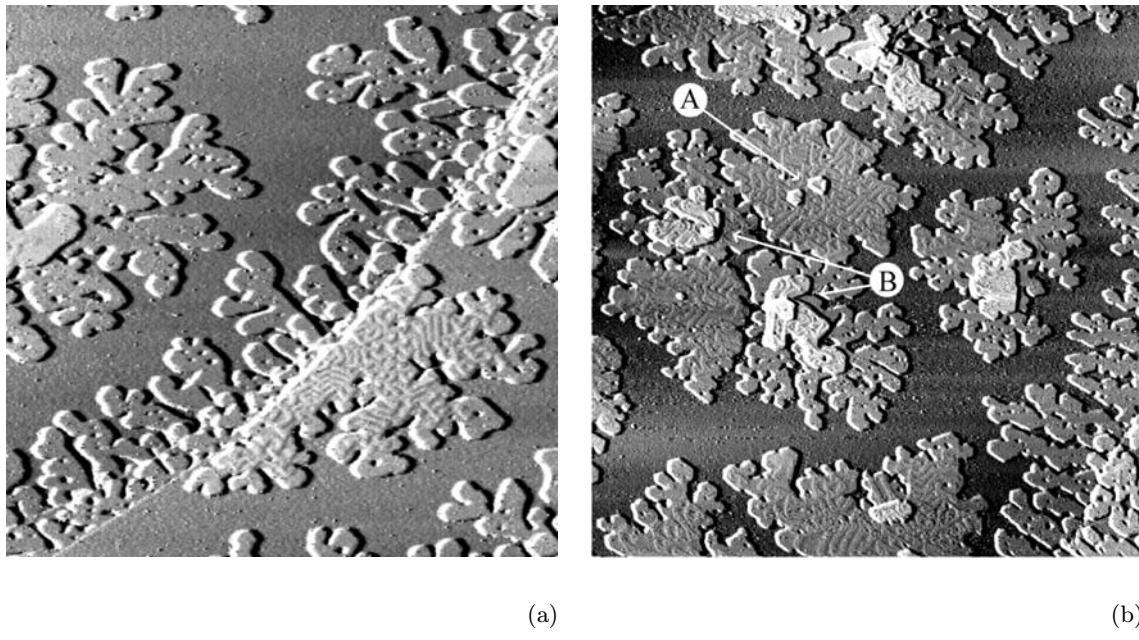
**Abb. 4.9:** (a) 0.15 ML Cu auf Ru(0001) bei 200 K ( $3800 \times 3800 \text{ \AA}^2$ , -0,02 V, 10,4 nA) und (b) 0.15 ML Cu auf Ru(0001) bei 130 K ( $3800 \times 3800 \text{ \AA}^2$ , -0,94 V, 6,9 nA).

Raumtemperatur. Auf den Inseln sind Rekonstruktionsmuster zu finden oder sie weisen eine löchrige Struktur auf. Die Arme der stark verzweigten Inseln zeigen an ihren Enden hexagonale Formen. Das bedeutet, dass beim Inselwachstum von den Adatomen weder die A- noch die B- Kanten bevorzugt besetzt werden. Auch ist der Materialtransport entlang des Inselrandes von den A-Kanten zu den B-Kanten in beide Richtungen gleich groß, so dass kein Kantentyp bevorzugt wächst. Durch diese Prozesse ist das Nichtvorhandensein von dreizähligen Strukturen erklärbar.

Die Breite der Arme beträgt im Mittel 12 nm. Dieser Wert verringert sich mit Abnahme der Temperatur. Ein Analyse der Armbreiten erfolgt im Abschnitt 4.4.

Bei diesem Angebot an Cu hat auch schon das Inselwachstum in höheren Lagen eingesetzt, wie es in Abb. 4.10(b) deutlich wird. Dabei fällt auf, dass auf den kompakteren, rekonstruierten Inseln kleinere Inseln wachsen (A) als auf den verzweigten (B). Die Rekonstruktion scheint die Diffusion der Cu-Atome auf den Inseln zu fördern. Daher erreichen dort die Atome eher den Inselrand und gehen über diesen hinweg, als stabile Keime auf der Insel zu bilden bzw. sich an bestehende Inseln anzulagern. Im Gegensatz dazu entstehen auf den dendritischen Inseln so große Inseln in zweiter Lage, dass auf diesen zum Teil schon das Entstehen der dritten Lage beobachtet wird (B).

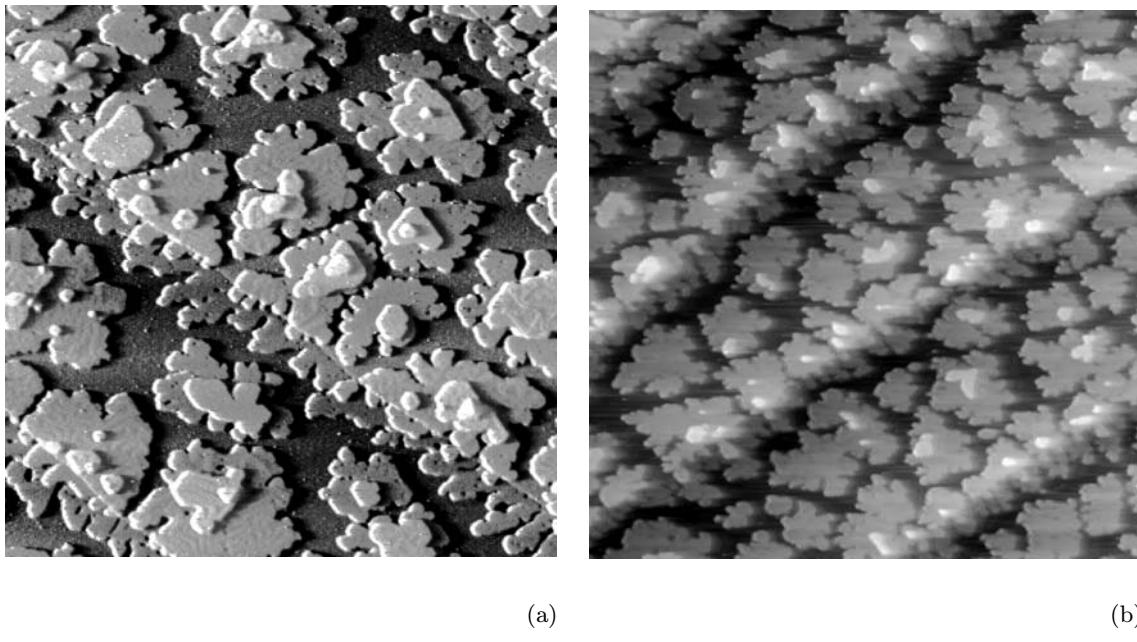
Unterhalb einer Temperatur von 230 K nimmt zunächst nur die Inseldichte zu, das mit einer Abnahme der Inselgröße einhergeht (Abb. 4.11). Bei einer Temperatur von 160 K werden keine Inseln mehr gefunden, bei denen in der ersten Lage Rekonstruktionen auftreten.



**Abb. 4.10:** (a) 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei 260 K ( $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ , -0,34 V, 14,7 nA) und (b) 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei 230 K ( $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ , -0,10 V, 13,6 nA).

Die Inseln sind glatt und mit Löchern versehen. Sie sind kompakt, stark verzweigte Inseln mit breiten Armen treten nicht mehr auf. Dies ist auch bei 200 K der Fall. Hier werden aber auf den Inseln zusätzlich die Rekonstruktionsstrukturen vorgefunden. Ebenso findet das Wachstum bis in die dritte Lage Cu statt. Auf einigen Inseln ist der Anfang der vierten Lage zu erkennen (in der Abb. 4.11(a) oben). Dies ist bei Temperaturen ab 160 K und tiefer nicht mehr zu beobachten. Mit der Temperaturabnahme geht also eine Änderung im Wachstumsverhalten der Inseln einher. Entweder hat sich das Keimbildungsverhalten auf den Cu-Inseln geändert, so daß jetzt weniger stabile Keime auf der Insel entstehen oder die diffundierenden Adatome haben die Möglichkeit über den Inselrand zu gelangen und verringern so die Dichte der Adatome auf den Inseln. Das hat wiederum eine geringere Anzahl an stabilen Inselkeimen zur Folge. Der letztere Prozeß ist jedoch unwahrscheinlicher, weil mit diesem eine Änderung der Größe der Schwoebelbarriere verbunden ist.

Unterschreitet die Temperatur den Wert von 160 K, so ändert sich das Wachstumsverhalten völlig. Die Oberfläche ist jetzt, ähnlich wie bei den Untersuchungen mit geringerem Cu-Angebot, mit einer Vielzahl von dendritisch gewachsenen Inseln bedeckt (Abb. 4.12(a) für 130 K). Kompakte Inseln werden nicht mehr vorgefunden. Auch hat die Breite der Arme abgenommen, sie beträgt weniger als 3 nm. Die Inseln, die an den Stufenkanten gewachsen sind, haben ungefähr die gleiche Größe wie die Inseln auf den Terrassen. Durch das Fehlen der Verarmungszonen sind die Stufenkanten fast nicht mehr sichtbar. Die Abb. 4.12(b) für eine Temperatur von 100 K läßt deutlich erkennen, daß nur noch Wachstum in der zweiten



**Abb. 4.11:** (a) 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei 200 K ( $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ , -1,08 V, 13.4 nA) und (b) 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei 160 K ( $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ , -0,58 V, 11.3 nA).

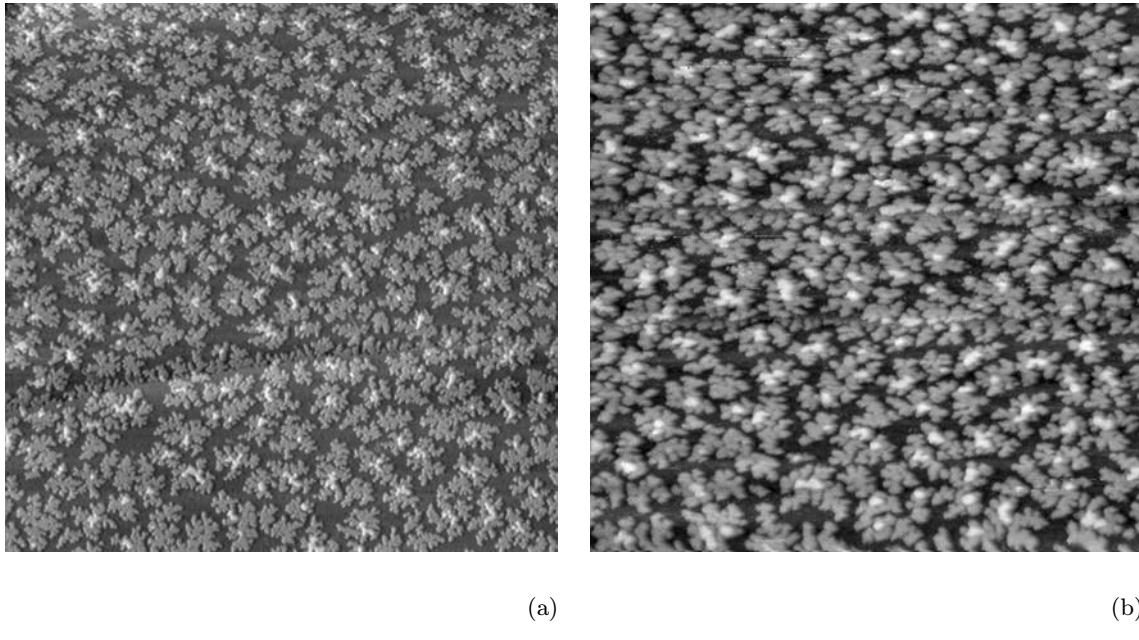
Lage auftritt. Die in der zweiten Lage gewachsenen Inseln sind so klein, daß darauf keine weiteren Inseln wachsen können.

Diese Temperaturabhängigkeit des Wachstumsverhalten der Cu-Inseln für 0,6 ML Cu-Angebot wurde auch für Cu-Angebote von bis zu 0,9 ML beobachtet.

## 4.4 Numerische Analysen und Diskussion

Für eine weitergehende Analyse des Wachstumsverhalten der Cu-Filme wurden mit den Bilddaten numerische Bildanalysen durchgeführt. Diese hatten unter anderem das Ziel, Inseldichten und Inselgrößen zu bestimmen. Die Analysen wurden mit der in Kapitel 3.1.5 aufgeführten Software bzw. den beschriebenen Algorithmen durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurde der Grad der Bedeckung der Oberfläche durch die Cu-Inseln bestimmt. Dies erfolgte durch die Auswertung von Histogrammen, die die Verteilung der Höhenwerte in den zur Analyse herangezogenen Tunnelbildern beschreiben. Die einzelnen prozentualen Anteile jedes Höhenwertes (bzw. Höhenwertbereiches, da aufnahmebedingt die Oberfläche nicht ideal flach abgebildet wird und damit die Höhenwerte um einen Mittelwert streuen) geben die Größe der Bedeckung der Oberfläche pro Lage an. Aus der Summe der prozentualen Anteile ergibt sich das Gesamtangebot an Cu. Mit dieser Methode ist die Bestimmung der Menge an aufgedampftem Cu im Submonolagenbereich möglich. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle adsorbierten Atome auf der Oberfläche haften bleiben und am



**Abb. 4.12:** (a) 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei 130 K (3000 x 3000 Å<sup>2</sup>, -0,1 V, 13,6 nA) und (b) 0,6 ML Cu auf Ru(0001) bei 100 K (1100 x 1100 Å<sup>2</sup>, -0,17 V, 11,3 nA).

Inselwachstumsprozeß beteiligt sind. Für die hier durchgeführten Untersuchungen ist dies der Fall, da der Haftkoeffizient für Cu auf Ru(0001) bereits bei Raumtemperatur eins ist und Cu mit Ru nicht legiert [Han58; Wag99]. Die in Kapitel 3.1.6 beschriebenen, die Messung beeinflussenden Prozesse, wie thermische Drift und Regelverhalten des Meßsystems, wirken als Fehlerquellen. Durch das Einstellen geeigneter Meßbedingungen können diese minimiert werden.

Im folgenden Schritt wurde die Anzahl der Cu-Inseln auf der Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen und Bedeckungen durch Auszählen bestimmt. Zu dieser Analyse wurden insgesamt über 500 Bilder herangezogen. Die Inseldichte  $\eta$  und die Größe der Inseln  $A_{Insel}$  lässt sich wie folgt ermitteln:

$$\eta = \frac{N}{A} \quad (4.1)$$

sowie

$$A_{Insel} = \frac{A \cdot \theta}{N} \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet  $N$  die Anzahl der Inseln, die auf der Fläche  $A$  gezählt werden und  $\theta$  den Grad der Bedeckung der Oberfläche durch das Adsorbat.

Die Abb. 4.13 zeigt den Verlauf der Inseldichte  $\eta$  in Abhängigkeit von Cu-Bedeckung der Oberfläche  $\theta$  bei verschiedenen Temperaturen. Es wird deutlich, daß die Inseldichte mit

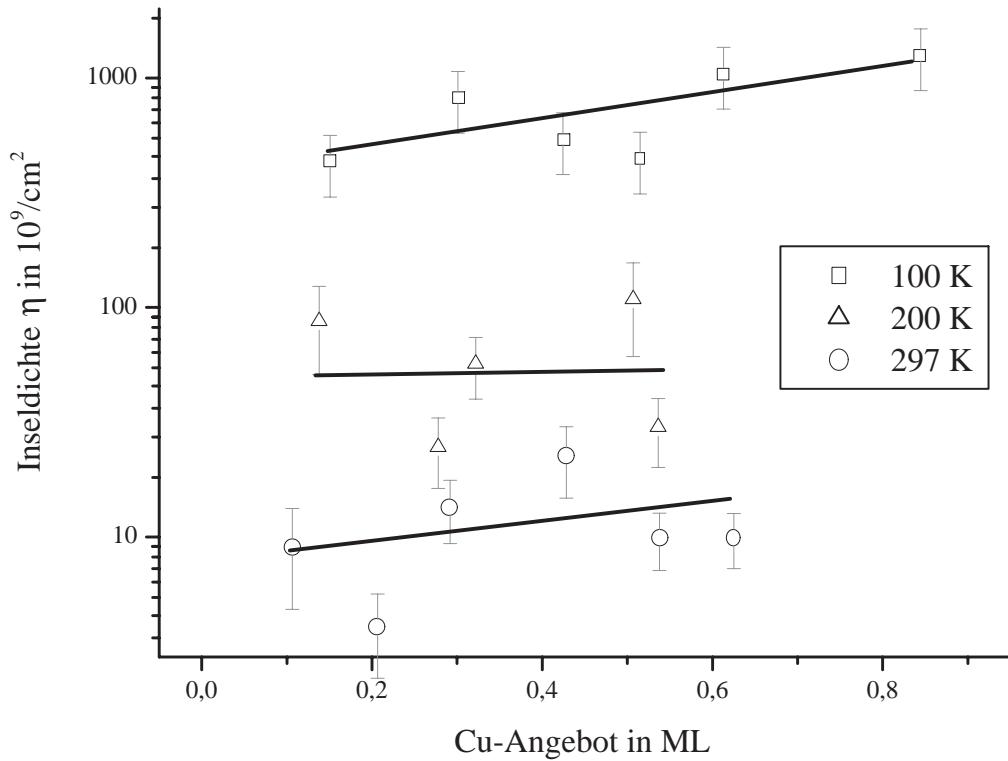
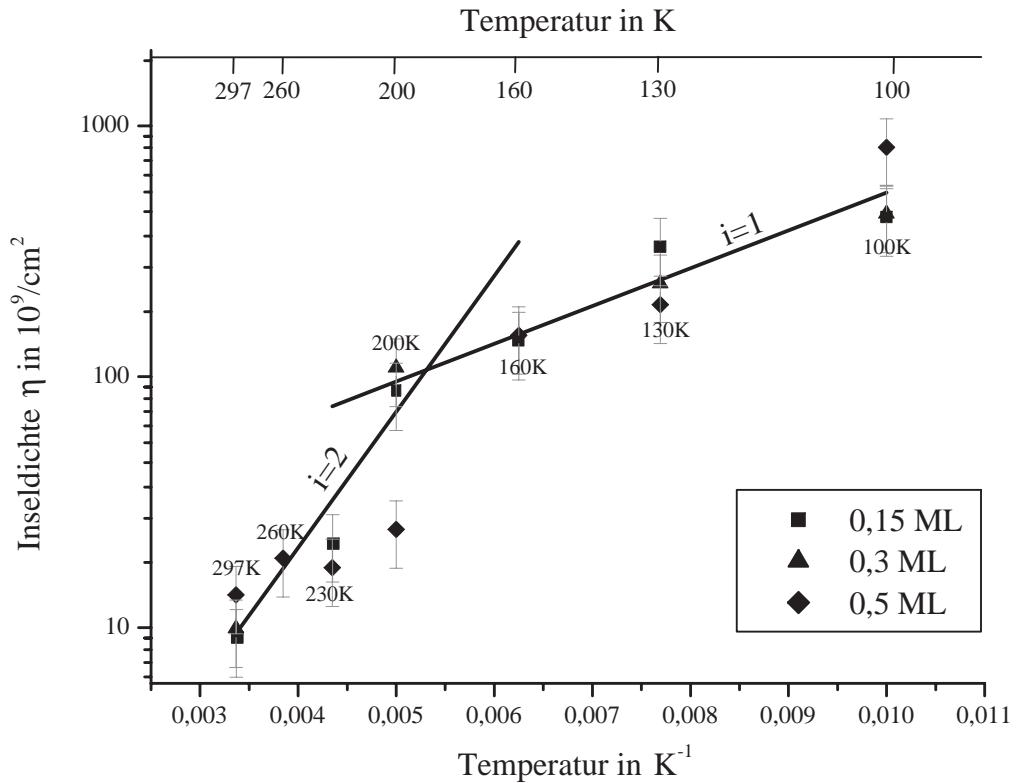


Abb. 4.13: Verlauf der Inseldichte in Abhängigkeit vom Cu-Angebot bei verschiedenen Temperaturen.

Abnahme der Temperatur zunimmt. Dies war zu erwarten, da mit Abnahme der Temperatur die Mobilität der Adatome abnimmt und demzufolge die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen von diffundierenden Adatomen mit nachfolgender stabiler Clusterbildung zunimmt.

Weiterhin wird deutlich, daß schon bei Bedeckungen von 0,1 ML Cu die Sättigungsinseldichte erreicht wurde. Mit Erhöhung des Cu-Angebotes ändert sich die Inseldichte nur noch wenig. Bedingt durch die Koaleszenz einzelner Inseln wird bei einem Cu-Angebot  $>0,4$  ML wieder eine geringfügige Abnahme der Inseldichte beobachtet. Somit ist bei Temperaturen oberhalb von 160 K in allen durchgeführten Messungen die Keimbildung abgeschlossen. Die Inseln wachsen nur noch, wie dies die Abbildungen in den Abschnitten 4.2 und 4.3 zeigen. Bei Temperaturen unterhalb von 160 K ist dies nicht der Fall. Hier nimmt die Inseldichte auch bei größerem Cu-Angebot geringfügig zu. Die Ursache liegt darin begründet, daß durch die geringe Mobilität der Adatome bei dieser Temperatur auch während des Wachstums der Inseln weiterhin neue Inseln gebildet werden. Dies ist möglich, da durch die verringerte Mobilität nicht alle diffundierenden Adatome die bestehenden Inseln erreichen und zum



**Abb. 4.14:** Arrheniusplot der Inseldichte über der Temperatur für verschiedene Bedeckungsgrade von Cu auf Ru(0001).

Wachstum beitragen. Solange die Dichte der Adatome ausreichend hoch ist, kommt es somit zur weiteren Bildung von Inseln.

Die Inseldichte beträgt bei Raumtemperatur etwa  $10^{10}$  Inseln/ $\text{cm}^2$  und nimmt auf über  $10^{12}$  Inseln/ $\text{cm}^2$  bei 100 K zu. Diese Ergebnisse wurden bei einem Adatomfluß von 0,5...0,75 ML/min gewonnen und sind mit den Ergebnissen von GÜNTHER [Gue94] für Raumtemperatur gut vergleichbar, der für einen etwas geringeren Adatomfluß von 0,35...0,38 ML/min Inseldichten zwischen  $6,2\ldots 8,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  erhielt.

Die Sättigungsinseldichte zeigt bezüglich der Temperaturabhängigkeit ein Arrheniusverhalten (vgl. Glg. 2.19 in Kapitel 2.2). In Abb. 4.14 wird die Temperaturabhängigkeit der Inseldichte als Arrheniusplot dargestellt.

Die Darstellung zeigt, daß sich der Verlauf der Inseldichte in Abhängigkeit von der Temperatur im Arrheniusplot durch zwei Geraden für zwei verschiedene Temperaturbereiche darstellen läßt. Gemäß dem Zusammenhang  $\ln(\eta(T)) = E \cdot (1/kT)$  lassen sich die Geraden

im Arrheniusplot beschreiben, wobei dem Anstieg  $E$  die Bedeutung einer Energie zukommt. Aus dem Vergleich mit der Beziehung 2.19, welche die Sättigungsinseldichte beschreibt, ergibt sich für die Energie  $E$ :

$$E = \frac{E_i + iE_d}{i + 2} \quad (4.3)$$

mit  $E_i$  der Bindungsenergie der Cluster der Größe  $i$ ,  $E_d$  der Einteilchendiffusionsenergie und  $i$  der kritischen Clustergröße. Für verschiedene Temperaturbereiche ergeben sich somit verschiedene Werte von  $E$ . Ein analoges Verhalten wurde zum Beispiel für Ag auf Pt(111) oder für Cu auf Ni(100) [Mue96] (hier liegt ein quadratisches Oberflächengitter vor) beobachtet. Die Veränderung des Anstieges wird dort durch die Änderung der Größe des kritischen Keimes  $i$  begründet. Mit abnehmender Temperatur nimmt auch  $i$  ab, wobei  $i$  nur bestimmte Werte einnimmt. Der Wert  $i = 2$  wird z. B. für Cu auf Ni(100) nicht beobachtet, da Trimere auf quadratischen Oberflächen energetisch ungünstig sind.

Für Cu auf Ru(0001) konnte GÜNTHER [Gue94] für Raumtemperatur die Größe des kritischen Keimes zu  $i = 2$  bestimmen. Mit abnehmender Temperatur sind somit nur noch die Werte  $i = 1$  und  $i = 0$  für die Keimgröße möglich. Der Wert  $i = 0$  besagt, daß die einzelnen Adatome bereits stabile „Inseln“ bilden. Dies bedeutet, daß die Adatome kaum noch über die Oberfläche diffundieren und somit kaum größere Inseln entstehen. Dieser Prozeß tritt nur bei tiefen Temperaturen auf und kann durch die Temperaturunabhängigkeit der Inseldichte nachgewiesen werden. Da auch nach der Deposition der Adatome diese noch über die Oberfläche diffundieren und dadurch vereinzelt größere Inseln bilden können, wird dieser Zustand auch als „postgrowth“ oder „postnucleation“ bezeichnet.

Die Ergebnisse der vorhergehenden Abschnitte schließen im untersuchten Temperaturbereich solche Prozesse aus. Demzufolge kommt für Temperaturen unterhalb 160 K nur eine kritische Keimgröße von  $i = 1$  in Betracht. Der Übergang vollzieht sich in der Nähe des Schnittpunktes der Geraden in Abb. 4.14, im Temperaturbereich von 200 K bis 160 K.

Mit Kenntnis der kritischen Keimgröße und der Energiewerte  $E$  für die einzelnen Temperaturbereiche läßt sich aus Glg. 4.3 die Diffusionsenergie der Adatome und die Bindungsenergie der Cluster bestimmen. Für diffundierende Monomere, d.h.  $i = 1$ , ist die Clusterbindungsenergie  $E_1 = 0$ . Damit vereinfacht sich Glg. 4.3 zu  $E = E_d/3$  und für die Diffusionsenergie der Adatome wird ein Wert von  $E_d = (90 \pm 10)$  meV aus den Daten der Abb. 4.14 erhalten. Mit Kenntnis der Diffusionsenergie  $E_d$  kann die Bindungsenergie  $E_2$  für die Dimere ( $i = 2$ ) zu  $E_2 = (250 \pm 30)$  meV bestimmt werden.

Bei der Bewertung der Fakten muß die grundsätzlich niedrigere Diffusionsbarriere für {111}-Oberflächen gegenüber {100}-Oberflächen berücksichtigt werden. In der Literatur werden Werte von 150...250 meV für {111}-Flächen angegeben. Für Ag/Ag(111) geben BRUNE ET AL. [Bru95] einen Wert von 97 meV und für Ag/Ag/Pt(111) 60 meV an.

Derart geringe Diffusionsbarrieren lassen eine hohe Mobilität der Adatome erwarten. Aus der Literatur ist bekannt, daß für Systeme mit Diffusionsbarrieren unter 100 meV der Vorfaktor  $\nu_0$  in der Gleichung 2.13 zur Berechnung der Sprungrate ebenfalls abnimmt [Mey37]. Dieser Vorfaktor beschreibt die Häufigkeit der Versuche eines Atomes einen Gitterplatz zu verlassen. Dadurch kann aus einer geringen Diffusionsbarriere nicht auf eine hohe Mobilität der Adatome geschlossen werden. Tatsächlich wurden für die oben aufge-

führten Systeme geringere Vorfaktoren gefunden [Bru95]. Für das hier untersuchte System Cu auf Ru(0001) konnte der Vorfaktor nicht mit ausreichender Genauigkeit aus den Meßdaten ermittelt werden. Dadurch ist eine sichere Aussage über eine veränderte Mobilität der Adatome nicht möglich.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Größe der Diffusionsbarriere beschrieben VILLAIN ET AL. [Vil92]. Sie zeigten mit ihrem „minimal model“, daß das Verhältnis  $D/F$  nur von einer die Einteilchendiffusion charakterisierenden Länge  $l$  abhängt:

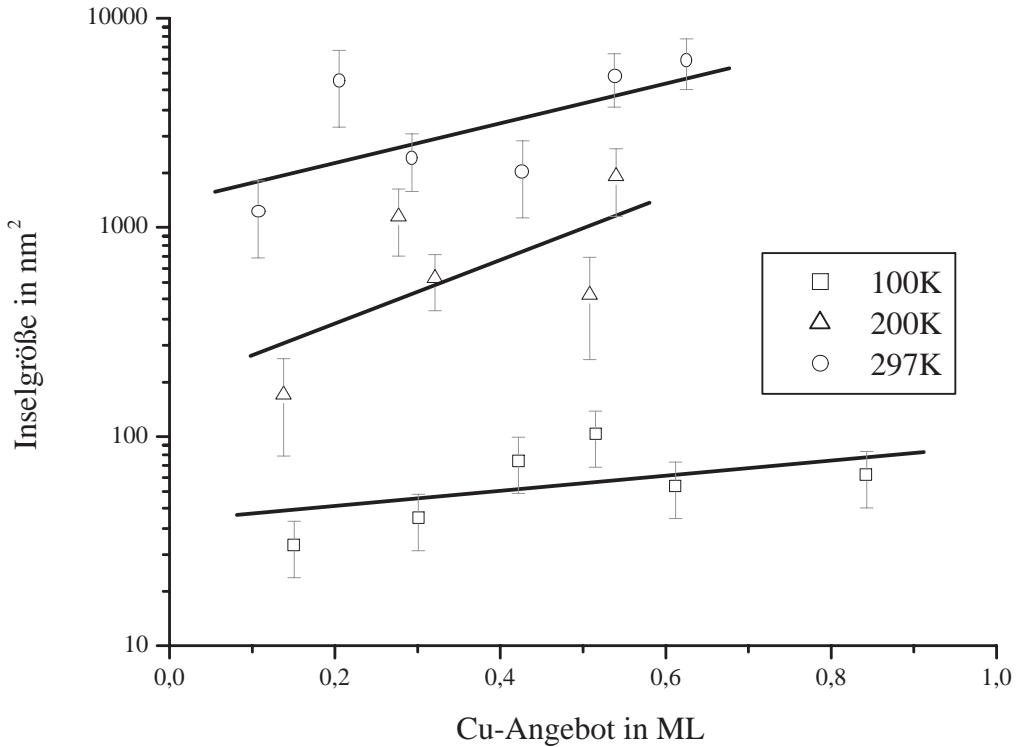
$$\frac{D}{F} \approx \frac{l^6}{\ln(l^2)} . \quad (4.4)$$

$D$  bezeichnet die Diffusionskonstante und  $F$  den Fluß der Adatome. Diese charakteristische Länge kann als der mittlere Inselabstand oder aber als der mittlere freie Diffusionsweg der Adatome interpretiert werden. Der mittlere Inselabstand wird aus den obigen Daten bestimmt. Setzt man zwei für verschiedene Temperaturen ermittelte Inselabstände ins Verhältnis, so kann aus dem sich ergebenden Verhältnis der Diffusionskonstanten  $D_{T1}/D_{T2}$  mittels Glg. 2.12 die Höhe der Diffusionsbarriere bestimmt werden. Für Temperaturen unterhalb 200 K ergibt sich ein Wert von  $E_d = 93 \pm 7$  meV. Dieser Wert stimmt gut mit dem oben angegebenen Wert von  $E_d = 90$  meV überein. Oberhalb von 200 K verdoppelt sich dieser Wert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen Temperaturen nicht nur Monomere sondern auch größere Cluster (Dimere) über die Oberfläche diffundieren und die Diffusionsbarriere dieser größeren Cluster ebenfalls mit in die Berechnung eingeht.

Die Größenänderung der Inseln in erster Lage in Abhängigkeit vom Cu-Angebot und der Temperatur zeigt die Abb. 4.15. Es ist zu erkennen, daß die Inselgröße mit Erhöhung des Cu-Angebotes zunimmt, wobei bei Temperaturen über 100 K die Inseln schneller größer werden als bei 100 K. Aus diesen Daten und den Daten der Abb. 4.13 kann das Auftreten von Koaleszenz bis zu einem Cu-Angebot von 0,6 ML (bzw. 0,8 ML für Temperaturen unter 160 K) ausgeschlossen werden. Das Auftreten von Koaleszenz ist mit einer stärkeren Zunahme der Inselgröße und einer Abnahme der Inseldichte bei größerem Cu-Angebot verbunden. Beides wird hier nicht beobachtet.

Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß Adatome auch auf die Inseln in erster Lage treffen. Diese diffundieren über die Insel, ein Teil von ihnen diffundiert über den Inselrand und wird die Inseln in der ersten Lage vergrößern. Der andere Teil verbleibt auf der Insel und kann auf dieser wiederum Inseln bilden. Mit Abnahme der Temperatur nimmt die Größe des kritischen Keimes ab. Wie KYUNO UND EHRLICH [Kyu00] zeigten, ändert sich dadurch sprunghaft die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Inselwachstum in der zweiten Lage. Somit entstehen bei tiefen Temperaturen vermehrt Inseln in höheren Lagen. Dies geht mit einer verringerten Zunahme der Inselgröße in der ersten Lage einher, wie in Abb. 4.15 an der Abnahme des Anstieges zu erkennen ist. Damit bestätigt sich das Auftreten von pyramidalem Wachstum bei tiefen Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit der Inselgröße ist eine Folge der Temperaturabhängigkeit der Inseldichte. Aus den Beziehungen 4.1 und 4.2 ergibt sich, daß die Inselgröße für eine vorgegebene Bedeckung mit zunehmender Inseldichte abnimmt.



**Abb. 4.15:** Verlauf der Größe der Cu-Inseln in Abhängigkeit vom Cu-Angebot bei verschiedenen Temperaturen.

Bei geringem Cu-Angebot zeigt die Mehrheit der Inseln ein dendritisches Wachstumsverhalten, insbesondere je tiefer die Probentemperatur beim Inselwachstum ist. Dendritische Wachstumsstrukturen lassen sich sowohl bei an Raumtemperatur gewachsenen kompakten Inseln als auch bei einigen großen verzweigten Inseln nachweisen.

Daraus ableitend läßt sich feststellen, daß dendritische Wachstumsstrukturen immer dann beobachtet werden können, wenn sich das entsprechende System während des Wachstumsprozesses nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. In Verbindung mit den im Kapitel 2.3 beschriebenen Asymmetrien, bezüglich der Diffusion von Adatomen entlang der beiden Inselrandtypen, kommt es daher zu den beobachteten Inselformen.

Aus den Abbildungen der vorhergehenden Abschnitte wird ersichtlich, daß das Wachstum der Arme von dendritischen Cu-Inseln von beiden Inselrandtypen ausgeht. Eine Analyse der Breite dieser Arme zeigt, daß es keine signifikanten Unterschiede zwischen den in verschiedenen Richtungen gewachsenen Armen gibt. Daraus folgt, daß die Bedingungen für die Diffusion am Inselrand unabhängig vom Randtyp sind.

Temperatur	Bedeckung in ML		
	0.2 ... 0.3	0.5 ... 0.6	> 0.6
RT	6.5 nm	8.5 nm	12.0 nm
200 K	3.5 nm	5.6 nm	
100 K	1.5 nm	2.0 nm	2.5 nm

**Tab. 4.1:** Breite der dendritischen Arme der Inseln. Alle Angaben sind mit einem Fehler von  $\pm 10\%$  behaftet.

Die Tabelle 4.1 zeigt für verschiedene Cu-Angebote und verschiedene Temperaturen die Breite der Arme. Mit Erhöhung des Cu-Angebotes nimmt auch die Breite der Arme zu. Durch die zunehmend auf die Insel gelangenden Adatome diffundiert ein ebenfalls größer werdender Anteil zum oberen Inselrand und gelangt, falls die Schwoebelbarriere am Inselrand überwunden werden kann, an die Unterseite des Inselrandes. Der größte Teil dieser Atome wird nun am Inselrand verbleiben und dort entlang diffundieren, da deren Energie meist nicht ausreicht, diesen zu verlassen. Somit wird das Wachstum der Arme gefördert. Das Breitenwachstum ist zugunsten des Längenwachstums bevorzugt, das dieses Wachstum aus der Insel heraus erfolgt. Die im Kapitel 2.3 beschriebene Asymmetrie bezüglich der Besetzung der beiden Inselrandtypen durch unterschiedliche Diffusionswege der Adatome von der Terrasse zum Inselrand hat demzufolge keinen Einfluß auf das Wachstum mehr.

Mit Abnahme der Temperatur wird eine deutliche Verringerung der Armbreite der Inseln beobachtet. Für am Inselrand entlang diffundierende Adatome wird es mit sinkender Temperatur immer schwieriger, die wirkende Energiebarriere zu überwinden. Dadurch legen sie nur noch kurze Wege am Inselrand zurück. Auch treffen weniger Adatome am Inselrand ein, da die Diffusion auf den Terrassen gehemmt ist. Durch das Zusammentreffen zweier Atome am Inselrand kommt es zur Ausbildung von zusätzlichen Kanten, deren Häufigkeit mit Temperaturabnahme zunimmt. Bedingt durch die geringen Diffusionswege der diffundierenden Adatome können diese Kanten nicht ausgeglichen werden. Der Inselrand rauht auf.

Zur Abschätzung der Energiebarriere für die Diffusion der Adatome am Inselrand kann die Temperaturabhängigkeit charakteristischer Größen, wie die Breite der Arme, benutzt werden (siehe Kapitel 2.3). Mit Anwendung der Daten von BARTELTT UND EVANS über den Zusammenhang von diesen Größen und dem Verhältnis von Sprungrate zur Aggregationsrate von Adatomen am Inselrand [Bar94a] ergibt sich für die Energiebarriere der Diffusion von Cu-Atomen entlang des Inselrandes ein Wert von 160 meV. Im Vergleich zur Energiebarriere für die Diffusion einzelner Cu-Atome auf der Ru(0001)-Oberfläche folgt daraus, daß die Diffusion am Inselrand gehemmt ist. Die im Gegensatz dazu stehenden deutlich höheren Werte, die von BARTELTT UND EVANS [Bar94a] beispielsweise für Au/Ru(0001) zu E=250 meV ermittelt worden sind, erklären sich dadurch, daß Au auf Ru(0001) eine positive Gitterfehlanpassung aufweist. Dadurch behindern die inselbildenden Atome die Diffusion der Atome entlang des Inselrandes. Die Atome müssen über energetisch ungünstige Brücken- oder Ontop-Plätze wandern, welches sich in einer Erhöhung der Diffusionsbarriere auswirkt.

Die Form der Inseln bei Raumtemperatur stimmt mit den von GÜNTHER [Gue94] gefundenen Ergebnissen überein. Mit dem Übergang zu tieferen Temperaturen verschwinden die glatten Inseln, die dendritisch gewachsenen Formen mit und ohne kompakten Kern überwiegen. Bis zu Temperaturen von 160 K werden auf den glatt erscheinenden Inseln Rekonstruktionen vorgefunden. Auf den rauheren Inseln sind nie Rekonstruktionsstrukturen zu finden. Mit dem Übergang zu Temperaturen  $< 160$  K verschwinden die Rekonstruktionen vollständig.

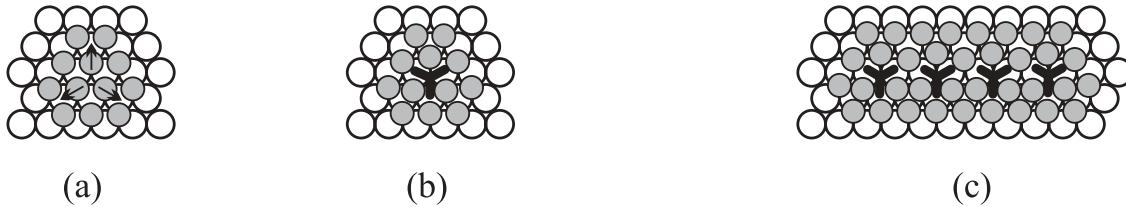
Das Auftreten von Rekonstruktionen auf Cu-Inseln im Submonolagenbereich wird bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur nicht beobachtet. Die erste Lage wächst bei erhöhten Temperaturen pseudomorph auf. Bedingt durch die Fehlanpassung zwischen Cu- und Ru-Gitter ist diese erste Lage verspannt. Erst in der zweiten Lage wird diese Ver- spannung durch Einbau eines zusätzlichen Atomes abgebaut, die uniaxiale Rekonstruktion, erkennbar an den charakteristischen Streifenstrukturen, tritt auf.

Die bei Raumtemperatur und Temperaturen bis zu 160 K beobachteten Rekonstruktionsstrukturen ähneln denen der uniaxialen Rekonstruktion. Während des Inselwachstums wird auch bei diesen Strukturen ein zusätzliches Cu-Atom eingebaut, um die Verspannung in der entstehenden Schicht abzubauen. Da die erste Lage das Stapelverhalten des Substrates fortsetzt [Fei94], befinden sich die Cu-Atome auf hcp-Plätzen und weichen nun auf fcc-Plätze aus. Dadurch entstehen Streifenstrukturen, die jedoch in ihrer Längenausdehnung kürzer sind als Streifen der uniaxialen Rekonstruktion. Ebenso häufig treten Richtungswechsel auf, so daß unter anderem auch dreieckige Rekonstruktionsstrukturen entstehen. Diese Rekonstruktionen sind jedoch bei Temperaturen über 400 K nicht stabil.

Daß bei tieferen Temperaturen die Rekonstruktionen nicht mehr auftreten, wird verständlich, wenn in die Betrachtung zur Entstehung der Rekonstruktion die Inselgröße mit einbezogen wird. In der die Rekonstruktion beschreibenden Einheitszelle befinden sich entlang der dichtgepackten Richtung 16 Atome, die eine Länge von 4,3 nm einnehmen. Diese Ausdehnung muß eine Insel mindestens besitzen, damit die Rekonstruktion beobachtet werden kann. Bei tiefen Temperaturen wachsen die Inseln in dendritischen Formen auf. Die Breite der Arme dieser Inseln ist kleiner als 4,3 nm. Dadurch kann bei tiefen Temperaturen die Rekonstruktion nicht entstehen.

GÜNTHER wies in seiner Arbeit darauf hin, daß Cu-Atome, die sich auf der pseudomorph verspannten Schicht befinden, in diese eingebaut werden können, um die Verspannung abzubauen. Die Wahrscheinlichkeit, einzelne Cu-Atome auf der Schicht zu finden, verringert sich jedoch stark mit dem Entstehen von Cu-Inseln auf dieser Schicht. Die Cu-Atome werden dann bevorzugt am Wachstum dieser Inseln beteiligt sein. Das Wachstum in der zweiten Lage tritt ab einer Bedeckung von 0,4...0,5 ML auf. Bei tiefen Temperaturen haben die Inseln in erster Lage bei diesem Cu-Angebot noch nicht die Größe erreicht, damit Rekonstruktion auftreten kann. Mit weiterem Wachstum der Inseln in erster Lage stehen durch den Inselbildungsprozeß in zweiter Lage keine Atome aus der zweiten Lage zum Einbau in die erste Lage zur Verfügung, so daß die Rekonstruktion sich nicht ausbilden kann.

Neben den Inseln mit Rekonstruktionsstrukturen finden sich Inseln, die viele Löcher aufweisen. Das tritt vor allem bei der Ausbildung kompakter Kerne dendritisch gewachsener Inseln auf (vgl. Abb. 4.3(a), Abb. 4.10(a)). Die Löcher entstehen dadurch, daß sich mit



**Abb. 4.16:** Entstehung der Defektstruktur nach [Gue94]. Jeweils drei Atome verschieben sich (a), es entsteht zwischen den drei Atomen eine ‘‘Y’’-artige Vertiefung (b). Durch Aneinanderreihung der Einzeldefekte entstehen z. B. Liniendefekte (c).

zunehmender Breite der Arme diese berühren und verschmelzen. Dabei bleiben Löcher als Reste der Bereiche zwischen den Armen übrig.

Diese Löcher sind unabhängig von der Aufrauhung der Inseln. Diese Aufrauhung, die nicht auf den kompakten Inseln auftritt, ist von PÖTSCHKE ET AL. und GÜNTHER [Poe91b; Gue94] an Cu-Schichten im Submonolagenbereich gefunden worden, welche bei Raumtemperatur gewachsen sind. Ähnliche Strukturen treten auch an Ni-Schichten auf Ru(0001) [Mey95] und an homoepitaktisch gewachsenen Pt(111)-Oberflächen [Bot92] auf. In älteren Arbeiten wurde die Aufrauhung dadurch beschrieben, daß sich im Falle der Ru(0001)-Oberfläche die Adatome sowohl auf hcp- als auch auf fcc-Plätzen befinden können. Der Übergang von einem Stapeltyp zum anderen erfolgt, analog zur uniaxialen Rekonstruktion, über Brückenplätze. Dadurch entstehen helle Streifen entlang der dichtgepackten  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen, die von den Autoren als Domänenwände bezeichnet werden. Durch Kombination dieser Domänenwände werden größere streifenartige sowie dreieckige Strukturen erzeugt. GÜNTHER konnte diese Strukturen atomar auflösen und ein Hartkugelmodell erstellen. Dabei führte er die Strukturen auf einen Einzeldefekt zurück, aus dem alle anderen Strukturen durch geeignete Aneinanderreihung dieses Defektes erzeugt werden. Die Abb. 4.16 verdeutlicht das Entstehen des Defektes und der daraus gebildeten Strukturen. Bei diesem Defekt verschiebt sich ein Cu-Atom innerhalb der pseudomorphen Schicht in Richtung zweier nächst benachbarter Cu-Atome. Durch die Verschiebung wird die Wechselwirkung mit den anderen beiden nächsten Nachbarn derart gestört, daß diese sich ebenfalls aus ihren Positionen verschieben. Als Ergebnis entsteht zwischen den drei Cu-Atomen eine ‘‘Y’’-artige Vertiefung. Die Folge dieser Defektstruktur ist ein lokaler Abbau der durch die Gitterfehlanpassung verursachten Spannungen in der Cu-Schicht. Diese Strukturen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht atomar abgebildet werden. Dennoch ist der Unterschied zwischen den glatten und rauen Schichten zu erkennen (Abb. 4.5). Diese rauen Inseln werden bei tiefen Temperaturen nicht mehr gefunden. Dabei verschwindet die Aufrauhung bei Abnahme der Temperaturen eher als die Rekonstruktion auf den glatten Inseln. Bei tiefen Temperaturen können sich die Cu-Atome innerhalb der Cu-Schicht nicht mehr verschieben.

Wie aus den Abbildungen der Abschnitte 4.2 und 4.3 zu erkennen ist, wirken die Stufen als Fallen für diffundierende Cu-Atome auf der tiefergelegenen Terrasse. Dies hat ein von der Stufenkante ausgehendes Inselwachstum auf der vorgelagerten, tieferliegenden Terrasse

Temperatur	Bedeckung in ML		
	0.2 ... 0.3	0.5 ... 0.6	> 0.6
RT	7.0 nm	12.7 nm	14.2 nm
200K	3.1 nm	5.7 nm	
100K	3.3 nm	2.4 nm	2.1 nm

**Tab. 4.2:** Breite der an Stufenkanten gewachsenen Inseln. Alle Angaben sind mit einem Fehler von  $\pm 20\%$  behaftet.

zur Folge. Im Gegensatz dazu steht das Wachstum auf den Oberseiten. Dort werden heran-diffundierende Cu-Atome lediglich an der Stufenkante reflektiert, ein von der Stufenkante ausgehendes Inselwachstum wird nicht beobachtet. Als Ursache ist hier ein großer Wert der Schwoebelbarriere zu sehen, der den Materialtransport über die Stufenkante nach unten verhindert.

Der Keimbildungsprozeß an Stufenkanten unterscheidet sich von dem auf den Terrassen grundlegend. Auf einer Terrasse müssen in Abhängigkeit von der Temperatur zwei oder mehrere Cu-Atome zusammentreffen, um einen stabilen Keim zu bilden. An dem auf diesen homogenen Keimbildungsprozeß folgenden Wachstumsprozeß beteiligen sich die in der Umgebung der Insel befindlichen mobilen Cu-Atome bzw. Cu-Cluster. Dadurch entsteht in der Umgebung der Insel eine Verarmungszone an Cu-Atomen, die von der Inselgröße, der Cu-Atomdichte und der Mobilität und damit auch von der Substrattemperatur abhängt.

Eine Stufenkante stellt in diesem Sinne für die Cu-Atome einen unendlich großen Keim dar. Die Breite der Verarmungszone hängt nur noch von der Cu-Atomdichte und der Mobilität der Cu-Atome ab. Nur Cu-Atome, die sich innerhalb der Verarmungszone befinden, tragen zum Inselwachstum an der Stufenkante bei. Für Terrassen, die schmäler als die Verarmungszone sind, hat das zur Folge, daß außer an der Unterseite der Stufenkante, keine weiteren Inseln wachsen können (Abb. 4.4 verdeutlicht dieses Verhalten). Mit Abnahme der Temperatur verringert sich die Mobilität der Cu-Atome, das bei einem konstanten Adatom-Fluß zu einer Abnahme der Breite der Verarmungszone führt. Dadurch entstehen bei tiefen Temperaturen auch auf schmalen Terrassen und in der Nähe von Stufenkanten noch Inseln (Abb. 4.6).

Erreichen Adatome die Stufenkante, so diffundieren diese an der Stufenkante entlang, bis sie auf andere Adatome treffen und Inseln bilden. Dieser Prozeß zeichnet sich dadurch aus, daß sich die Cu-Atome an der Stufenkante immer auf hcp-Plätzen befinden und die so entstehenden Inseln das hcp-Gitter des Substrates fortsetzen. Die Inseln besitzen immer eine glatte Oberfläche, bei größeren Inseln wird die Verspannung in der Cu-Schicht durch die beschriebene uniaxiale Rekonstruktion abgebaut (Abb. 4.5). Im Gegensatz dazu steht der Keimbildungsprozeß auf den Terrassen, der sowohl auf hcp- als auch auf fcc-Plätzen starten kann. GÜNTHER [Gue94] fand, daß ein großer Teil der dendritisch gewachsenen Inseln auf den fcc-Plätzen des Substratgitters entsteht.

Die Kinetik der an den Stufenkanten diffundierenden Cu-Atome gleicht der an den In-

Temperatur	Bedeckung in ML		
	0.2 ... 0.3	0.5 ... 0.6	> 0.6
RT	9 ... 14 nm	15 ... 20 nm	16,5 ... 19 nm
200 K	4,5 ... 13 nm	7,5 ... 11 nm	
100 K	5 ... 18 nm	3 ... 4 nm	2,5 ... 3,5 nm

**Tab. 4.3:** Abstände zwischen den an Stufenkanten gewachsenen Inseln. Alle Angaben sind mit einem Fehler von  $\pm 20\%$  behaftet.

selrändern. In Tab. 4.2 ist die Breite der an den Stufenkanten gewachsenen Inseln in Abhängigkeit von Temperatur und Bedeckung des Ru(0001)-Substrates mit Cu dargestellt. Es fällt zunächst auf, daß die Inseln an den Stufenkanten breiter sind als die Arme der dendritisch gewachsenen Inseln. Dieser Effekt läßt sich durch eine höhere Mobilität der Cu-Atome an den Stufenkanten als an den Inselrändern erklären. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit größer, eine existierende Insel zu treffen und diese zu vergrößern als weitere Keime zu bilden.

Mit zunehmendem Cu-Angebot nimmt die Breite der Inseln für Temperaturen  $> 200\text{ K}$  der Theorie entsprechend zu. Dies ist gleichzeitig mit einer Abnahme der eindimensionalen Inseldichte an der Stufenkante verbunden. In Tab. 4.3 sind die gemessenen Abstände zwischen den Inseln an der Stufenkante eingetragen. Diese Werte spiegeln den Verlauf der 1D-Inseldichte wider.

Völlig anders verhalten sich die Inseln bei Temperaturen unterhalb 200 K. Mit zunehmendem Cu-Angebot nimmt bei diesen Temperaturen die Inselgröße ab. Gleichzeitig erhöht sich die Zahl der Inseln an den Stufenkanten. Die Erklärung dafür liegt darin, daß die Mobilität der Cu-Atome an den Stufenkanten jetzt so gering ist, daß sie eher mit herandiffundierenden Cu-Atomen zusammentreffen als bestehende Inseln zu erreichen.

Durch die geringere Breite der Verarmungszone vor den Stufenkanten bei tiefen Temperaturen stehen weniger Cu-Atome zur Inselbildung an Stufenkanten zur Verfügung. Dies bewirkt einerseits, daß die Inseln am Inselrand mit Abnahme der Temperatur kleiner werden. Zum anderen bewirkt dies bei geringen Cu-Bedeckungen, daß an den Stufenkanten nur vereinzelt Inseln entstehen.

Interessant ist, daß die Stufenkanten selbst bei großem Cu-Angebot nicht vollständig mit Cu bedeckt werden. Dies ist durch den fehlenden Materialtransport von der oberen Terrasse der Stufenkante begründet. Cu-Atome auf der unteren Terrasse werden bei der Diffusion auf die Spitzen bestehender Inseln an der Stufenkante treffen. Dadurch wachsen die Inseln weiter auf die untere Terrasse hinaus und immer weniger Cu-Atome gelangen in die Nähe der Stufenkante. Cu-Atome, die sich mit zunehmender Inselgröße auf den Inseln befinden, können diese zwar verbreitern, doch setzt dadurch auch das Wachstum in zweiter und höheren Lagen auf den Inseln ein.

# 5 Das Wachstum von Kupfer auf sauerstoffvorbedecktem Ruthenium(0001)

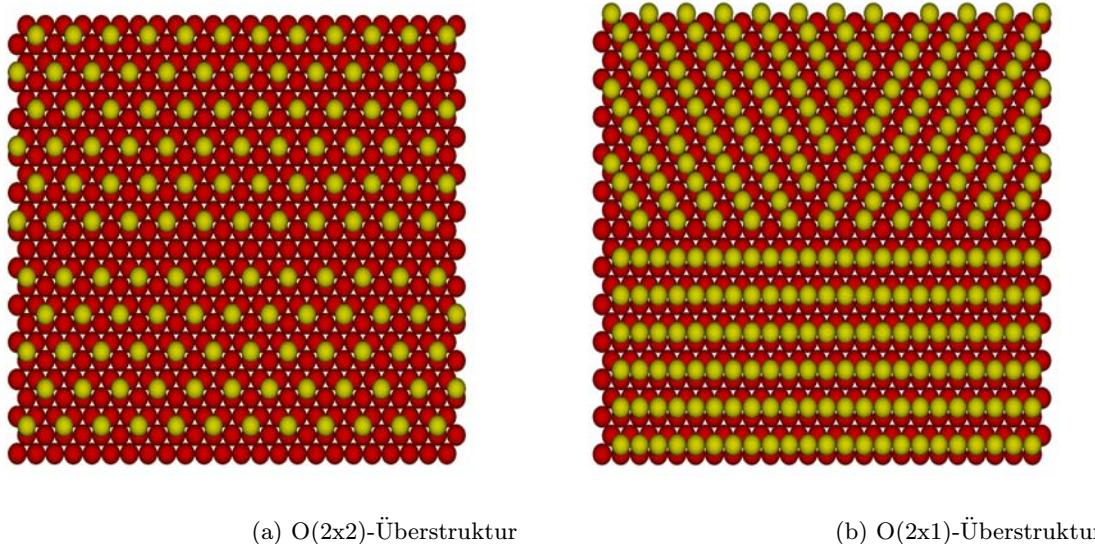
Inhalt dieses Kapitels ist das Wachstum von Kupferfilmen im Submonolagenbereich auf der mit Sauerstoff vorbelegten Ru(0001)-Oberfläche. Um eine Einordnung der Ergebnisse zu ermöglichen, wird zunächst ein Überblick über die verschiedenen Sauerstoffstrukturen auf der Ru(0001)-Oberfläche sowie eine Übersicht über Wachstumsexperimente zu Cu-Filmen auf der sauerstoffvorbedeckten Ru(0001)-Oberfläche gegeben. Daran folgt die Darstellung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse für das Wachstum von Cu-Inseln auf der O(2x2)/Ru(0001)- bzw. der O(2x1)/Ru(0001)-Struktur. Für die O(2x2)/Ru(0001)-Struktur erfolgt wieder eine Darstellung der Bedeckungsabhängigkeit des Inselwachstums für zwei vorgegebene Temperaturen von 260 K bzw. 100 K sowie der Temperaturabhängigkeit für vorgegebene Cu-Angebote von 0,25 ML und 0,65 ML. Den Abschluß dieses Kapitels bildet eine Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

## 5.1 Sauerstoffstrukturen auf Ruthenium(0001)

Das System O(2x2)/Ru(0001) ist schon seit über 30 Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, wobei die unterschiedlichsten Methoden der Oberflächenphysik angewandt wurden [Mad75].

Sauerstoff zeigt auf der Ru(0001)-Oberfläche dissoziative Chemisorption. Dabei erfolgt die Adsorption in einem mehrstufigen Prozeß. Im ersten Schritt gelangt ein Sauerstoffmolekül auf die Oberfläche. Auf Grund der geringen Wechselwirkung dieses Moleküls mit dem Substrat ist dieser auch als Precursor-Zustand bezeichnete physisorbierte Zustand auf der Oberfläche mobil. Im zweiten Schritt wird der physisorbierte Zustand durch Dissoziation in einen chemisorbierten überführt. Dabei besteht eine erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit in der Nähe von schon mit Sauerstoffatomen besetzten Plätzen. Durch LEED-Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Sauerstoffatome auf den dreifach koordinierten hcp-Plätzen der Ru(0001)-Oberfläche sitzen [Lin89; Pfn89]. Die hohe Bindungsenergie eines Sauerstoffatoms auf einem hcp-Platz der Oberfläche bewirkt eine rasche atomare Bindung des Sauerstoffes. Der räumliche Abstand der Sauerstoffatome ist dabei vor allem bei tiefen Temperaturen gering und beträgt bei 100 K nur zwei bis drei Gitterkonstanten. Bei Raumtemperatur hat der Abstand dann aber auf sechs und mehr Gitterabstände zugenommen [Nil97].

In Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot entstehen bei Raumtemperatur verschiedene Überstrukturen. Bis zu einem Angebot von ca. 1 L O<sub>2</sub> kommt es zur Ausbildung einer

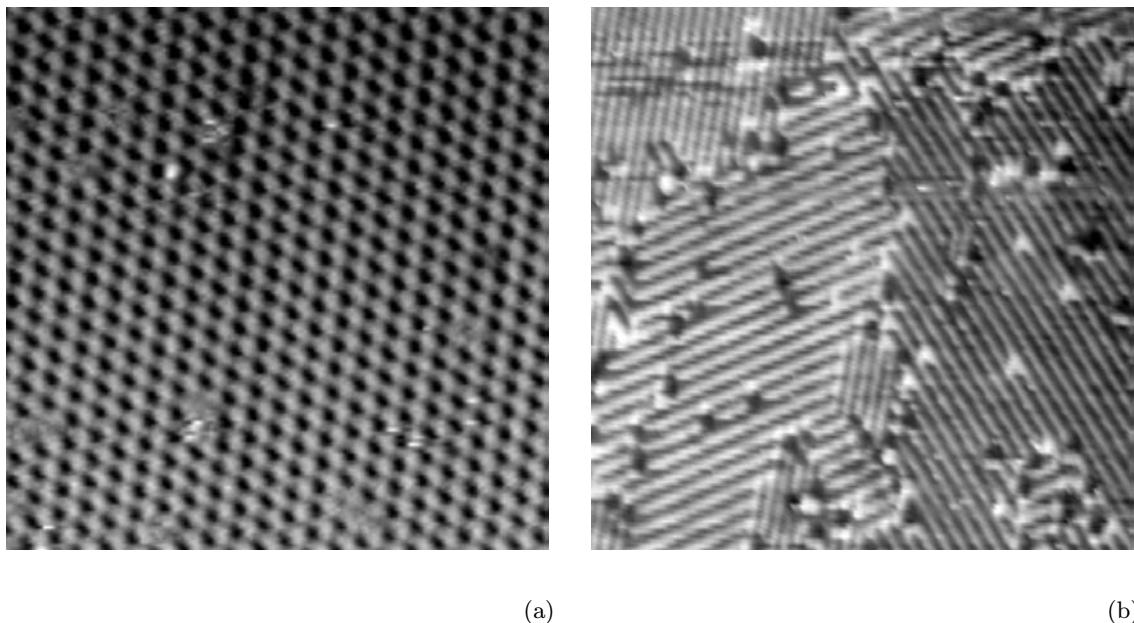


**Abb. 5.1:** Schematische Darstellung der Sauerstoffüberstrukturen. Die Domänengrenze in (a) wird durch die zwei lediglich gegeneinander verschobenen O(2x2)-Strukturen erzeugt. In (b) entstehen die Domänengrenzen durch das Zusammenstoßen der in verschiedene Richtungen orientierten O(2x1)-Gitter.

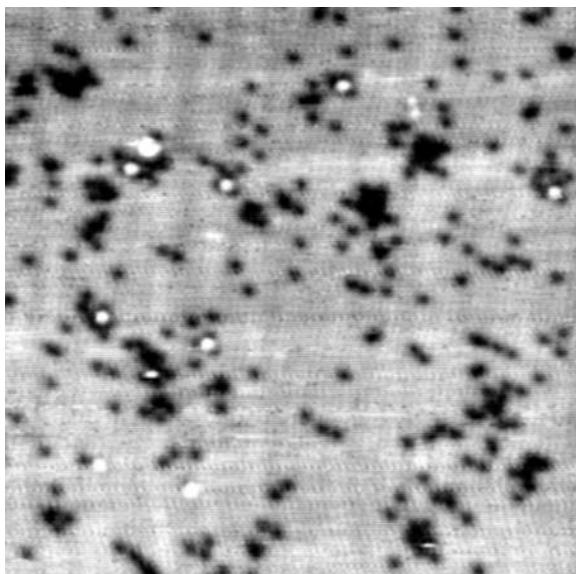
p(2x2)-Überstruktur (Abb.5.1(a)) mit einer integralen Bedeckung von 0.25 ML. Eine Erhöhung der Dosis führt dann bei 5...10 L O<sub>2</sub> zu einer p(2x1)-Überstruktur (Abb.5.1(b)). Die p(2x1)-Überstruktur zeigt, bedingt durch die Symmetrie der Unterlage, drei Domänenstrukturen, die jeweils um einen Winkel von 120° gegeneinander gedreht sind. Aber auch auf der O(2x2)-Struktur existieren vier verschiedene Domänen entsprechend den vier verschiedenen hcp-Plätzen in einer (2x2)-Überstruktur. Beide Überstrukturen zeigen im LEED ein p(2x2)-Muster und lassen sich deshalb nur durch Intensitätsmessungen voneinander unterscheiden.

Die p(2x2)-Struktur stellt sich schon bei einer integralen Bedeckung  $\theta$  kleiner als 0,25 ML in Form von Sauerstoffinseln durch die laterale Wechselwirkung der Sauerstoffatome untereinander ein. Eine Erhöhung der integralen Bedeckung komprimiert dann diese Struktur, wodurch die p(2x1) entsteht. Der Übergang von p(2x2) nach p(2x1) erfolgt nicht schlagartig. Es werden vielmehr Zwischenzustände, die durch eine merkliche Aufrauhung der Oberfläche gekennzeichnet sind, durchlaufen. Eine weitere Kompression ist im Prinzip nicht möglich, deshalb wird die p(2x1)-Struktur auch als Sättigungsstruktur bezeichnet. Allerdings gibt es Untersuchungen von PARROT ET AL. und PEDEN ET AL., die bei sehr hohen Sauerstoffdosen (>1000 L) eine (1x1)-Struktur beobachtet haben [Par79; Ped91]. Ebenso gibt es Hinweise auf das Entstehen einer (2x2)-Lochstruktur.

Ein Beispiel für eine nahezu defektfreie O(2x2)-Struktur ist in Abb. 5.2(a) zu sehen. In der danebenstehenden Abb. 5.2(b) ist die O(2x1)-Struktur erkennbar. Hier sind neben den Defekten in der O(2x1)-Struktur die drei verschiedenen Domänen sichtbar.



**Abb. 5.2:** Sauerstoffüberstrukturen. (a) die fast defektfreie O(2x2) Überstruktur ( $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ ,  $-1,7 \text{ V}$ ,  $14 \text{ nA}$ ,  $1 \text{ L O}_2$ ), (b) Domänen der O(2x1) Überstruktur im RTM ( $160 \times 160 \text{ \AA}^2$ ,  $-1,5 \text{ V}$ ,  $10 \text{ nA}$ ,  $5 \text{ L O}_2$ ).



**Abb. 5.3:**  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ,  
ca.  $0,25 \text{ ML}$  Sauerstoff auf Ru(0001) bei  $80\text{K}$ .

Die einzelnen dunklen Punkte sind die Sauerstoffatome, von denen sich ein Teil zu Paaren zusammengeschlossen hat. Die größeren dunklen Stellen sind Gruppen von einzelnen Sauerstoffatomen. In diesen sind keine Strukturen erkennbar.

Mit Abnahme der Probentemperatur ändert sich das Adsorptionsverhalten des Sauerstoffes. Zunächst wird eine Abnahme des Abstandes der dissozierten Sauerstoffatomepaare beobachtet. Unterhalb von 160 K verschwindet die Ausbildung der (2x2)- und (2x1)-Überstrukturen. Statt dessen entstehen unregelmäßig geformte Inseln, bei denen nahezu jeder hcp-Platz besetzt ist. Zwischen diesen Inseln befinden sich bei höheren Sauerstoffbedeckungen Inseln, bei denen die Dichte der Sauerstoffatome der bei Raumtemperatur beobachteten p(2x1)-Struktur nahe kommt. Die Folge davon ist, daß im Tieftemperaturbereich die Bedeckung auf 0,55...0,6 ML angestiegen ist. Dies wurde durch RTM-Untersuchungen [Nil98] sowie durch TDS- und Austrittsarbeitmessungen bestätigt [Kal92].

PIERCY ET AL. gaben in ihren Arbeiten ein Phasendiagramm für die verschiedenen Sauerstoffstrukturen an und verwendeten dabei zur Beschreibung ein Gittergasmodell [Pie92]. Die Autoren beobachteten, daß der Sauerstoff auch auf fcc-Plätzen zu finden ist. Dabei geben sie einen Unterschied in der Bindungsenergie zwischen hcp- und fcc-Platz zu 0,52 eV an.

## 5.2 Überblick über das Wachstum von Kupfer auf sauerstoffvorbelegten Ru(0001)-Oberflächen

Das Vorhandensein von Sauerstoff auf der Oberfläche beeinflußt das Wachstumsverhalten dünner Cu-Filme drastisch. Für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur sind mit verschiedensten Untersuchungsmethoden die Morphologie und das Wachstumsverhalten der Schichten untersucht worden. Allen Untersuchungen gemein ist das Ergebnis, daß die Vorbedeckung der Ru(0001)-Oberfläche mit Sauerstoff das dreidimensionale Inselwachstum bzw. Multilagenwachstum im Temperaturbereich oberhalb 300 K in ein zweidimensionales Lagenwachstum überführt, das glattere Filmmorphologien zur Folge hat.

Die AES- und TDS-Untersuchungen von KALKI zeigen, daß bei Wachstumstemperaturen von 100 K kein Lagenwachstum stattfindet [Kal92]. Für Wachstumstemperaturen von 300 K und 420 K wurde Lagenwachstum wie bei der sauerstofffreien Oberfläche gefunden. Bei einer Temperatur von 640 K wurde, ähnlich wie bei 100 K, kein Lagenwachstum oberhalb eines Cu-Angebotes von 2 ML festgestellt.

Wesentlich ist die Frage, wie sich der Sauerstoff während des Wachstums der Cu-Inseln verhält. Untersuchungen mit XPD [Rue99] weisen darauf hin, daß dreidimensionale Inseln im Wachstumsprozeß bis 3 ML Kupfer bei Temperaturen von 600 K entstehen und dabei der Sauerstoff auf die Kupferschichten gelangt. Die Sauerstoffatome sind auf den Kupferfilmen hochmobil und bilden ungeordnete Strukturen.

Andere Untersuchungen, die mittels AES, LEED und He-Ionen-Streuung durchgeführt worden sind [She95] zeigen jedoch, daß nur etwa 70 % des Sauerstoffes auf die Inseloberfläche gelangt. Gleichzeitig wurde mittels LEED das Verschwinden der Spots für die p(2x1)- und p(2x2)-Strukturen des Sauerstoffes festgestellt.

Die Austrittsarbeitmessungen von WOLTER ET AL. weisen im Temperaturbereich von 350 K bis 450 K auf ein Lagenwachstum und damit auf das Fließen des Sauerstoffes auf die Kupferfilme bis über 80 ML Cu hin [Wol93]. Von KALKI ET AL. wurde die Bewegung der

Sauerstoffatome auf die Kupferschichten auch für Temperaturen von 100 K bei Schichtdicken bis zu 50 ML Kupfer nachgewiesen [Kal93].

Genauere Untersuchungen zum Einfluß des Sauerstoffes auf das Wachstum von Cu-Filmen mittels RTM führten WOLTER ET AL. für Temperaturen von 300 K bis 450 K durch [Wol97]. Für Sauerstoffvorbedeckungen  $\Theta_O < 0,1$  ML erfolgt das Wachstum ähnlich dem der sauerstofffreien Oberfläche. Lagenwachstum wird für  $0,2 < \Theta_O < 0,5$  ML und Temperaturen um 400 K beobachtet. Es treten zwei verschiedene O/Cu Strukturen auf. Die als A-Typ bezeichnete Struktur zeigt etwas lokale Ordnung, bildet Domänen und tritt bei geringeren Sauerstoffvorbedeckungen auf. Der B-Typ wird bei höheren Sauerstoffvorbedeckungen gefunden und führt zur Bildung von irregulär geformten Cu-Inseln.

Aus LEED Untersuchungen geht unter anderem hervor, daß nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern Cu-O Verbindungen für das zweidimensionale Wachstum verantwortlich sind [Amm98a]. Weiterführende Untersuchungen von MEINEL ET AL. zum Wachstum von Cu-Filmen auf den geordneten O/Cu-Strukturen mittels RTM zeigen, daß die O/Cu-Schicht immer auf den zusätzlich aufgebrachten Cu-Schichten verbleibt und bei 400 K Lagenwachstum hervorbringt [Mei99]. Für dickere Cu-Schichten verschwindet die geordnete O/Cu-Struktur. Die Zusammenhänge mit den Strukturen beim Wachstum von Cu-Filmen auf sauerstoffvorbedeckter Ru(0001)-Oberfläche bestätigen, daß die Cu-O Verbindungen eine wichtige Rolle im Wachstumsprozeß spielen.

## 5.3 Das Inselwachstum auf der O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche

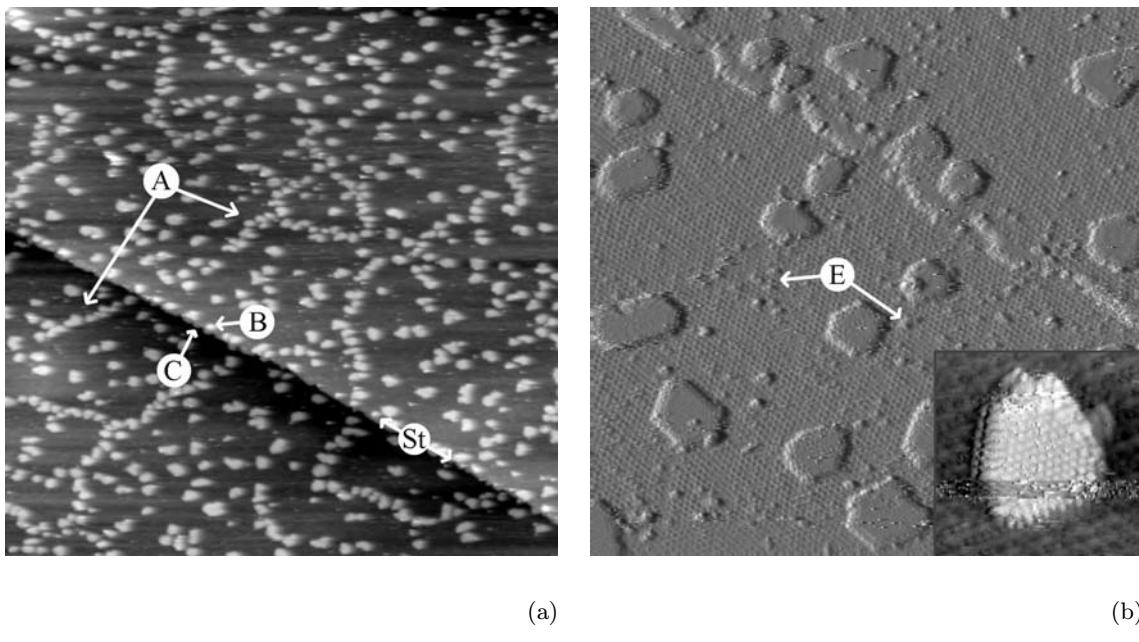
### 5.3.1 Das Inselwachstum in Abhängigkeit vom Cu-Angebot

Das Wachstum von Cu-Inseln im Submonolagenbereich auf der mit der Sauerstoff O(2x2)-Struktur vorbelegten Ru(0001)-Oberfläche ist, im Gegensatz zur sauerstofffreien Ru(0001)-Oberfläche, gekennzeichnet vom Entstehen vieler kleiner Inseln. Für ein Cu-Angebot von 0,25 ML und einer Substrattemperatur von 260 K beträgt die Inseldichte etwa  $1000 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Die Inseln sind, wie Abb 5.4(a) zeigt, über die gesamte Oberfläche verteilt. Ein Teil der Inseln ist aneinandergereiht und bildet längere Ketten (A). Ein Vergleich mit den O(2x2)-Domänen, die vor dem Aufbringen des Cu auf der sauerstoffvorbedeckten Oberfläche beobachtet wurden, läßt den Schluß zu, daß die Inselketten die Domänengrenzen dekorieren. Das bedeutet, daß die Domänengrenzen Keimbildungszentren für das Inselwachstum darstellen.

Neben den Domänengrenzen werden auch die Oberseiten der Stufenkanten (St) dekoriert (B). Dies erfolgt aber nicht in dem Maße wie an den Domänengrenzen. Direkt an der Unterseite der Stufenkanten sind nur wenige Inseln zu finden. Diese sind deutlich kleiner als die bei Abwesenheit des Sauerstoffes beobachteten Inseln und erstrecken sich bevorzugt entlang der Stufenkanten als auf den Terrassen (C).

An den Unterseiten der Stufenkanten sind nur deutlich kleinere Inseln nachweisbar. Eine mögliche Erklärung ist die Annahme eines verminderten Diffusionskoeffizienten von Cu auf O(2x2)/Ru(0001).

Mit dieser Annahme konform ist die um 2 Größenordnungen höhere Inseldichte im Vergleich zur sauerstofffreien Oberfläche. Bei gleichem Cu-Angebot sind demzufolge auch die



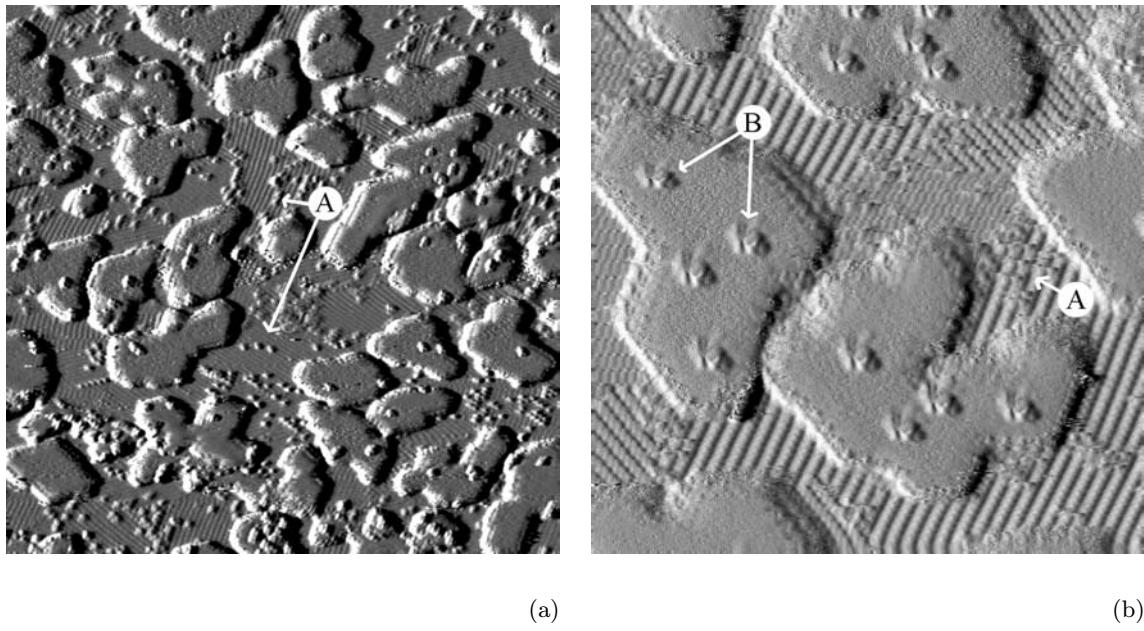
**Abb. 5.4:** 0,25 ML Cu bei 260 K auf O(2x2)/Ru(0001). (a)  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ , -1,52 V, 12,9 nA, (b)  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ , -1,58 V, 13,9 nA.

Inseln kleiner. Sie nehmen jetzt eine mittlere Fläche von etwa  $25 \text{ nm}^2$  ein (zum Vergleich, auf der sauerstofffreien Oberfläche betrug die Inselgröße unter sonst gleichen Bedingungen etwa  $1000 \text{ nm}^2$ ).

Die Inseln sind kompakt, atomar flach und zeigen keine dendritischen Wachstumsformen (Abb. 5.4(b)). Nur auf wenigen Inseln sind in der zweiten Lage einzelne Atome oder kleine Gruppen von Atomen zu erkennen. Zwischen den Inseln ist die O(2x2)-Struktur des Sauerstoffes zu sehen. Dabei ist die O(2x2)-Struktur nicht optimal ausgebildet, an einigen Stellen sind Erhebungen (E) zu erkennen. Ob es sich dabei um einzelne Sauerstoffatome oder aber um Cu-Atome (oder kleine Gruppen von Cu-Atomen) handelt, kann nicht geklärt werden.

Höhenprofilmessungen zeigen, daß die Cu-Inseln bis auf einen Fehler von 10%, die gleiche Höhe bezüglich des Ru(0001)-Substrates besitzen, wie sie beim Wachstum auf der sauerstofffreien Oberfläche vorgefunden werden. Atomare Abbildungen einzelner Cu-Inseln, wie sie im Bildeinsatz von Abb. 5.4(b) zu sehen sind, zeigen im Inselinneren die hexagonale Anordnung von Cu-Atomen. Abstandsmessungen in diesen Strukturen ergeben einen nächsten Nachbarabstand der Cu-Atome von  $2,6 \text{ \AA}$ . Die Cu-Inseln befinden sich dennoch direkt auf der Ru(0001)-Oberfläche. Demzufolge wird beim Wachstum der Inseln der Sauerstoff von dem sich vergrößernden Inselrand verdrängt. Der Inselrand steht in Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen. Dies stellt sich durch einen etwas erhöhten Inselrand dar.

Die Wechselwirkung der Cu-Inseln mit dem auf der Oberfläche befindlichen Sauerstoff wird mit Erhöhung des Cu-Angebotes noch deutlicher. Wie die Abb. 5.5 zeigt, ist bei einem



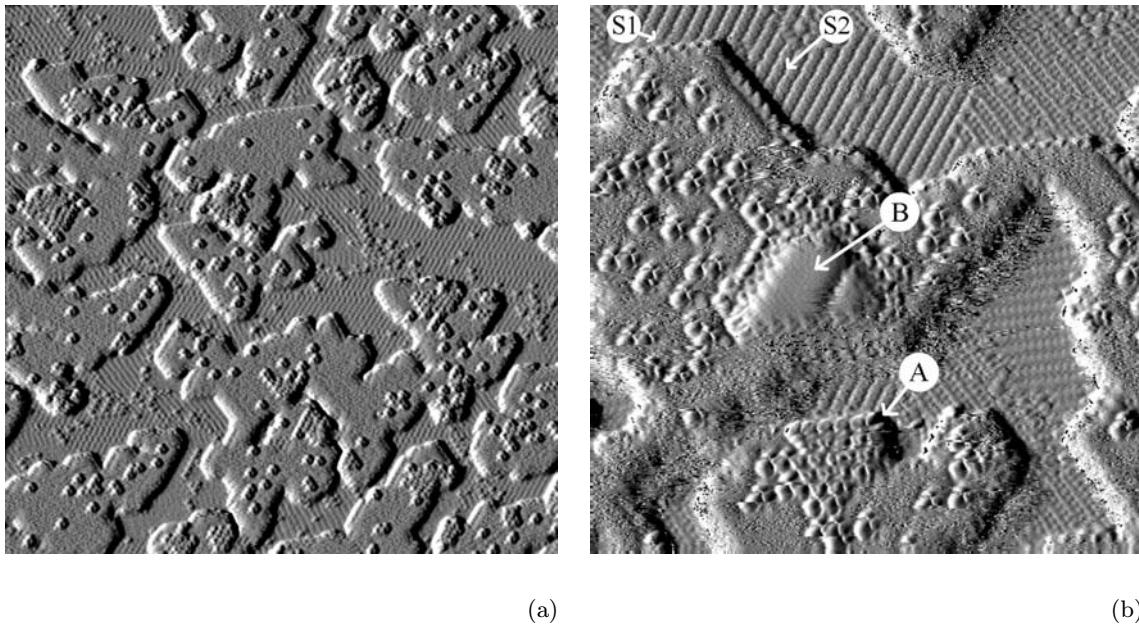
**Abb. 5.5:** 0,5 ML Cu bei 260 K auf  $O(2\times 2)/Ru(0001)$ . (a)  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ , -1,86 V, 13,4 nA, (b)  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ , -1,36 V, 13,4 nA.

Cu-Angebot von 0,5 ML die  $O(2\times 2)$ -Struktur vollständig verschwunden. Statt dessen sind zwischen den Inseln Reihen von Sauerstoffatomen zu erkennen, wie sie für die  $O(2\times 1)$ -Struktur auf  $Ru(0001)$  typisch sind. Es treten alle drei Richtungen der Domänen der  $O(2\times 1)$ -Struktur auf, wobei nie eine Insel von einer Domäne vollständig umschlossen wird. Durch die Vergrößerung der mit Cu-Inseln belegten Oberfläche wird die  $O(2\times 2)$ -Struktur durch Kompression in die  $O(2\times 1)$ -Struktur überführt.

Auf den Sauerstofffreien sind einzelne Atome zu erkennen (A), die in den beiden Abbildungen, bedingt durch veränderte Abbildungsparameter, unterschiedlich dargestellt werden. Dabei kann es sich um Sauerstoffatome handeln, die nicht in die Sauerstoffreihen eingebaut werden konnten.

Die Inseln zeigen eine unregelmäßige Struktur, wobei jedoch die Inselränder weiterhin parallel zu den  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen verlaufen. Die Oberfläche der Inseln bleibt atomar flach, auf den Inseln sind jedoch einzelne Atome (B) zu erkennen. Hier handelt es sich um Sauerstoffatome, die während der Kompression der  $O(2\times 2)$ -Struktur über den Inselrand auf die Inseloberfläche gelangt sind. Diese erscheinen größer als die Sauerstoffatome in den Sauerstoffreihen und weisen in einigen Abbildungen eine dreizählige Symmetrie auf. Die Ursache liegt in einer starken Wechselwirkung mit der darunterliegenden Cu-Schicht, die auch verhindert, daß sich die Sauerstoffatome über die Insel bewegen. Dies konnte durch wiederholte Messungen an der gleichen Probenstelle nachgewiesen werden.

Auffällig sind die Ränder der Insel. Diese lassen Erhebungen entlang des Inselrandes

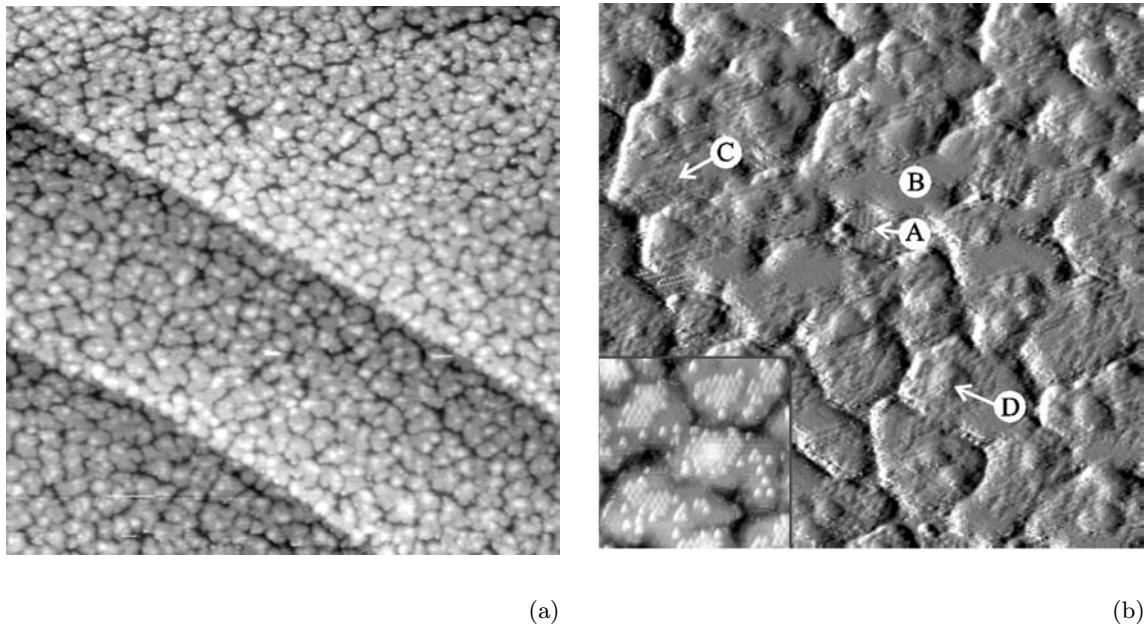


**Abb. 5.6:** 0,65 ML Cu bei 260 K auf O(2x2)/Ru(0001). (a)  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ , -0,95 V, 6,3 nA, (b)  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ , -0,06 V, 6,4 nA.

erkennen, die eine Distanz haben, die dem Abstand der Sauerstoffreihen in der O(2x1)-Struktur entspricht. Dabei sind die Erhebungen so angeordnet, daß sie sich immer zwischen den Sauerstoffreihen befinden, sofern diese nicht parallel zum Inselrand verlaufen.

Eine weitere Erhöhung des Cu-Angebotes hat erwartungsgemäß eine weitere Vergrößerung der mit Cu-Inseln bedeckten Oberfläche zur Folge (Abb. 5.6). Dabei steht immer weniger Platz für die Sauerstoffatome auf der Oberfläche zur Verfügung. Da die O(2x1)-Struktur nicht in noch dichtere Strukturen umgewandelt wird (denkbar wäre zum Beispiel die O(2x2)-Lochstruktur, bei der eine nominale Sauerstoffbedeckung der Oberfläche von 0,75 vorliegt), weicht der Sauerstoff in zunehmendem Maße auf die Cu-Inseln aus. Dies ist in der Abb. 5.6 zu sehen. Auffällig ist, daß sich die Sauerstoffatome auf den Cu-Inseln zum Teil zu größeren hexagonal angeordneten Strukturen (A) zusammengeschlossen haben. Der nächste Nachbarabstand in solchen Strukturen entspricht dem Abstand, den die Sauerstoffatome in der O(2x2)-Struktur einnehmen. Daneben sind auch einzelne Sauerstoffatome auf den Cu-Inseln zu erkennen. Auf den Reihen der O(2x1)-Struktur sind, ähnlich wie in Abb. 5.5 für 0,5 ML Cu-Angebot, einzelne Atome zu sehen.

In der Mitte der Abb. 5.6(b) befindet sich eine Cu-Insel (B), die in zweiter Lage gewachsen ist. Diese Insel ist glatt, nur an ihrem Rand zeigt der Sauerstoff die gleichen Wechselwirkungen wie an den Inselrändern der Inseln in erster Lage. Dabei sind an nebeneinanderliegenden Inselrändern geringe Strukturunterschiede zu bemerken (S1 und S2). Diese sind auf unterschiedliche Positionen der Sauerstoffatome an den A- und B-Kanten der



**Abb. 5.7:** 0,85 ML Cu bei 260 K auf O(2x2)/Ru(0001). (a)  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ , -1,39 V, 12,4 nA, (b)  $400 \times 400 \text{ \AA}^2$ , -1,00 V, 12,4 nA.

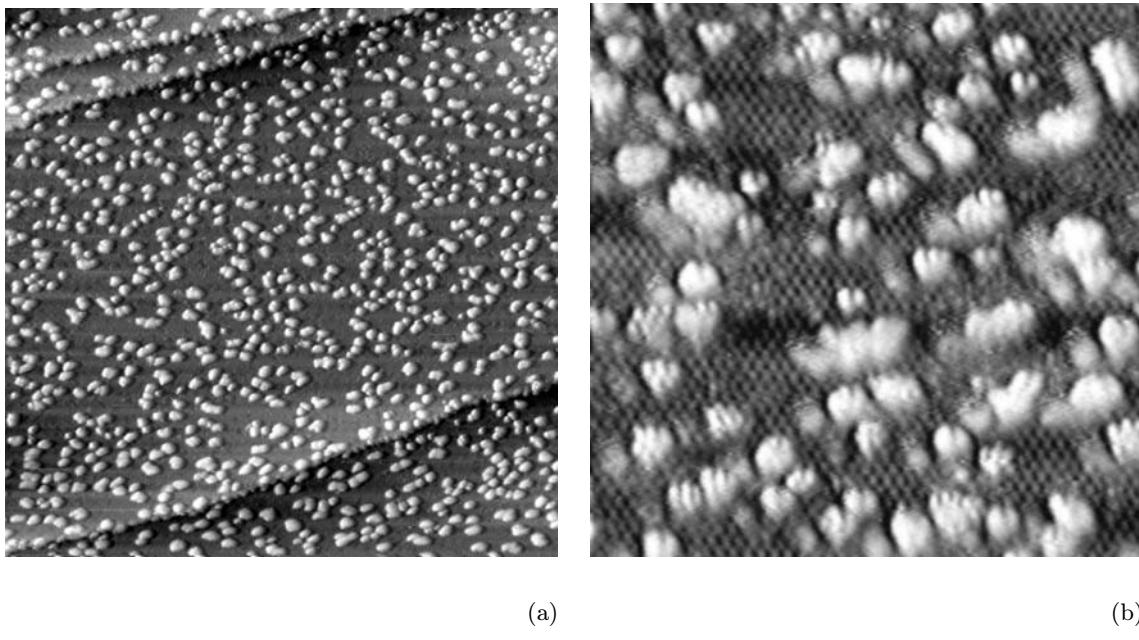
Inselränder zurückzuführen [Fei96]. Eine Zuordnung der Strukturen zu den Kantentypen ist hier auf Grund fehlender Informationen nicht möglich.

Eine weitere Erhöhung des Cu-Angebotes auf 0,85 ML führt zu einer fast vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit Cu-Inseln (Abb. 5.7). Viele der Inseln koaleszieren miteinander, auf einigen Inseln wird Inselwachstum in zweiter Lage beobachtet.

Einen detaillierteren Überblick bietet die Abb. 5.7(b). Diese verdeutlicht, daß in den kleinen Zwischenräumen zwischen den Inseln immer noch Reste der O(2x1)-Struktur zu finden sind (A). Auf den Cu-Inseln (B) sind Gebiete mit der O(2x2)-artigen Struktur von auf die Inseln diffundierten Sauerstoffatomen zu finden (C). Der  $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$  große Ausschnitt verdeutlicht die hexagonalen Strukturen sehr deutlich. Daneben existieren bereits Cu-Inseln, die in der zweiten Lage gewachsen sind (D).

Die Inselränder zeigen, wenn auch auf der Abbildung schlecht erkennbar, wiederum die schon bei geringem Cu-Angebot gefundenen Erhebungen. Die Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit der wachsenden Cu-Insel ist immer noch vorhanden.

Bei einer Temperatur von 100 K treten neue Eigenschaften beim Wachstum von Cu-Inseln auf der O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche zu Tage. Für ein Cu-Angebot von 0,2 ML ist die Oberfläche mit sehr vielen kleinen Inseln bedeckt (Abb. 5.8). Die mittlere Inselgröße beträgt nur noch  $1 \text{ nm}^2$ . Die Inseldichte hat sich gegenüber Raumtemperatur um eine Größenordnung erhöht und beträgt jetzt über  $10000 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Dekorationseffekte von Domänengrenzen der O(2x2)-Struktur sind kaum zu finden.



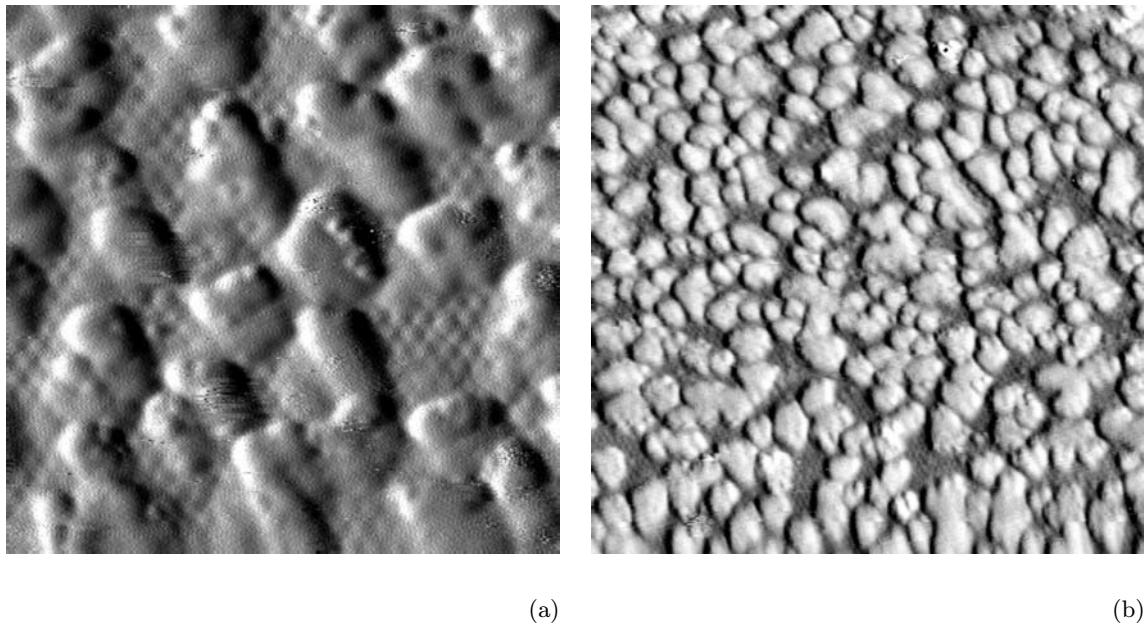
**Abb. 5.8:** 0,2 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 100 K. (a)  $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ , -1,22 V, 14,2 nA, (b)  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ , -1,00 V, 14,2 nA.

Die Abb. 5.8(b) verdeutlicht die geringe Größe der entstandenen Inseln. So sind auf der mit der O(2x2)-Struktur bedeckten Oberfläche viele Inseln zu finden, die nur aus einigen wenigen Atomen bestehen. Durch die starke Wechselwirkung der Cu-Atome mit dem Sauerstoff erscheinen diese Inseln nicht mehr kompakt. Ähnlich den bei Raumtemperatur beobachteten Randeffekten werden hier die am Inselrand befindlichen Cu-Atome erhöht dargestellt. Da bei den kleinsten Inseln jedes Cu-Atom der Inseln auch gleichzeitig den Inselrand mit bildet, kommt es zu der starken Strukturierung der Inseln. Nur bei größeren Inseln bleibt ein kompakter Kern erhalten.

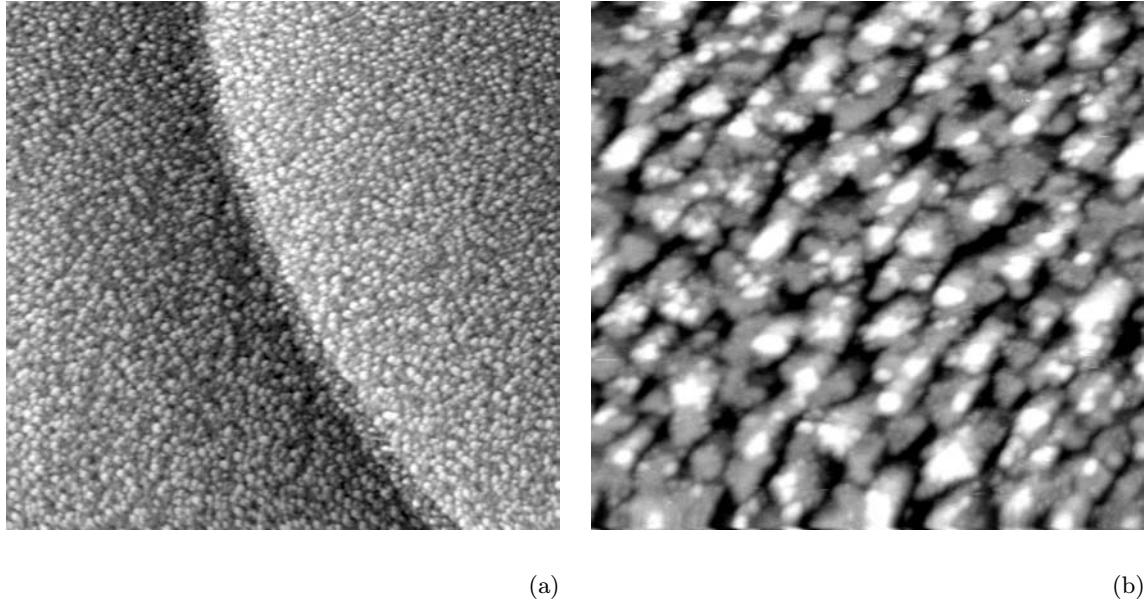
Eine Erhöhung des Cu-Angebotes auf 0,45 ML führt zur weiteren Zunahme der Inseldichte (Abb. 5.9) auf  $25000 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Die Inselgröße hat sich nicht wesentlich verändert. Die Inseln zeigen einen unregelmäßig geformten Inselrand, auf den Inseloberflächen sind keine geordneten Strukturen zu sehen.

Am auffälligsten jedoch ist, daß bei diesem Cu-Angebot noch immer die O(2x2)-Struktur zwischen den Inseln zu finden ist, wie die Abb. 5.9(b) deutlich zeigt. Bei dieser Probentemperatur erfolgt keine Komprimierung der O(2x2)-Struktur durch das Wachstum der Inseln. Der Sauerstoff bleibt auf dem Ru(0001)-Substrat, das kann das Fehlen der Sauerstoffstrukturen auf den Inseln erklären.

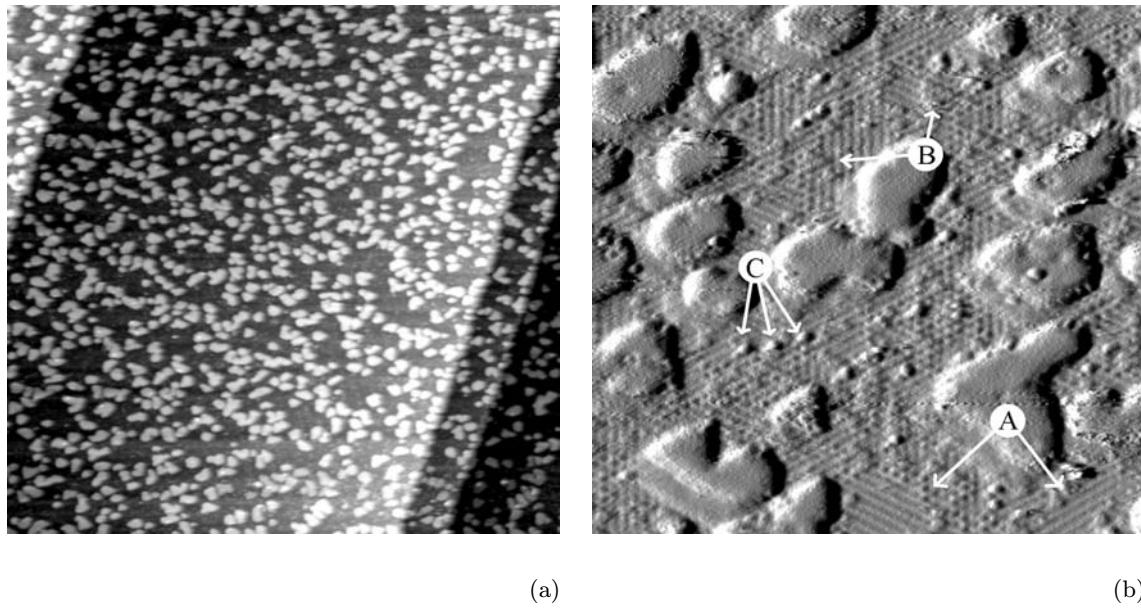
Mit weiterer Erhöhung des Cu-Angebotes setzt sich dieses Verhalten fort. Die Abb. 5.10 zeigt das Inselwachstum bei einem Cu-Angebot von 0,65 ML. Die Inseln bedecken gleichmäßig die gesamte Oberfläche. An der durch die Bildmitte verlaufenden Doppelstufe sind keine



**Abb. 5.9:** 0,45 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 100 K. (a) 120 x 120 Å<sup>2</sup>, -1,24 V, 13,6 nA, (b) 400 x 400 Å<sup>2</sup>, -1,18 V, 14,2 nA.



**Abb. 5.10:** 0,65 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 100 K. (a)  $1600 \times 1600 \text{ \AA}^2$ , -1,44 V, 12,9 nA, (b)  $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ , -1,24 V, 12,9 nA.

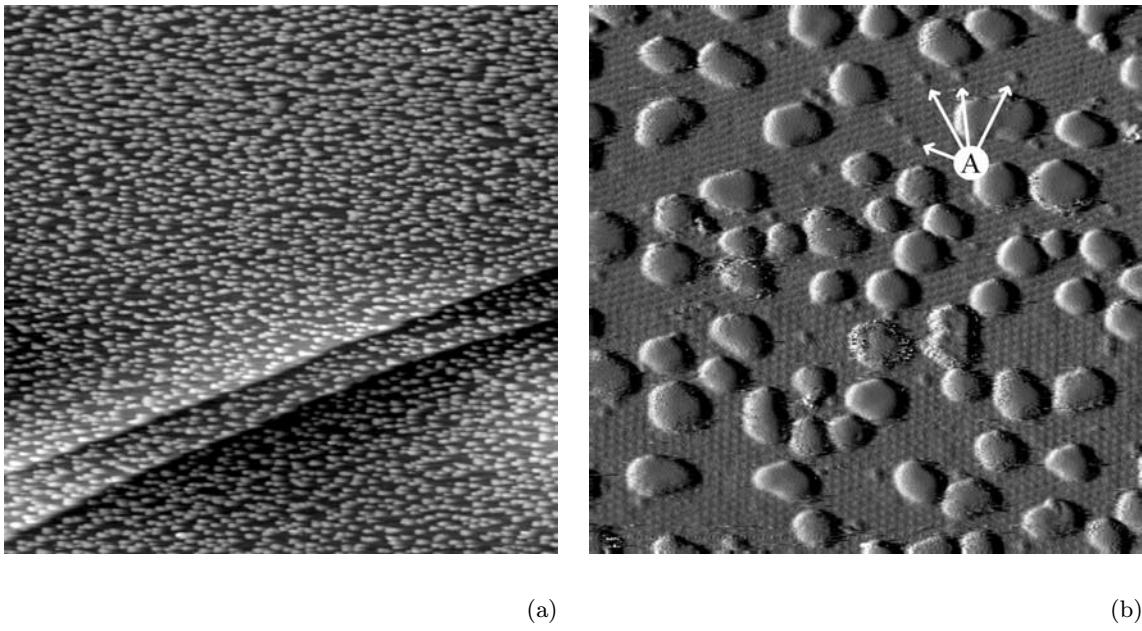


**Abb. 5.11:** 0,25 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 230 K. (a)  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ , -1,55 V, 13,2 nA, (b)  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ , -1,55 V, 13,1 nA.

erhöhten Inseldichten gegenüber den Terrassen zu erkennen, wie dies bei Raumtemperatur beobachtet wurde.

Der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 5.10(b) zeigt die unregelmäßigen Formen der Inseln, die zum Teil durch Koaleszenz noch kleinerer Inseln entstanden sind. Bedingt durch die Koaleszenz von Inseln hat die Inseldichte abgenommen und beträgt nur noch  $10000 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Auf den Inseln tritt Inselwachstum in zweiter Lage auf. Auf der ersten Lage sind Gebiete zu erkennen, auf denen Strukturen erscheinen, die einzelnen oder Gruppen von Sauerstoffatomen zugeordnet werden können. Daneben existieren auch glatte (d. h. sauerstofffreie) Bereiche. Einige Inselränder zeigen wieder Erhöhungen, die auf Wechselwirkungen der Cu-Atome mit dem Sauerstoff hinweisen.

Durch die erhöhte Rauhigkeit der Oberfläche ist es kaum noch möglich, Informationen aus den Bereichen zwischen den Inseln zu bekommen. Dennoch ist es möglich, in größeren Bereichen die Überreste der O(2x2)-Struktur nachzuweisen.

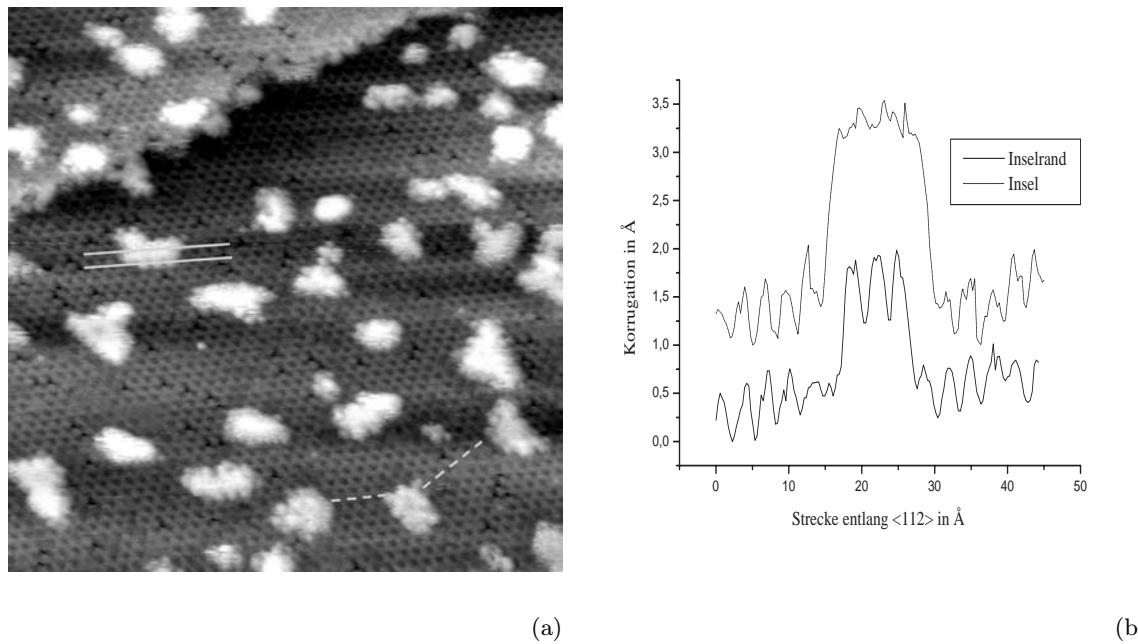


**Abb. 5.12:** 0,25 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 200 K. (a)  $2100 \times 2100 \text{ \AA}^2$ , -1,55 V, 11,2 nA, (b)  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ , -1,55 V, 11,2 nA.

### 5.3.2 Das Inselwachstum in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Folgenden wird die Abhängigkeit des Inselwachstums im Temperaturbereich von RT bis 100 K bei einem vorgegebenen Cu-Angebot von 0,25 ML bzw. 0,65 ML beschrieben. Für eine Substrattemperatur von 230 K und einem Cu-Angebot von 0,25 ML ändert sich nur wenig am Wachstumsverhalten gegenüber Raumtemperatur. Das wird in Abb. 5.11 deutlich. Die Inseldichte hat etwas zugenommen und beträgt  $1500 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Weiterhin zeigen die Inseln die Tendenz, die Domänengrenzen der O(2x2)-Struktur zu dekorieren. Dies ist zum einen auf die erhöhte Inseldichte zurückzuführen. Zum anderen hängt das Entstehen von O(2x2)-Domänen stark von den Präparationsbedingungen ab. Dadurch entstehen entweder viele kleine Domänen, deren Domänengrenzen auf Grund der Kürze nur von einzelnen Inseln dekoriert werden und deswegen schlecht zu erkennen sind. Der andere Fall ist, daß die Domänen sehr groß sind. Dann sind nur wenige Domänengrenzen im betrachteten Bildausschnitt zu sehen.

In Abb. 5.11(b) ist der Beginn der Kompression der O(2x2)-Struktur deutlich zu erkennen. An einigen Stellen ist die O(2x1)-Struktur bereits vorhanden (A). An anderen Stellen ist eine Übergangsstruktur (B) zu sehen. Hier treten bereits die Streifen der O(2x1)-Struktur auf, obwohl gleichzeitig noch die Anordnung der Sauerstoffatome in der O(2x2)-Struktur sichtbar ist. Diese Strukturen entstehen dadurch, daß einzelne Sauerstoffatome in die freien Plätze der O(2x2) eingebaut werden und dadurch kurze Reihen von Sauerstoffatomen



**Abb. 5.13:** 0,25 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 160 K. (a)  $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ , -0,95 V, 12,7 nA, (b) Höhenprofil in  $\langle 112 \rangle$ -Richtung entlang des Inselrandes und über die Insel (Inselkurve um 1 Å nach oben verschoben).

bilden. Einige Sauerstoffatome sind in keiner von den beiden Strukturen eingebaut und erscheinen als Erhebungen (C) auf der Oberfläche. Dadurch wirkt die Oberfläche aufgerauht. Die Cu-Inseln sind atomar flach, Wachstum in höheren Lagen tritt nicht auf. Nur vereinzelt befinden sich Sauerstoffatome auf den Inseln.

Mit Abnahme der Temperatur erhöht sich die Inseldichte. Auffällig ist, daß keine Inselketten zu sehen sind (Abb. 5.12(a)). Eine Domänenendekoration scheint hier nicht mehr aufzutreten bzw. ist aus den oben genannten Gründen nicht zu sehen. Auch ist die Inseldichte an den Stufenkanten gegenüber den Terrassen nicht mehr erhöht. Auf der Unterseite der Stufenkante sind nur wenige und sehr kleine Inseln zu finden.

Interessant ist auch die vergrößerte Darstellung der Oberfläche in Abb. 5.12(b). Hier zeigen viele Inseln hexagonal verzerrte Formen und erscheinen kompakter als bei höheren Temperaturen. Ebenfalls zu erkennen ist, daß die O(2x2)-Struktur noch nahezu erhalten geblieben ist, obwohl bereits 1/4 der Oberfläche mit Cu bedeckt ist. Allerdings weisen die einzelnen Erhebungen (A) auf der Oberfläche darauf hin, daß der Kompressionsmechanismus bereits eingesetzt hat.

Mit dem Übergang zu tiefen Temperaturen tritt das veränderte Wachstumsverhalten der Inseln zu Tage (Abb. 5.13). Die Inseln haben eine mittlere Größe von  $5 \text{ nm}^2$  und weisen eine unregelmäßige Form auf. Dies wird dadurch hervorgerufen, daß an den Inselrändern eine verstärkte Wechselwirkung mit dem Sauerstoff auftritt. Um dies zu verdeutlichen, wurde ein

Höhenprofil entlang eines Inselrandes und über eine Insel aufgenommen (Abb. 5.13(b)). Das Höhenprofil über der Insel zeigt nur eine geringe Korrugation. Rechts und links der Insel beträgt die Korrugation der Sauerstoffatome etwa  $0,5\dots 0,6\text{ \AA}$ . Die Höhe der Insel beträgt  $2,0\dots 2,1\text{ \AA}$ , das entspricht der typischen Höhe der Cu-Inseln (zum Vergleich: die Höhe der Stufenkante im Bild beträgt  $2,1\text{ \AA}$ ).

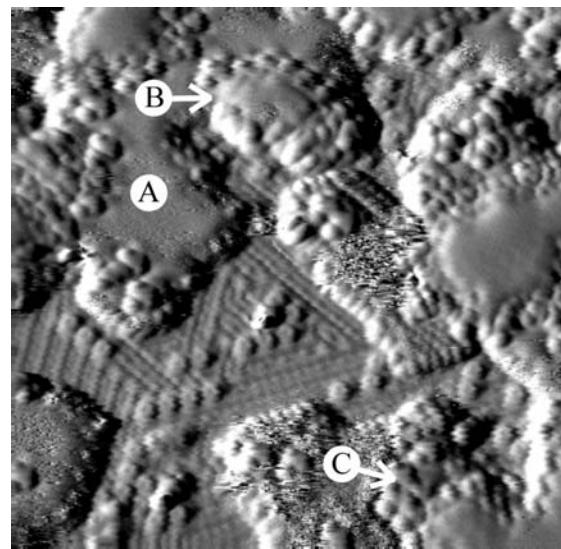
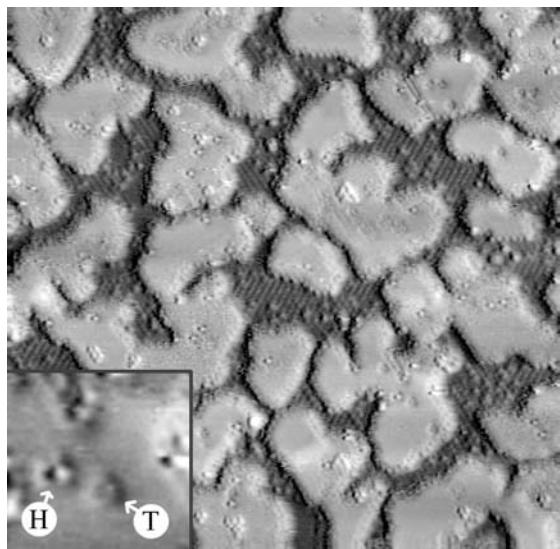
Anders bei dem Höhenprofil vom Inselrand. Rechts und links beträgt die Korrugation des Sauerstoffes wieder  $0,5\dots 0,6\text{ \AA}$ . Am Inselrand selbst ist eine Korrugation der Atome von ebenfalls  $0,5\dots 0,6\text{ \AA}$  zu erkennen. Dabei sind diese Atome jedoch um  $1,4\dots 1,5\text{ \AA}$  gegenüber der  $O(2\times 2)$ -Struktur erhöht. Dies ist nicht soviel wie die Inselhöhe selbst und läßt somit den Inselrand als etwas dunkleren Saum um die Insel erscheinen. Ob es sich bei den erhöht dargestellten Atomen am Inselrand um Sauerstoffatome bzw. um Cu-Atome handelt, kann hier nicht eindeutig geklärt werden. Es zeigt sich, daß diese Atome den gleichen Abstand zueinander aufweisen wie die Sauerstoffatome der  $O(2\times 2)$ -Struktur, ihre Position jedoch nicht mit denen der Sauerstoffatome übereinstimmt.

Daß das Wachstum an den Domänengrenzen nicht mehr gegenüber dem Wachstum innerhalb der Domänen der  $O(2\times 2)$ -Struktur bevorzugt ist, zeigt sich ebenfalls in Abb. 5.13(a). Dort ist gestrichelt der Verlauf einer Domänengrenze in der  $O(2\times 2)$ -Struktur gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, daß an den Stellen, bei denen sich die Richtung der Domänengrenze ändert, Inseln entstanden sind. Entlang der Domänengrenze sind jedoch nicht auffällig mehr Inseln zu finden als auf anderen Gebieten der Oberfläche. Ebenfalls zeigen die Oberseiten der Stufenkanten keine erhöhte Inseldichte.

Ein größeres Cu-Angebot ändert an der Temperaturabhängigkeit des Inselwachstums nichts. Die Abb. 5.14 zeigt das Wachstum bei einem Cu-Angebot von  $0,65\text{ ML}$  für eine Temperatur von  $230\text{ K}$ . Hier ist die  $O(2\times 2)$ -Struktur durch die gewachsenen Cu-Inseln wieder in die  $O(2\times 1)$ -Struktur überführt worden. Die überschüssigen Sauerstoffatome befinden sich zwischen den Sauerstofffreien der  $O(2\times 1)$  bzw. auf den Inseln. Es sind Gebiete mit regelmäßig angeordneten Sauerstoffatomen oder einzelne Atome zu finden. Bei den in Abb. 5.14(a) gewählten Tunnelbedingungen erscheinen einzelne Sauerstoffatome von einem dunklen Ring umgeben. Besonders deutlich wird dies in dem  $3\text{ nm} \times 3\text{ nm}$  großen Bildausschnitt von Abb. 5.14(a). Diese auch als „Sombreros“ bezeichneten Strukturen [Sau97] weisen auf eine starke Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit den Cu-Inseln hin. Dabei ist die Darstellung des Sauerstoffatoms von der Position auf der Insel abhängig. Einige Sauerstoffatome scheinen tiefer (T) in der Cu-Schicht zu liegen als andere (H). Hier kann es sich um die Unterschiede zwischen den hcp- und fcc-Plätzen handeln.

Die Vielfalt der Wechselwirkungen des Sauerstoffes mit den Cu-Inseln zeigt Abb. 5.14(b). So sind neben glatten Cu-Inselbereichen (A) solche zu finden, die eine sehr unregelmäßige Oberfläche aufweisen (B). Hier handelt es sich um sehr kleine Inseln (vor allem in zweiter Lage), deren Rand von Sauerstoffatomen umgeben ist. Dadurch verliert die Oberfläche der Inseln ihr glattes Aussehen. Weiterhin sind Gruppen von Sauerstoffatomen zu finden, die hier, bedingt durch die gewählten Tunnelbedingungen, nicht so gut abgebildet werden (C).

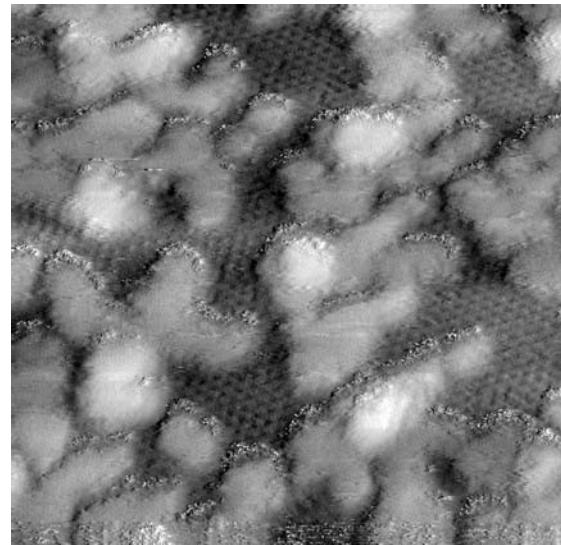
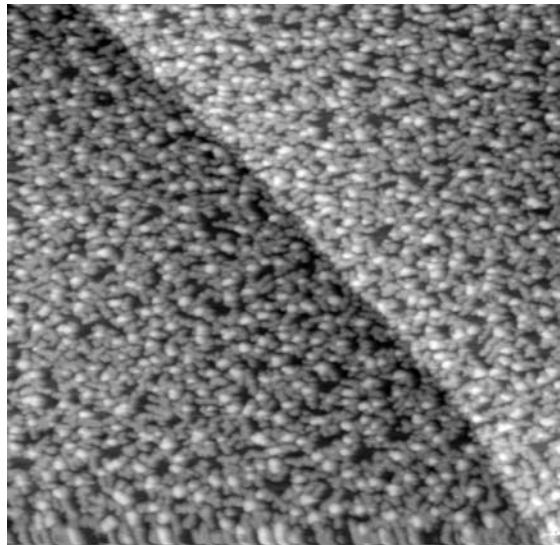
Bemerkenswert ist die  $O(2\times 1)$ -Struktur in der Bildmitte. Hier sind auf engstem Raum alle drei Richtungen der Domänen der  $O(2\times 1)$ -Struktur zu finden. Einige Abschnitte der Domänengrenzen sind mit Cu-Inseln dekoriert.



(a)

(b)

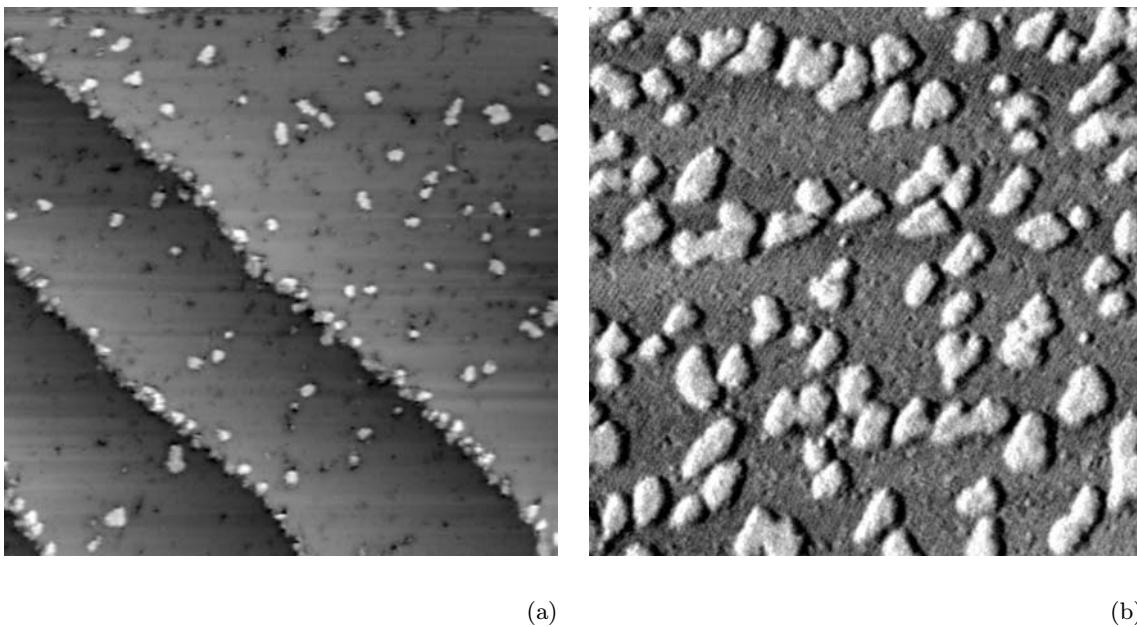
**Abb. 5.14:** 0,65 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 230 K. (a)  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ , -0,18 V, 13,6 nA, (b)  $150 \times 150 \text{ \AA}^2$ , -0,04 V, 5,5 nA.



(a)

(b)

**Abb. 5.15:** 0,65 ML Cu auf O(2x2)/Ru(0001) bei 160 K. (a)  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ , -0,77 V, 11,4 nA, (b)  $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ , -0,04 V, 11,4 nA.



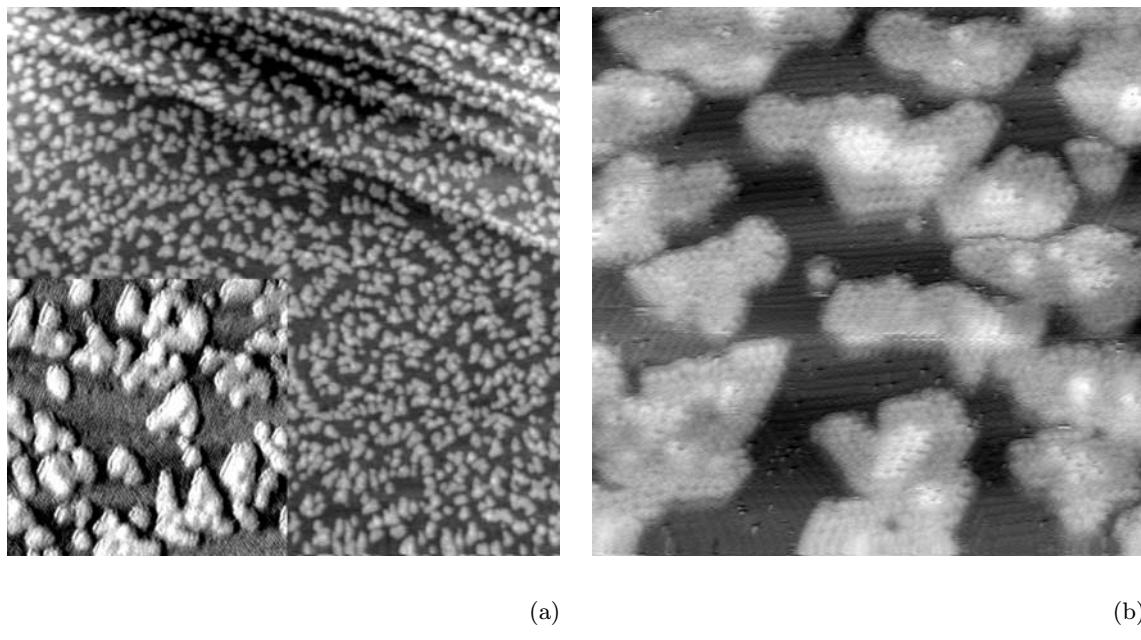
**Abb. 5.16:** 0,15 ML (a) auf  $O(2\times 1)/Ru(0001)$  bei 260 K. ( $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ,  $-1,58 \text{ V}$ ,  $13,6 \text{ nA}$ ), (b) 0,35 ML Cu auf  $O(2\times 1)/Ru(0001)$  bei 260 K. ( $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ ,  $-1,47 \text{ V}$ ,  $13,6 \text{ nA}$ ).

Bei einer Substrattemperatur von 160 K ist die Oberfläche mit einer Vielzahl kleiner Inseln bedeckt. Auf einem Teil der Inseln befinden sich weitere in zweiter Lage, wie die Abb. 5.15 zeigt. An der Stufenkante, die durch das Bild verläuft, ist keine erhöhte Inseldichte feststellbar.

Die vergrößerte Darstellung in Abb. 5.15(b) zeigt, daß viele Inseln durch Koaleszenz kleinerer Inseln entstanden sind. An den Inselrändern ist undeutlich die Wechselwirkung mit dem Sauerstoff zu erkennen. Die Abbildung zeigt auch, daß es bei diesen Temperaturen zu keiner Kompression der  $O(2\times 2)$ -Struktur gekommen ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß ein Teil der Inseln in der zweiten Lage aus Sauerstoffatomen besteht, die beim Inselwachstum aus der  $O(2\times 2)$ -Struktur verdrängt wurden.

## 5.4 Das Inselwachstum auf der $O(2\times 1)/Ru(0001)$ -Oberfläche

Das Wachstum der Cu-Inseln auf der  $O(2\times 1)$ -Struktur zeigt in einigen Punkten Parallelen zum Wachstumsverhalten auf der  $O(2\times 2)$ -Struktur. Bei einer Temperatur von 260 K sind über die Oberfläche verteilt Cu-Inseln zu finden. Dabei zeigt sich vor allem bei größerem Cu-Angebot, daß die Inseln wieder teilweise die Domänengrenzen dekorieren. Diese werden jetzt durch die drei verschiedenen Domänen der  $O(2\times 1)$ -Struktur gebildet. So sind in der Abb. 5.16(b) und Abb. 5.17(a) für 0,35 ML bzw. 0,6 ML Cu-Angebot Ketten von Cu-Inseln zu finden.



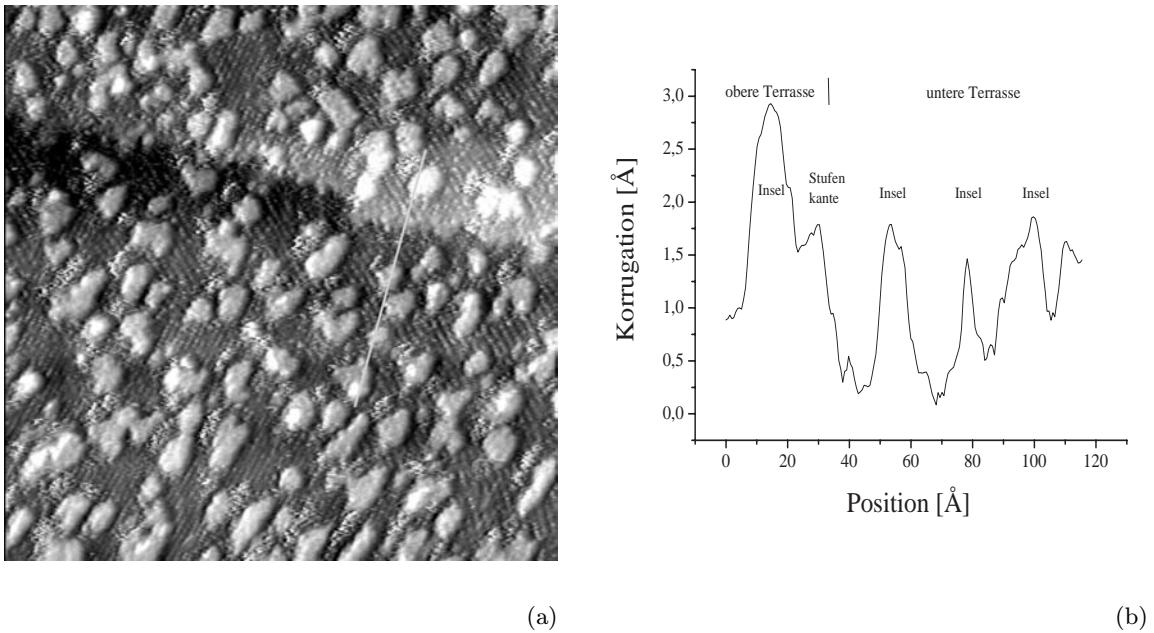
**Abb. 5.17:** (a) 0,6 ML Cu auf O(2x1)/Ru(0001) bei 260 K. (2000 x 2000  $\text{\AA}^2$ , -0,55 V, 14,6 nA), Ausschnitt: 400 x 400  $\text{\AA}^2$ , (b) 0,8 ML Cu auf O(2x1)/Ru(0001) bei 260 K. (300 x 300  $\text{\AA}^2$ , -1,36 V, 14,6 nA).

Auch an der Oberseite von Stufenkanten ist eine erhöhte Inseldichte gegenüber den Terrassen zu finden. Dabei liegt die Inseldichte entlang der Stufenkante in der Größenordnung der Inseldichte an Stufenkanten auf der O(2x2)-Struktur. An den Unterseiten der Stufenkanten tritt ebenfalls Inselwachstum auf. Hier sind jedoch die Inseln etwas größer als an den Stufenkantenunterseiten der O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche.

Zwischen den Inseln ist bei jeder Cu-Bedeckung die O(2x1)-Struktur zu erkennen. Durch das Inselwachstum kommt es demzufolge zu keiner Beeinflussung der Sauerstoffstruktur. So fehlen alle Anzeichen einer Kompression der O(2x1)-Struktur zum Beispiel in Form von einzelnen Sauerstoffatomen auf den Reihen der O(2x1).

Auf der anderen Seite bewirkt aber die O(2x1)-Struktur das Entstehen deutlich kleinerer Cu-Inseln. Die mittlere Inselgröße beträgt hier nur noch zwischen 1  $\text{nm}^2$  und 5  $\text{nm}^2$ . Beim Inselwachstum auf der O(2x2)-Struktur ist die Inselgröße um vieles größer und erreicht dort Werte von mehr als 50  $\text{nm}^2$ . Die Stabilität der O(2x1)-Struktur behindert das Wachstum der Inseln. Im Gegensatz dazu ist auf der O(2x2)-Struktur eine Zunahme der Inselgröße leicht möglich, solange sich die O(2x2)-Struktur komprimieren lässt.

Bemerkenswert ist die Struktur der Inseln. Höhenprofilmessungen zeigen, daß die Inseln die Höhe eines einlagigen Cu-Filmes einnehmen. Die Sauerstoffatome unter den Inseln werden dabei aber nicht nur verschoben und in die Reihen der O(2x1)-Struktur eingebaut. Dies würde in den Abbildungen deutlich zu sehen sein. Vielmehr findet eine direkte Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit den Cu-Atomen statt. Diese Wechselwirkung ist nicht auf den



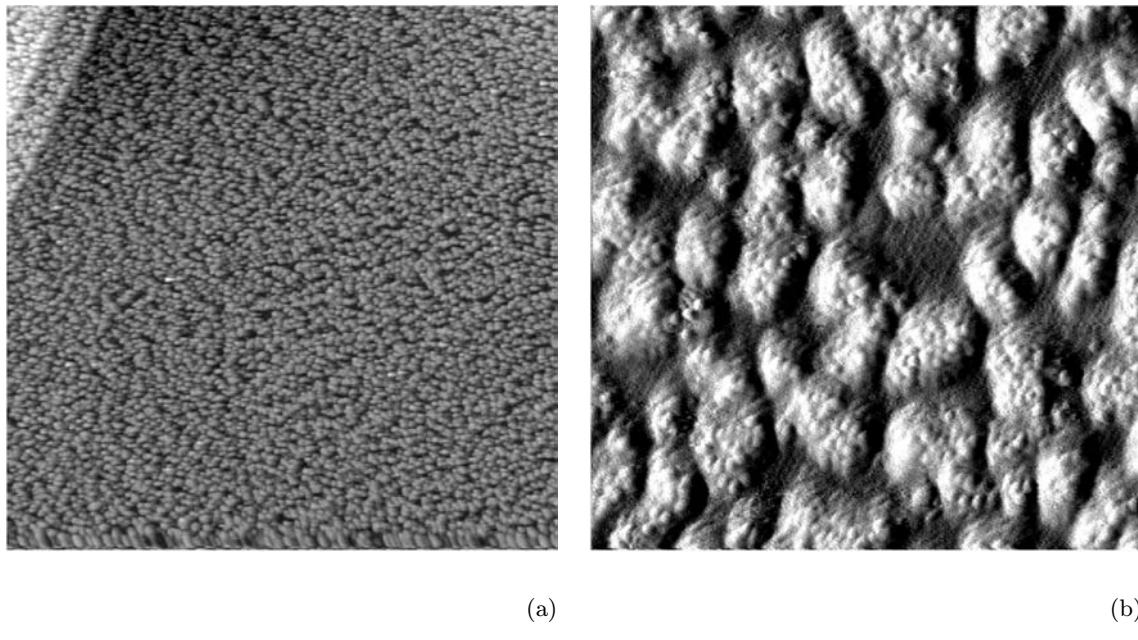
**Abb. 5.18:** (a) 0,3 ML Cu-Angebot auf der O(2x1)/Ru(0001)-Oberfläche bei 160 K ( $450 \times 450 \text{ \AA}^2$ , -1,26 V, 13,6 nA), (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Inselrand beschränkt. Cu-Atome, die über die Oberfläche diffundieren und auf bestehende Inseln treffen, werden nicht einfach am Inselrand angelagert, sondern werden zusammen mit den Sauerstoffatomen am Inselrand eingebaut. Dadurch bestehen die Inseln aus einer Cu-O-Struktur, ähnlich der, wie sie von AMMER ET AL. beobachtet wurde [Amm98a]. Die Abb. 5.17(b) zeigt solche Inseln. Der nächste Nachbarabstand in den hexagonalen Strukturen beträgt etwa 5 Å. Solche Strukturen werden auch in zweiter Lage beobachtet.

Mit Temperaturabnahme ändert sich nur wenig an den Formen der Inseln (Abb. 5.18(a)). Die Oberfläche der Inseln bleibt weiterhin glatt, die Umrisse sind unregelmäßig. Das Höhenprofil in Abb. 5.18(b) über Inseln und Stufenkante verdeutlicht noch einmal das oben gesagte. Inseln und Stufenkante besitzen die gleiche Höhe. Daraus ist zu schließen, daß die Inseln einlagig sind.

Auch bei einer Temperatur von 100 K sind keine wesentlichen Veränderungen im Wachstum zu erkennen. Die Abb. 5.19 zeigt dies für ein Cu-Angebot von 0,6 ML Cu. Die Oberfläche ist gleichmäßig mit einer Vielzahl kleiner Inseln bedeckt. Dekorationseffekte von Domänengrenzen und Oberseiten von Stufenkanten sind, bedingt durch die hohe Inseldichte, kaum noch zu erkennen.

In der vergrößerten Darstellung in Abb. 5.19(b) sind wieder Inseln zu erkennen, die aus Cu- und Sauerstoffatomen bestehen. Die Wechselwirkung der Cu-Atome mit dem Sauerstoff bedingt, daß keine Inseln mehr entstehen, die nur aus Cu-Atomen bestehen.



**Abb. 5.19:** 0,6 ML Cu auf O(2x1)/Ru(0001)-Oberfläche bei 100 K. (a)  $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$ , -0,76 V, 11,4 nA, (b)  $160 \times 160 \text{ \AA}^2$ , -1,49 V, 11,4 nA.

In den Gebieten zwischen den Inseln befindet sich weiterhin die nahezu ungestörte O(2x1)-Struktur.

## 5.5 Diskussion

Die in den letzten Abschnitten dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich die Unterschiede zu dem Wachstum von Cu auf der sauerstofffreien Ru(0001)-Oberfläche. Mit den erhaltenen Bildern wurden numerische Analysen durchgeführt, mit dem Ziel Inseldichten und Inselgrößen aus den Bilddaten zu erhalten. Dabei wurde hauptsächlich das Wachstum auf der O(2x2)/Ru(0001)-Struktur untersucht, da für das Wachstum auf der O(2x1)-Struktur nur wenig geeignete Bilddaten zur Verfügung standen.

Die Abb. 5.21 zeigt den Verlauf der Inseldichte in Abhängigkeit vom Cu-Angebot und der Temperatur. Es ist zu erkennen, daß bei allen Temperaturen die Inseldichte ein Maximum bei ungefähr 0,4 ML Cu-Angebot hat. Mit weiterem Cu-Angebot nimmt die Inseldichte wieder ab. Die Analyse der Inselgrößen (Abb. 5.20) läßt erkennen, daß oberhalb von 0,4 ML Cu-Angebot die Inselgrößen deutlich zunehmen als unterhalb. Die stärkere Zunahme der Inselgröße ist auf Koaleszenz der einzelnen Inseln zurückzuführen. Dies ist gleichzeitig mit einer Abnahme der Inseldichte verbunden.

Ein Vergleich der Inseldichten zeigt, daß bei tiefen Temperaturen die Inseldichte um mehr als das Zehnfache größer ist als bei Raumtemperatur. Der Verlauf der maximalen

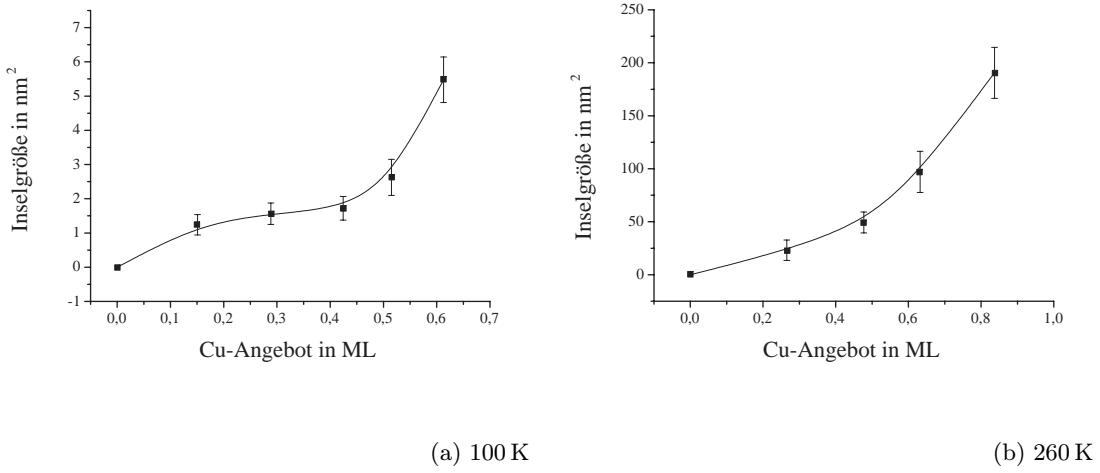


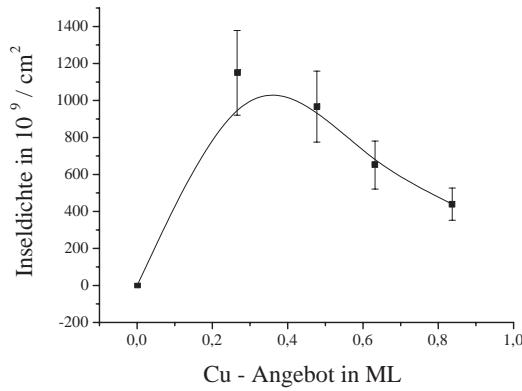
Abb. 5.20: Abhängigkeit der Inselgröße vom Cu-Angebot für verschiedene Temperaturen.

Inseldichte (0,4 ML Cu-Angebot) ist in Abb. 5.21(d) als Arrheniusplot dargestellt. Der konstante Anstieg in der Inseldichte beweist, daß es im gesamten Temperaturbereich zu keiner Änderung der Diffusionsparameter kommt.

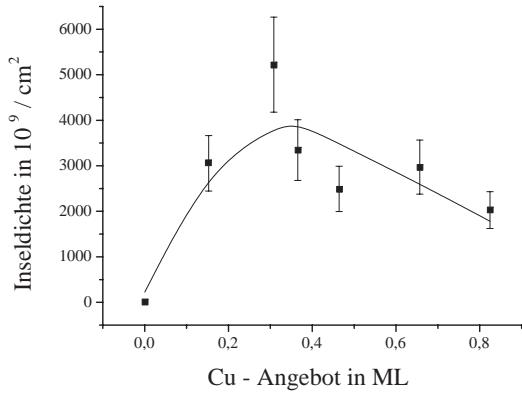
Analog zum Wachstum von Cu-Inseln auf der sauerstofffreien Oberfläche lässt sich aus dem Anstieg eine Energie  $E$  berechnen, die sich aus der Bindungsenergie der Cluster und dem Einteilchendiffusionskoeffizient zusammensetzt (vgl. Kap. 4.3, Glg. 4.3). Für  $E$  ergibt sich aus den Meßdaten ein Wert von  $E = (45 \pm 10)$  meV. Da die Größe des kritischen Keimes  $i$  aber nicht bekannt ist, kann kein Wert für die beiden Energien ermittelt werden. Würde die Größe des kritischen Keimes  $i = 1$  betragen, so ergibt sich ein Wert für den Einteilchendiffusionskoeffizient von  $E_d = (135 \pm 30)$  meV. Dieser Wert ist größer als auf der sauerstofffreien Oberfläche (zum Vergleich  $E_d = (90 \pm 10)$  meV) und besagt, daß die Diffusion auf der O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche gehemmt ist.

In Zusammenhang mit den Bilddaten ergibt sich für das Inselwachstum auf der O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche das im Folgenden beschriebene Verhalten. Bei Temperaturen um 260 K wirken als Wachstumskeime hauptsächlich die Domänengrenzen. Aus einem Vergleich der Inseldichte mit der Defektdichte der O(2x2)-Struktur innerhalb der Domänen ergibt sich, daß auch Defekte in der O(2x2)-Struktur als Wachstumskeime wirken. Mit Abnahme der Temperatur nimmt auch die Mobilität der diffundierenden Cu-Atome ab. Die Folge davon ist, daß sich vermehrt Inseln auf defektfreien Gebieten bilden. Daraus resultiert eine Zunahme der Inseldichte. Durch die erhöhte Inseldichte werden gleichzeitig die Dekorationseffekte an den Domänengrenzen unsichtbar.

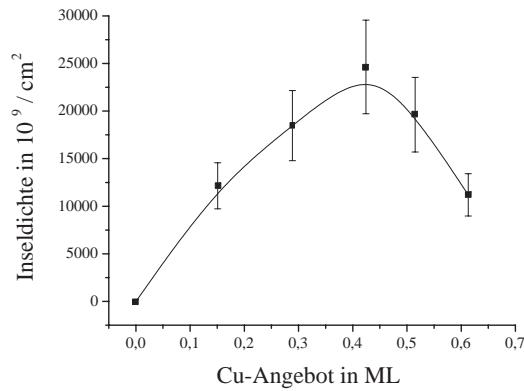
Auffellig ist die Umwandlung der O(2x2)-Struktur in die O(2x1)-Struktur mit Zunahme der Cu-Bedeckung. Diese Beobachtung wurde nur bei Substrattemperaturen oberhalb 160 K gemacht. Die Umwandlung erfolgt dadurch, daß die Sauerstoffatome am Inselrand der wach-



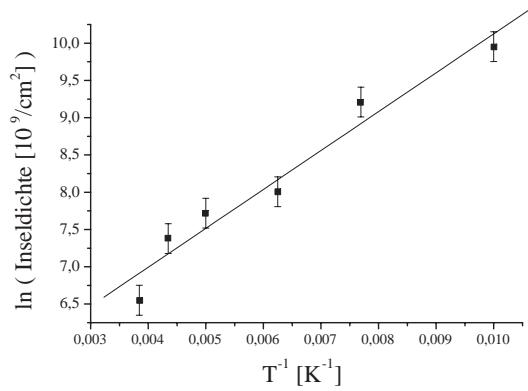
(a)



(b)



(c)



(d)

**Abb. 5.21:** Verlauf der Inseldichte für das Wachstum von Cu-Filmen auf O(2x2)/Ru(0001) im Submonolagenbereich in Abhängigkeit von der Temperatur (a) 260 K, (b) 160 K, (c) 100 K und (d) Arrheniusplot der Inseldichte im Maximum.

Temperatur	Cu - Angebot in ML			
	0 ... 0.15	0.3 ... 0.4	0.5 ... 0.6	0.8
Cu auf O(2x1)/Ru(0001)				
260K	1000	11500		26000
160K	9000	14000	11000	
100K		31000	25000	
Cu auf O(2x2)/Ru(0001)				
260K	<1000	1100	950	450
160K	3000	4000		2000
100K	12500	18000	20000	
Cu auf Ru(0001)				
260K	9	11	10	10
160K	9000	14000	11000	
100K	400	800	1000	1100

**Tab. 5.1:** Inseldichte in  $10^9$  Inseln /  $\text{cm}^2$  in Abhängigkeit vom Cu-Angebot und der Temperatur beim Inselwachstum auf der mit der O(2x1)-Struktur bedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Zum Vergleich sind ebenfalls die Ergebnisse für die O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche und der sauberen Ru(0001)-Oberfläche angegeben.

senden Inseln von ihren O(2x2)-Positionen verschoben werden und dabei über Zwischenplätze die Sauerstofffreien bilden. Dieser Prozeß ist als Aufrauhung der O(2x2)-Struktur zu beobachten. Unterhalb von 160 K findet dieser Prozeß nicht mehr statt. Selbst bei großem Cu-Angebot ist immer noch die O(2x2)-Struktur zwischen den Inseln zu finden.

Der Strukturumwandlungsprozeß hat offenbar keinen direkten Einfluß auf die Keimbildung. Zwar erhöht sich die Anzahl der Keimbildungszentren, bedingt durch die Aufrauhung der Oberfläche während der Strukturumwandlung, ein Unterschied im Verhalten der Inseldichte oberhalb bzw. unterhalb einer Substrattemperatur von 160 K ist jedoch nicht zu finden. Dies wäre sonst durch nichtlineares Verhalten der Inseldichte im Arrheniusplot (Abb. 5.21(d)) zu erkennen.

Startet das Wachstum von der mit der O(2x1)-Struktur bedeckten Ru(0001)-Oberfläche, so ist die Inseldichte höher als auf der O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche. Dies trifft vor allem für Temperaturen um 260 K zu. Bei tieferen Temperaturen nähern sich die Werte immer mehr an. Die Tabelle 5.1 zeigt einige aus den Bilddaten ermittelte Werte. Zum Vergleich sind ebenfalls die Ergebnisse für die O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche und der sauberen Ru(0001)-Oberfläche angegeben. Die höhere Inseldichte bedeutet, daß die diffundierenden Cu-Atome in der O(2x1)-Struktur auch schon bei Substrattemperaturen von 260 K eine geringere Mobilität zeigen als auf der O(2x2)-Struktur. Die Mobilität wird dadurch behindert, daß die Cu-Atome sich in der O(2x1)-Struktur durch die Sauerstofffreien bewegen müssen und dabei stärker mit den Sauerstoffatomen wechselwirken.

Dekorationseffekte kennzeichnen das Wachstum der Inseln an den Stufenkanten. Die Abbildungen zeigen, daß bei Temperaturen von 260 K die Oberseiten der Stufenkanten mit Inseln dekoriert sind. An den Unterseiten der Stufenkanten sind hingegen nur wenige und

deutlich kleinere Inseln zu finden. Dieser Dekorationseffekt nimmt mit sinkender Temperatur ab und ist bei 100 K nicht mehr nachweisbar.

Dieses Verhalten ist bei dem Inselwachstum auf der O(2x2)-Struktur wie auch auf der O(2x1)-Struktur zu finden. Die an die Oberseite der Stufenkante herandiffundierenden Cu-Atome können die Stufenkante nicht überwinden. Gleichzeitig ist aber die Rückdiffusion auf die Terrasse durch die Wechselwirkung der Cu-Atome mit den an der Stufenkante befindlichen Sauerstoffatomen behindert. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Inseldichte an der Stufenkante. Da bei tieferen Temperaturen durch die gehemmte Diffusion auf den Terrassen wenige Cu-Atome an die Stufenkanten gelangen, nimmt dort auch die Inseldichte stärker ab, die Dekorationseffekte verschwinden.

Auf den Unterseiten der Stufenkanten sind die Wachstumsverhältnisse für Cu-Inseln ungünstiger. Beim Wachstum der Inseln auf den Terrassen werden Sauerstoffatome verschoben. Durch die besonderen Bindungsverhältnisse an den Stufenkanten (höhere Koordination) ist es schwieriger, die Sauerstoffatome entlang der Stufenkante zu verschieben oder diese von dort zu entfernen. Dadurch behindern die Sauerstoffatome das Inselwachstum an den Stufenkanten, das geringe Inseldichten und kleine Cu-Inseln zur Folge hat.

Im Vergleich zum Inselwachstum auf der sauerstofffreien Oberfläche fällt auf, daß es keine Verarmungszone an Inseln auf der Unterseite der Stufenkanten gibt. Dies ist zum einen eine Folge der erhöhten Energiebarriere für die Diffusion der Cu-Atome auf den Terrassen. Zum anderen ist ein Teil der Adsorptionsplätze an den Unterseiten der Stufenkante durch Sauerstoffatome besetzt. Dadurch werden viel weniger Cu-Atome an den Stufenkanten eingebaut und befinden sich demzufolge im Bereich vor der Stufenkante.

Die Form der Inseln auf der O(2x2)-Struktur geht mit Abnahme der Temperatur von hexagonalen bzw. dreieckigen Strukturen in unregelmäßige Formen über. Bei höheren Temperaturen (260 K) verschieben die wachsenden Inseln die Sauerstoffatome. Dadurch werden die Inseln in ihrem Wachstum wenig behindert. Die am Inselrand befindlichen Atome können dort entlang diffundieren und es kommt zur Glättung der Inselränder. Bei tiefen Temperaturen wird das Wachstum der Inseln durch die nicht mehr verschiebbaren Sauerstoffatome behindert. Die Sauerstoffatome verhindern auch die Randdiffusion der Cu-Atome. Dadurch werden die Inselränder nicht geglättet, es entstehen nur kurze Inselkanten mit einer Länge von nicht mehr als 75 Å. Dadurch nehmen viele Inseln unregelmäßige Formen an.

Bei höheren Temperaturen sind an den Inselrändern regelmäßige Strukturen zu erkennen. Dabei treten Unterschiede bei den beiden Inselrandtypen auf (vgl. Abb. 5.6(b) S1 und S2). FEIBELMAN ET AL. bestimmten die Positionen der Sauerstoffatome an Stufenkanten auf Pt(111)-Oberflächen und leiteten daraus Verallgemeinerungen für dichtgepackte Oberflächen ab [Fei96]. Die Sauerstoffatome an Pt(111)-Stufenkanten befinden sich entweder in dreifach gebundenen Plätzen hinter der Stufenkante (B-Typ) oder aber auf zweifach gebundenen Plätzen vor der Stufenkante (A-Typ). Analog gilt dies auch für die Ränder von Cu-Inseln auf der sauerstoffvorbelegten Ru(0001)-Oberfläche. Auch hier existieren A- und B-artige Kanten mit unterschiedlichen Positionen des Sauerstoffes. Diese unterschiedlichen Positionen sind auf den Abbildungen bei höheren Temperaturen zu erkennen. Mit Abnahme der Temperatur werden die glatten Kanten der Inselränder immer kürzer. Dadurch

sind auch die Unterschiede zwischen A- und B-Kanten nicht mehr zu erkennen. Die Inselränder erscheinen eher aufgerauht. Durch die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff- und Cu-Atomen sind an diesen Randstrukturen nicht allein die Sauerstoffatome beteiligt sondern Verbindungen von Cu und Sauerstoff.

Bei Temperaturen unter 160 K wird verstärktes Inselwachstum in der zweiten Lage beobachtet. Dies sind meist reine Cu-Inseln, es werden aber auch Inseln beobachtet, die aus Cu- und Sauerstoffatomen bestehen. Als Ursache für das verstärkte Inselwachstum kommen vor allem zwei Mechanismen in Frage. Wie KYUNO UND EHRLICH zeigten, kann für bestimmte Werte der Schwoebelbarriere am Inselrand eine Änderung der Größe des kritischen Keimes das Wachstum in der zweiten Lage stark beeinflussen [Kyu00]. Ein solcher Effekt wurde im vorhergehenden Kapitel für das Cu-Inselwachstum auf Ru(0001) beschrieben. Auch für das Wachstum von Cu-Inseln auf Cu gibt es eine Temperatur, bei der sich die Größe des kritischen Keimes ändert. Dadurch kann bei tiefen Temperaturen auch hier das Wachstum in zweiter Lage verstärkt auftreten.

Andererseits gelangt während des Inselwachstums ein Teil des Sauerstoffes auf die Inseln. Dadurch nimmt die Anzahl der Keimbildungszentren auf den Inseln zu. Solange sich die Sauerstoffstrukturen auf der Oberfläche komprimieren lassen, ist der Anteil der Sauerstoffatome auf den Inseln gering. Erst wenn keine weitere Kompression möglich ist, gelangen vermehrt Sauerstoffatome auf die Inseln. Da bei tiefen Temperaturen bzw. beim Inselwachstum auf der O(2x1)-Struktur keine Kompression erfolgt, befindet sich von Anfang an mehr Sauerstoff auf den Inseln. Damit verbunden ist ein verstärktes Inselwachstum in zweiter Lage.

Die auf die Cu-Inseln gewanderten Sauerstoffatome bilden bei Temperaturen über 200 K, vor allem auf den größeren Inseln, Strukturen, die einer hexagonalen Anordnung der Sauerstoffatome entspricht. Dabei haben die Sauerstoffatome untereinander einen Abstand, der dem Abstand der Sauerstoffatome in der O(2x2)-Struktur gleicht. Bei Temperaturen unterhalb 200 K, aber auch bei kleinen Inseln oberhalb 200 K, finden sich dagegen unregelmäßig angeordnete Strukturen. AMMER beobachtete unter bestimmten Wachstumsbedingungen bei 400 K lokal geordnete Cu-O-Strukturen [Amm98a]. Ob es sich dabei um die gleichen Strukturen handelt wie bei 100 K konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Ein O-induziertes Lagenwachstum von Cu auf der sauerstoffvorbelegten Oberfläche wurde im untersuchten Temperaturbereich nicht gefunden. Durch Koaleszenz einzelner Inseln bilden sich bei einem Cu-Angebot von 0,65 ML größere Inseln, es setzt aber auch das Wachstum in der zweiten Lage ein. Somit ergibt sich im untersuchten Temperaturbereich ein mehrlagiges Inselwachstum. Die O(2x2)- sowie die O(2x1)-Struktur stellt unterhalb von 160 K eine stabile Struktur dar. Diese Eigenschaft verhindert das Wachstum der Inseln durch Verschieben der Sauerstoffatome innerhalb der Sauerstoffstruktur. Oberhalb von 160 K ist die O(2x1)-Struktur die stabile Struktur. Dadurch wird auch hier das Wachstum der Inseln gehemmt. Somit verbleiben Cu-Adatome auf den Inseln und es kommt zur Bildung von Inseln in zweiter Lage.



## 6 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung des Wachstums von Kupferfilmen im Submonolagenbereich auf der sauerstofffreien bzw. sauerstoffvorbelegten Ru(0001)-Oberfläche im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 100 K. Die Morphologie der Inseln in Abhängigkeit von der Temperatur und des Angebotes an Kupfer wurden mittels der Raster-tunnelmikroskopie untersucht. Als Substrate wurden verwendet:

- die sauerstofffreie Ru(0001)-Oberfläche,
- die O(2x2)/Ru(0001)-Oberfläche,
- die O(2x1)/Ru(0001)-Oberfläche.

**Die sauerstofffreie Ru(0001)-Oberfläche.** Die Untersuchungen zur Temperatur-abhängigkeit des Inselwachstums auf der sauerstofffreien Ru(0001)-Oberfläche zeigen, daß die Inseldichte mit sinkender Temperatur zunimmt. Bei Raumtemperatur beträgt die Inseldichte  $10 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  (für Cu-Bedeckungen größer als 0,15 ML). Die mittlere Größe der Inseln nimmt Werte von über  $1000 \text{ nm}^2$  an. Für Substrattemperaturen von 100 K hat die Inseldichte um zwei Größenordnungen zugenommen. Für eine Cu-Bedeckung von 0,8 ML wird ein Wert von  $1000 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  gefunden, die Inseln nehmen nun nur noch eine Fläche von weniger als  $100 \text{ nm}^2$  ein.

Von Raumtemperatur ausgehend bis hin zu Substrattemperaturen von 160 K ändern sich die Inselformen wenig. Es sind Inseln mit glatter Oberfläche und Inseln mit einer löchrigen Oberflächenstruktur zu finden. Auf den glatten Inseln treten zum Teil Rekonstruktionen auf, die in ihrer Struktur der uniaxialen Rekonstruktion von Cu-Schichten in zweiter Lage ähneln, aber in ihrer Ausdehnung deutlich kleiner und verzweigter sind.

Während die Inseln mit glatter Oberfläche einen kompakten Inselkern aufweisen, besitzen die löchrigen Inseln von Anfang an eine dendritische Struktur, ein kompakter Inselkern fehlt hier. Dennoch weisen aber auch die Inseln mit kompaktem Kern in ihren Randbereichen dendritische Armstrukturen auf.

Mit Abnahme der Temperatur werden die kompakten Inselkerne kleiner. Für Substrattemperaturen unterhalb von 160 K ist dieser Inseltyp nicht mehr zu finden, alle Inseln wachsen jetzt dendritisch auf dem Ru(0001)-Substrat. Die Wachstumsrichtungen der Arme folgen der Symmetrie der Oberfläche.

Das Auftreten von Rekonstruktionen auf den Inseloberflächen bzw. die löchrige Oberflächenstruktur werden darauf zurückgeführt, daß damit Verspannungen in den Cu-Filmen abgebaut werden. Diese Verspannungen werden durch die Gitterfehlanpassung von 5,5%

zwischen der Cu(111)-Fläche und der Ru(0001)-Fläche hervorgerufen. Mit Abnahme der Größe der Inseln bzw. der Teilbereiche der Inseln (dendritische Arme) werden die Verspannungen geringer. Dadurch sind mit dem Unterschreiten einer bestimmten Inselgröße solche Rekonstruktionsstrukturen nicht mehr zu finden. An der Rekonstruktionstruktur sind 17 Cu-Atome beteiligt. Dadurch besitzt diese Struktur eine Mindestbreite von 4,3 nm. Die Breite der Arme der Inseln bei einer Temperatur von 100 K beträgt nur 1,5...2,5 nm. Somit können sich auf diesen Armen die Rekonstruktionsstrukturen nicht ausbilden. Im Gegensatz dazu beträgt die Armbreite bei Raumtemperatur mehr als 6,5 nm, die Rekonstruktionen treten auf.

Mit sinkender Temperatur nimmt die Inseldichte zu. Eine Auftragung der Inseldichte in Abhängigkeit von der Temperatur im Arrheniusplot zeigt zwei Bereiche mit einem linearen Verlauf des Logarithmus der Inseldichte. Diese Bereiche schneiden sich bei Temperaturen zwischen 160 K und 200 K. In diesem Temperaturbereich erfolgt eine Änderung der Wachstumsbedingungen, verursacht durch eine Änderung in der Größe des kritischen Keimes. Für Raumtemperatur betrug die kritische Keimgröße zwei. Die Größe des kritischen Keimes nimmt mit der Temperatur ab. Aus dem beobachteten Wachstumsverhalten folgt für Substrattemperaturen unterhalb 160 K eine kritische Keimgröße von eins, das bedeutet, daß unterhalb von 160 K bereits Cu-Dimere stabile Keime auf der Ru(0001)-Oberfläche bilden.

Mit Kenntnis der Größe des kritischen Keimes sind auch die Energiebarriere für die Diffusion von Monomeren und die Dimerbindungsenergie für Cu-Atome auf der Ru(0001)-Oberfläche zugänglich. So wurden für die Diffusionsbarriere ein Wert von  $E_d = (90 \pm 10)$  meV und für die Dimerbindungsenergie ein Wert von  $E_2 = (250 \pm 30)$  meV ermittelt. Diese Werte sind für hexagonal dichtgepackte Oberflächen gering und werden nur noch von wenigen anderen Systemen (z. B. Ag/Ag(111)) unterboten.

Der geringe Wert der Diffusionsbarriere bewirkt eine hohe Mobilität der Cu-Atome auf der Ru(0001)-Oberfläche. Dies wird vor allem auf den tieferliegenden Terrassen vor den Stufenkanten deutlich. Die tieferliegende Seite der Stufenkante stellt eine Senke für diffundierende Adatome dar. Durch die hohe Mobilität der Cu-Atome gelangen auch weit von den Stufenkanten entfernte Cu-Atome an diese heran. In der Folge kommt es zu einer Verarmung an diffundierenden Cu-Atomen, welches sich in einer verringerten Inseldichte vor den Stufenkanten bemerkbar macht. Mit Abnahme der Temperatur verringert sich die Mobilität der Adatome, die Verarmungszone wird kleiner und verschwindet. Dadurch entstehen bei tiefen Temperaturen auch in unmittelbarer Nähe zu den Stufenkanten noch Inseln.

Die Inseln, die an der tieferliegenden Seite der Stufenkanten des Ru(0001)-Substrates entstehen, zeigen dendritische Wachstumsformen. Dabei werden nur Inseln mit glatter Oberfläche vorgefunden, löchrige Inselstrukturen treten nicht auf. Ein Teil der Inseln zeigt die gleichen Rekonstruktionsstrukturen wie die einlagigen Inseln auf den Terrassen. Die Temperaturabhängigkeit der Inselgröße entspricht dem Verhalten der Inselgröße auf den Terrassen. So beträgt die Breite der Inseln bei Raumtemperatur 7...14 nm (für eine Cu-Bedeckung von 0,2...0,6 ML). Für eine Temperatur von 100 K sind nur noch Inselbreiten kleiner als 3 nm zu finden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch die geringe Mobilität der Cu-Atome auf den Terrassen bei tiefen Temperaturen auch weniger Cu-Atome an der tieferliegenden Seite der Stufenkanten zur Inselbildung zur Verfügung stehen. Ebenso ist die

---

Diffusion der Cu-Atome an diesen Stufenkanten bei tiefen Temperaturen gehemmt, weshalb eher neue Inseln entstehen als daß bestehende Inseln weiterwachsen. Ein Maß für die ein-dimensionale Inseldichte an den Stufenkanten ist der mittlere Abstand der Inseln. Für ein Cu-Angebot von mehr als 0,5 ML beträgt dieser bei RT 15...20 nm. Bei einer Temperatur von 100 K wird ein Wert von weniger als 5 nm gefunden (vgl. Tab. 4.2 und Tab. 4.3). Da mit der Temperaturabnahme auch die Inselbreite abgenommen hat, ergibt sich somit eine Erhöhung der Inseldichte mit Abnahme der Temperatur.

Eine Diffusion von Cu-Atomen über die Stufenkanten des Substrates erfolgt weder bei Raumtemperatur noch bei tiefen Temperaturen. Die Cu-Atome an der Unterseite einer Stufenkante bilden Inseln an dieser Stufenkante. Auf der Oberseite der Stufenkanten werden die Cu-Atome auf Grund eines großen Wertes der Schwoebelbarriere an der Stufenkante reflektiert. Die Inseln wachsen zum Teil bis an die Stufenkanten heran, eine Dekoration dieser erfolgt jedoch nicht.

Das Auftreten von mehr hexagonalen Inselformen bzw. das Fehlen der „Y“-artigen Inselformen am Anfang des Inselwachstums bei tiefen Temperaturen weist darauf hin, daß es für das Inselwachstum keine Unterschiede zwischen den A- und B-artigen Inselrändern gibt. Der Materialtransport zwischen beiden Randtypen durch Diffusion ist in keine Richtung bevorzugt. Dies bestätigt das Modell von BRUNE [Bru98a], der dies generell für Metalladsorbate mit negativer Gitterfehlanpassung vermutete.

Aus der Breite der Arme dendritisch gewachsener Inseln konnte die Größe der Diffusionsbarriere für Cu-Atome entlang des Inselrandes zu 160 meV bestimmt werden. Dieser Wert ist geringer als bei anderen Systemen und bestätigt dadurch ebenfalls die hohe Mobilität der Cu-Atome gegenüber anderen Systemen.

Die Inseldichte erreicht in allen untersuchten Temperaturbereichen schon bei geringem Cu-Angebot (< 0,1 ML Cu) einen Wert, der sich mit Vergrößerung des Cu-Angebotes bis zu 0,8 ML wenig ändert. Die Inselgröße nimmt dagegen mit steigendem Cu-Angebot immer weiter zu. Bis zu einem Cu-Angebot von 0,8 ML tritt kaum Koaleszenz der Inseln auf.

Ab einer Bedeckung von 0,4...0,6 ML Cu setzt das Wachstum in der zweiten Lage ein, wobei bei tiefen Temperaturen die geringeren Bedeckungen ausreichen, um das Wachstum zu initiieren. Die Größe der Inseln in zweiter Lage verringert sich wie die Größe der Inseln in der ersten Lage mit Abnahme der Temperatur. Bis hinab zu Temperaturen von 200 K sind die Oberflächen der Inseln glatt oder zeigen die für die zweite Lage typische uniaxiale Rekonstruktion. Unterhalb von 200 K sind auf Grund der geringen Größe der Inseln nur noch Inseln ohne Rekonstruktion zu finden. Vor allem bei größerem Cu-Angebot wird auch Wachstum in höheren Lagen beobachtet.

Bedingt durch die geringe Größe der Inseln erscheinen die mit Cu-Inseln bedeckten Oberflächen bei tiefen Temperaturen rauher als bei Raumtemperatur. Dort entstehen große ein-lagige Inseln, auf denen sich nur kleine Inseln in höheren Lagen befinden. Das Inselwachstum zeigt mit Abnahme der Temperatur ein verstärktes dreidimensionales Multilagenwachstum.

**Die sauerstoffbedeckte Ru(0001)-Oberfläche.** Das Vorhandensein von geordneten Sauerstoffstrukturen auf der Ru(0001)-Oberfläche beeinflußt das Wachstum der Cu-Inseln. Eine Folge davon ist die Zunahme der Inseldichte, wobei diese Zunahme beim Wachstum auf der mit der O(2x1)-Struktur bedeckten Oberfläche am größten ist. In Tabelle 6.1 ist

Substrattemperatur	Cu/Ru(0001)	Cu/O(2x2)/Ru(0001)	Cu/O(2x1)/Ru(0001)
RT...260 K	10	1000	11500
100 K	1000	22000	31000

**Tab. 6.1:** Inseldichten in  $10^9$  Inseln/cm<sup>2</sup> auf den untersuchten Oberflächen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

eine Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der Inseldichte gegeben. Auch auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche vergrößert sich die Inseldichte mit Abnahme der Temperatur.

Den hohen Werten der Inseldichte entsprechend ist eine Vielzahl sehr kleiner Inseln auf der Substratoberfläche vorhanden. Durch Höhenprofilmessungen wurde gezeigt, daß sich die Cu-Inseln direkt auf der Ru(0001)-Oberfläche befinden. Die Oberfläche der Inseln zeigen keinerlei Rekonstruktionen. Dies ist auf die geringe Größe der Inseln zurückzuführen.

Die Inseldichte nimmt in allen Temperaturbereichen bis zu einem Cu-Angebot von 0,4 ML zu, bei weiterer Erhöhung wird eine Abnahme der Inseldichte beobachtet. Der Keimbildungsprozeß findet im Gegensatz zur sauerstofffreien Oberfläche demzufolge auch noch bei größerem Cu-Angebot statt. Die Abnahme der Inseldichte oberhalb 0,4 ML Cu-Angebot ist auf Koaleszenz der Cu-Inseln zurückzuführen. Dadurch entstehen auf der Oberfläche größere zusammenhängende Inselgebiete.

Die Bildung von Cu-Inseln bis 0,4 ML Cu-Angebot ist auf die verringerte Mobilität der Cu-Atome auf der mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche zurückzuführen. Dies wird durch die Wechselwirkung der Cu-Atome mit den Sauerstoffatomen verursacht.

Durch die erhöhte Energiebarriere für die Diffusion können nur Cu-Atome in unmittelbarer Nähe zur Stufenkante bis an diese herandiffundieren. Diese Cu-Atome bilden Inseln an den Stufenkanten, wobei die Inseln an der Unterseite der Stufenkanten kleiner sind als die Inseln an der Oberseite. Eine Verarmungszone an Cu-Inseln im Bereich vor den Unterseiten der Stufenkanten existiert, bedingt durch die geringe Mobilität der Cu-Atome, nicht.

Am Anfang des Wachstumsprozesses, bei einer Größe der Inseldichte weit unterhalb des Maximalwertes, findet eine Dekoration der Oberseite der Stufenkanten mit Cu-Inseln statt. Bei größeren Inseldichten ist dieser Effekt durch die Vielzahl von Inseln auf den Terrassen nicht zu erkennen. Als Keimbildungszentren wirken ebenso Defekte in den Sauerstoffstrukturen, wie vor allem die Dekoration von Domänengrenzen mit Cu-Inseln zeigt.

Bei dem Wachstum der Cu-Inseln auf der O(2x2)/Ru(0001)-Struktur wird der Sauerstoff unmittelbar vor den wachsenden Inselrändern verschoben. Dabei werden, bis zu Temperaturen von 200 K, die verschobenen Sauerstoffatome in die restliche O(2x2)-Struktur derart eingebaut, daß die O(2x1)-Struktur entsteht. Dieser Prozeß ist bei einem Cu-Angebot von 0,5 ML abgeschlossen. Im Übergangsbereich zwischen diesen beiden Strukturen ist eine Aufrauhung der Oberfläche durch einzelne, zwischen den Reihen befindliche Atome zu beobachten. Bei diesen Atomen kann es sich um Sauerstoffatome handeln, die nicht in die entstehende O(2x1)-Struktur eingebaut wurden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß diese Atome einzelne Cu-Atome darstellen. Bedingt durch ihren Platz in der O(2x1)-Struktur konnten diese während des Inselwachstumsprozesses nicht mit anderen diffundie-

---

renden Cu-Atomen größere Inseln bilden.

Gleichzeitig mit dem Beginn der Kompression der O(2x2)-Struktur wandern einzelne Sauerstoffatome auf die Oberfläche der Inseln. Dort verbleiben sie auf den dreifach koordinierten Plätzen, teilweise bilden sich kleine Strukturen von hexagonal angeordneten Sauerstoffatomen.

Unterhalb von 200 K wird die Kompression nicht beobachtet. Hier sind auch bei hohen Bedeckungen zwischen den Inseln noch die Reste der O(2x2)-Struktur zu finden. Ebenfalls keine Kompression findet in allen Temperaturbereichen beim Wachstum der Cu-Inseln auf der O(2x1)-Struktur statt. Die O(2x1)-Struktur stellt in allen untersuchten Temperaturbereichen eine gegenüber zusätzlichem Sauerstoffangebot stabile Struktur dar. Dies gilt ebenso für die O(2x2)-Struktur bei Temperaturen unterhalb 200 K. Die thermische Energie der in der O(2x2)-Struktur befindlichen Sauerstoffatome ist jetzt so gering, daß sie durch die Komprimierung nicht mehr von ihren Plätzen verschoben werden können.

An den Rändern der Cu-Inseln findet eine starke Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit dem Kupfer statt. Dadurch erscheinen an den Inselrändern Erhebungen mit einem Abstand längs des Inselrandes, der dem Abstand der Sauerstoffatome in der O(2x2)-Struktur bzw. dem Reihenabstand in der O(2x1)-Struktur entspricht. Es wurden Unterschiede zwischen den A- und B-Kanten der Inselränder gefunden. Diese lassen sich auf unterschiedliche Positionen der Sauerstoffatome (zweifach bzw. dreifach koordinierte Plätze) zurückführen. Die Cu-Sauerstoff-Strukturen am Inselrand bewirken, daß sehr kleine Inseln als aufgelockerte Strukturen erscheinen, da diesen Inseln, bedingt durch ihre kleine Größe, ein Kern aus von Sauerstoff nichtbeeinflußten Cu-Atomen fehlt.

Das Wachstum von Cu-Filmen auf der Ru(0001)-Oberfläche findet in allen, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, Temperaturbereichen in Form von dreidimensionalen Multilagenwachstum statt. Das Vorhandensein der O(2x2)-Struktur bzw. der O(2x1)-Struktur schwächt dieses Wachstumsverhalten etwas ab, da es hier eher zur Koaleszenz von Cu-Inseln kommt, als daß Cu-Inseln in höheren Lagen wachsen. Es ist jedoch aus dem beobachteten Wachstumsverhalten zu schließen, daß auch bei einem Cu-Angebot von mehr als einer Monolage das Wachstum nicht in ein sauerstoffinduziertes Lagenwachstum übergeht (wie es bei Temperaturen ab 400 K gefunden wurde).

Interessant wäre es, das Wachstumsverhalten von Cu-Inseln auf der unregelmäßigen Sauerstoffstruktur zu untersuchen, die nur bei Temperaturen unterhalb von 160 K auftritt. Einige wenige Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, hier aber nicht dargestellt wurden, zeigen, daß sich das Wachstumsverhalten analog dem der anderen Sauerstoffbedeckungen verhalten könnte.



# Literaturverzeichnis

- [Agu99] AGUILAR, M. ; OLIVA, A. I. ; ANGUIANO, E.: The importance of imaging conditions in scanning tunneling microscopy for the determination of surface texture and roughness. In: *Surf. Sci.* 420 (1999), S. 275 ff.
- [Amm97a] AMMER, C. ; MEINEL, K. ; WOLTER, H. ; BECKMANN, A. ; NEDDERMEYER, H.: Combined HRLEED and STM investigations on the initial stages of Cu heteroepitaxy on Ru(0001). In: *Surface Review and Letters* 4 (1997), Nr. 6, S. 1167–71. – Using Smart Source Parsing Dec. p
- [Amm97b] AMMER, Ch. ; MEINEL, K. ; WOLTER, H. ; BECKMANN, A. ; NEDDERMEYER, H.: High-resolution LEED analysis of strained Cu layers on Ru(0001). In: *Surf. Sci.* 375 (1997), S. 302 ff.
- [Amm98a] AMMER, C. ; MEINEL, K. ; WOLTER, H. ; NEDDERMEYER, H.: Oxidized surfaces of Cu films on Ru(0001). In: *Surf. Sci.* 401 (1998), S. 138 ff
- [Ang98] ANGUIANO, E. ; OLIVA, A. I. ; AGUILAR, M.: Optimal conditions for imaging in scanning tunneling microscopy:theory Optimal conditions for imaging in scanning tunneling microscopy:experiment. In: *Rev. Sci. Instr.* 69 (1998), S. 3867 ff.
- [Bad94] BADT, D.: *Dissertation*, Diss., 1994
- [Bae01] BÄNSCH, E. ; SCHMIDT, A.: A finite element method for dendritic growth. In: *Computational Crystal Growers Workshop, AMS Select Lectures in Mathematics*. Jean. E. Tayler, 2001
- [Bar61] BARDEEN, J.: Tunneling from a many-particle Point of View. In: *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961), S. 57 ff.
- [Bar94a] BARTELT, M. C. ; EVANS, J. W.: Dendritic islands in metal-on-metal epitaxy I. Shape transitions and diffusion at island edges. In: *Surf. Sci. Lett.* 314 (1994), S. L829–L834
- [Bar94b] BARTELT, M. C. ; EVANS, J. W.: Dendritic islands in metal-on-metal epitaxy II. Coalescence and multilayer growth. In: *Surf. Sci. Lett.* 314 (1994), S. L835–L842

- [Bar99] BARTEL, M. C. ; STOLDT, C. R. ; JENKS, C. J. ; THIEL, P. A. ; EVANS, J. W.: Adatom capture by arrays of two-dimensional Ag islands on Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 3125 ff.
- [Bau58a] BAUER, E.: Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 110 (1958), S. 372
- [Bau58b] BAUER, E.: Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen II. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 110 (1958), S. 395
- [Blu99b] BLÜGEL, S. *Theorie der Rastertunnelmikroskopie*. In: <http://www.kfa-juelich.de/iff/personen/S.Bluegel/Lectures/> 1999
- [Bot92] BOTT, M. ; MICHELY, Th. ; COMSA, G.: In: *Surf. Sci.* 272 (1992), S. 161
- [Bra01] BRAUN, W. ; HELD, G. ; STEINRÜCK, H.-P. ; STELLWAG, C. ; MENZEL, D.: Coverage-dependent changes in the adsorption geometries of ordered benzene layers on Ru(0001). In: *Surf. Sci.* 475 (2001), S. 18...36
- [Bro84] BROWN, A. ; VICKERMAN, J. C.: The Characterisation of Model Cu/Ru Bimetallic Catalysts by Static SIMS with XPS and TPD. In: *Surf. Sci.* 140 (1984), S. 261 ff.
- [Bru94a] BRUNE, H. ; ROMAINCZYK, C. ; RÖDER, H. ; KERN, K.: Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates. In: *Nature* 369 (1994), Nr. 6480, S. 469–71
- [Bru94b] BRUNE, H. ; RÖDER, H. ; BORAGNO, C. ; KERN, K.: Microscopic view of nucleation on surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), Nr. 14, S. 1955
- [Bru95] BRUNE, H. ; BROMANN, K. ; RÖDER, H. ; KERN, K. ; JACOBSEN, J. ; STOLZE, P. ; JACOBSEN, K. ; RSKOV, J. N.: Effect of strain on surface diffusion and nucleation. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), Nr. 20, S. R14380
- [Bru96a] BRUNE, H. ; BROMANN, K. ; JACOBSEN, J. ; JACOBSEN, K. ; STOLTZE, P. ; RSKOV, J. N. ; KERN, K.: Anisotropic corner diffusion as origin for dendritic growth on hexagonal substrates. In: *Surf. Sci. Lett.* 349 (1996), Nr. 1, S. 115
- [Bru98a] BRUNE, H.: Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. In: *Surf. Sci. Rep.* Bd. 31. 1998, S. 216
- [Bru99] BRUNE, H. ; BALES, G. ; JACOBSEN, J. ; BORAGNO, C. ; KERN, K.: Measuring surface diffusion from nucleation island densities. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 8, S. 5991–6006. – Using Smart Source Parsing 15 Aug. p
- [Cad00] CADILHE, A. M. ; STOLDT, C. R. ; JENKS, C. J. ; THIEL, P. A. ; EVANS, J. W.: Evolution of far-from-equilibrium nanostructures on Ag(100) surfaces:

- 
- Protrusions and indentations at extended step edges. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 4910
- [Che88] CHEN, C. J.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), S. 319. – zitiert nach [Blu99b]
- [Che90] CHEN, C. J.: In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 8841
- [Che93] CHEN, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. New York : Oxford University Press, 1993
- [Cho85] CHOU, S. H. ; KUTZLER, F. W. ; ELLIS, D. E. ; CAO, P. L.: Binding energies and K-edge spectra of NO chemisorbed on Ru (0001). In: *Surf. Sci.* 164 (1985), S. 85...108
- [Chr80] CHRISTMANN, K. ; ERTL, G. ; SHIMIZU, H.: Model Studies on Bimetallic Cu/Ru Catalysts. In: *Journ. Catal.* 61 (1980), S. 397
- [Dah99] DAHL, S. ; LOGADOTTIR, A. ; EGEBERG, R. C. ; LARSEN, J. H. ; CHORKENDORFF, I. ; TORNQVIST, E. ; NORSKOV, J. K.: Role of steps in N<sub>2</sub> activation on Ru(0001). In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 1814 ff.
- [Ede58] EDEN, M.: Symposium on Information Theory in Biology. New York : Pergamon Press, 1958, S. 359
- [Eva94] EVANS, J. W. ; BARTELT, M. C.: Nucleation and growth in metal-on-metal homoepitaxy: Rate equations, simulations and experiments. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994), Nr. 4, S. 1800 ff.
- [Fei94] FEIBELMAN, P. J. ; HOUSTON, J. E. ; DAVIS, H. L. ; O'NEILL, D. G.: Relaxation of the Clean, Cu- and H-covered Ru(0001) Surface. In: *Surf. Sci.* 302 (1994), S. 81
- [Fei96] FEIBELMAN, P. J. ; ESCH, S. ; MICHELY, T.: O Binding Sites on Stepped Pt(111) Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 2257ff.
- [Fer96] FERROPERM. *Piezoceramics - Produktkatalog*. 1996
- [Fur97] FURUKAWA, Y.: In: *Chem. unserer Zeit* 2 58 (1997)
- [Gie98] GIESEN, M. ; KONERT, G. Schulze-Icking ; IBACH, H.: Fast Decay of Adatoms Islands and Mounds on Cu(111): A New Effective Channel for Interlayer Mass Transport. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 552 ff.
- [Gri88] KOSSEL, W.: Festkörperphysik. In: GRIMSEHL, E. (Hrsg.): *Lehrbuch der Physik, Bd. 4*. BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1988, S. 334

- [Gue93] GÜNTHER, C. ; GÜNTHER, S. ; KOPATZKI, E. ; HWANG, R. Q. ; SCHRÖDER, J. ; VRIJMOETH, J. ; BEHM, R. J.: Microscopic Aspects of Thin Metal Film Epitaxial Growth on Metallic Substrates. In: *Berichte der Bunsengesellschaft* 97 (1993), S. 522 ff.
- [Gue94] GÜNTHER, C.: *Metallfilmwachstum auf reinen und sauerstoffvorbedeckten Ru(0001)-Oberflächen*. 1994
- [Gue95] GÜNTHER, C. ; VRIJMOETH, J. ; HWANG, R. Q. ; BEHM, R. J.: Strain relaxation in hexagonally close-packed metal-metal interfaces. In: *phys. Rev. Lett.* 74 (1995), S. 754
- [Ham00] HAMMER, B.: Adsorption, diffusion and dissoziation of NO, N and O on flat and stepped Ru(0001). In: *Surf. Sci.* 459 (2000), S. 323...348
- [Ham91] HAMANN, C. ; HIETSCHOLD, M.: *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. Berlin : Akademie Verlag, 1991
- [Ham95] HAMILTON, J. C. ; FOILES, S. M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 882
- [Han58] HANSEN, M.: *Constitution of Binary Alloys*. New York : McGraw-Hill, 1958
- [Hen91] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Stuttgart : Teubner, 1991
- [Hwa91] HWANG, R. Q. ; SCHRÖDER, J. ; GÜNTHER, C. ; BEHM, R. J.: Fractal growth of two-dimensional islands: Au on Ru(0001). In: *Physical Review Letters* 67 (1991), Nr. 23, S. 3279–82. – Using Smart Source Parsing 2 Dec. p
- [Jac96] JACOBSEN, J. ; JACOBSEN, K. W. ; RSKOV, J. K. N.: In: *Surf. Sci.* 359 (1996), S. 37 ff.
- [Jue89] WOLF, D.: Fraktales Wachstum. In: GMBH, Kernforschungsanlage J. (Hrsg.): *Computersimulation in der Physik*. 1989, S. 16.1 ff.
- [Jul85] JULLIEN, R. ; BOTET, R.: In: *J. Phys. A* 18 (1985), S. 2279
- [Kal92] KALKI, K.: *Eigenschaften dünner Cu-Filme auf reinem und Sauerstoffmodifizierten Ruthenium(0001)-Oberflächen*. Bonn : Dissertation, 1992
- [Kal93] KALKI, K. ; SCHICK, M. ; CEBALLOS, G. ; WANDELT, K.: In: *Thin Solid Films* 228 (1993), S. 36ff.
- [Kan93] KANG, H. C. ; WEINBERG, W. H.: Kinetic modeling of surface rate processes. In: *Surf. Sci.* 299/300 (1993), S. 755 ff.
- [Kyu00] KYUNO, Kentaro ; EHRLICH, Gert: Cluster Diffusion and Dissociation in the Kinetics of Layer Growth: An Atomic View. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 12, S. 2658 ... 2661

- 
- [Lin89] LINDROOS, M. ; PFNÜR, H. ; HELD, G. ; MENZEL, D.: Adsorbate induced reconstruction by strong chemisorption: Ru(001)p(2x2)-O. In: *Surf. Sci.* 222 (1989), S. 451
- [Liu93a] LIU, S. ; ZHANG, Z. ; COMSA, G. ; METIU, H.: Kinetics Mechanism for Island Shape Variations Caused by Changes in the Growth Temperature. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), S. 2967
- [Mad75] MADEY, T. E. ; ENGELHARDT, H. A. ; MENZEL, D.: Adsorption of Oxygen and Oxidation of CO on the Ruthenium (001) Surface. In: *Surf. Sci.* 48 (1975), S. 304 ff.
- [Mei96] MEINEL, K. ; WOLTER, H. *private Kommunikation zur Probenpräparation.* 1996
- [Mei98] MEINEL, K. ; WOLTER, H. ; AMMER, C. ; NEDDERMEYER, H.: In: *Surf. Sci.* 401 (1998), S. 434 ff.
- [Mei99] MEINEL, K. ; AMMER, C. ; WOLTER, H. ; SEBASTIAN, I. ; BECKMANN, A. ; NEDDERMEYER, H.: Structures of the O/Cu top layer in O-mediated film growth of Cu on Ru(0001). In: *Surf. Sci.* 420 (1999), S. 213 ff.
- [Mey37] MEYER, W. ; NELDEL, H.: In: *Z. Tech. Phys.* 12 (1937), S. 588. – zitiert nach Brune
- [Mey95] MEYER, J. A. ; SCHMID, P. ; BEHM, R. J.: Effect of layer-dependent adatom mobilities in heteroepitaxial metal film growth: Ni/Ru(0001). In: *Physical Review Letters* 74 (1995), Nr. 19, S. 3864–7.
- [Mic93] MICHELY, T. ; HOHAGE, M. ; BOTT, M. ; COMSA, G.: In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), S. 3943
- [Mor98] MORTENSEN, J. J. ; HAMMER, B. ; NORSKOV, J. K.: Alkali promotion of N<sub>2</sub> dissociation over Ru(0001). In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 4333 ff.
- [Mue96] MÜLLER, B. ; FISCHER, B. ; NEDELMANN, L. ; BRUNE, H. ; KERN, K.: In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 17858 ff.
- [Mus98] MUSSAWISADE, K. ; WICHMANN, T. ; KEHR, K. W.: Single-particle diffusion coefficient on surfaces with Ehrlich-Swoebel barriers. In: *Surf. Sci.* 412/413 (1998), S. 55 ff.
- [Ned92] NEDDERMEYER, H.: Rastertunnelmikroskopie an reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen. In: *Chemie in unserer Zeit* 26. Jahrg. (1992), Nr. Nr. 1, S. 18 ff.
- [Nie69] NIEDERMAYER, R.: *Theorie der Keimbildung und des Wachstums dünner Schichten.* 1969

- [Nil97] NILIUS, N.: Temperaturabhängiges Adsorptionsverhalten von  $O_2$  auf Ru(0001). In: *Diplomarbeit* (1997), S. 46
- [Nil98] NILIUS, N. ; MITTE, M. ; NEDDERMEYER, H.: Low-temperature scanning tunnelling microscopy study of  $O_2$  adsorption on Ru(0001). In: *Applied Physics A* 66 (1998), S. 1–2
- [Ove98] OVER, H. *Private Kommunikation zum Aufbau eines Cu-Verdampfers.* 1998
- [Ove99] OVESSON, S. ; BOGICEVIC, A. ; LUNDQVIST, B. I.: Origin of compact triangular Islands in Metal-on-Metal growth. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Nr. 13, S. 2608
- [Par79] PARROT, S. L. ; PRALINE, G. ; KOEL, B. E. ; WHITE, J. M. ; TAYLOR, T. N.: Oxygen Chemisorption on a stepped Ru(001) Crystal. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), S. 3352
- [Par87] PARK, C. ; BAUER, E. ; POPPA, H.: A Re-Examination of the Cu/Ru(0001) System. In: *Surf. Sci.* 187 (1987), S. 86 ff.
- [Ped91] PEDEN, C. H. F. ; GOODMAN, D. W. ; WEISEL, M. D. ; HOFFMANN, F. M.: Insitu FT-IRAS Study of the CO Oxidation Reaction Over Ru(001), I. Evidence for an Eley-Rideal Mechanism at High Pressures? In: *Surf. Sci.* 253 (1991), S. 44
- [Pfn89] H.PFNÜR ; G.HELD ; LINDROOS, M. ; MENZEL, D.: Oxygen Induced Reconstruction of a close-packed Surface: A LEED-IV Study on Ru(001)-p(2x2)-O. In: *Surf. Sci.* 220 (1989), S. 43
- [Pie92] PIERCY, P. ; BELL, K. D. ; PFNÜR, H.: Phase diagram and critical behavior of the adsorption system O//Ru(001): Comparison with lattice-gas models. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 1869 ff.
- [Pin90] INSTRUMENTE, Physik. *Grundlagen der piezoelektrischen Stelltechnik.* 1990
- [Poe91a] PÖTSCHKE, G. O. ; BEHM, R. J.: Interface structure and misfit dislocation in thin Cu films on Ru(0001). In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 1442 ff
- [Poe91b] PÖTSCHKE, G. ; SCHRÖDER, J. ; GÜNTHER, C. ; HWANG, R. Q. ; BEHM, R. J.: A STM investigation of the nucleation and growth of thin Cu and Au films on Ru(0001). In: *Surf. Sci.* 251/252 (1991), S. 592 ff.
- [Roe93] RÖDER, H. ; BRUNE, H. ; BUCHER, J. P. ; KERN, K.: In: *Surf. Sci.* 298 (1993), S. 121 ff.
- [Rue99] RUEBUSH, S. D. ; COUCH, R. E. ; THEVUTHASAN, S. ; FADLEY, C. S.: X-ray photoelectron diffraction study of thin Cu films grown on clean Ru(0001) and O-precovered Ru(0001). In: *Surf. Sci.* 421 (1999), S. 205ff.

- 
- [San99] SANCHEZ, J. R. ; EVANS, J. W.: Diffusion of small clusters on metal (100) surfaces: Exact master-equation analysis for lattice-gas models. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 3224
- [Sau97] SAUTET, P.: In: *Surf. Sci.* 374 (1997), S. 406
- [Sch92] SCHMID, M. ; VARGA, P.: Analysis of vibration-isolation systems for scanning tunneling microscopes. In: *Ultramicroscopy* 42-44 (1992), S. 1610 ff.
- [Sch98] SCHULZE-ICKING-KONERT, G. ; GIESEN, M ; IBACH, H.: Decay of Cu adatom islands on Cu(111). In: *Surf. Sci.* 398 (1998), S. 37 ff.
- [She95] SHEN, Y. G. ; O'CONNOR, D. J. ; ZEE, H. v. ; WANDELT, K. ; MACDONALD, R. J.: The growth of thin Cu films on an O-precovered Ru(0001) surface studied by low energy ion beams. In: *Thin Solid Films* 263 (1995), S. 72ff
- [Sor99] SØRENSEN, A. H. ; HVID, U. ; MORTENSEN, M. W. ; RCH, K. A. M.: Preparation of platinum/iridium scanning probe microscopy tips. In: *Rev. Sci. Instr.* 70 (1999), S. 3059 ff.
- [Sou99] D'SOUZA, R. M.: Thermodynamically reversible generalization of diffusion limited aggregation. In: *Phys. Rev. E* 60 (1999), Nr. 1, S. 264 ff.
- [Str28] STRANSKI, I. N.: In: *Z. Phys. Chemie* 136 (1928), S. 259
- [Ter83] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), S. 1998 ff.
- [Ter85] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805 ff.
- [Tos89] TOSCH, S.: *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen der Kondensation und Grenzschichtbildung von Ag und Cu auf Si(111)*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 1989
- [Tsu87] TSUKADA, M. ; SHIMA, N.: In: *Jap. Jour. Phys. Soc.* 56 (1987), S. 2875. – zitiert nach [Blu99b]
- [Ven73] VENABLES, J. A.: Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. In: *Phil. Mag.* 27 (1973), Nr. 3, S. 697–738. – Using Smart Source Parsing March p
- [Ven87] VENABLES, J. A.: Nucleation calculations in a pair-binding model. In: *Physical Review B* 36 (1987), Nr. 8, S. 4153–62. – Using Smart Source Parsing 15 Sept. p
- [Ven94] VENABLES, J. A.: Atomic Processes in crystal growth. In: *Surf. Sci.* 299/300 (1994), S. 798 ff.

- [Vic83] VICKERMAN, J. C. ; CHRISTMANN, K. ; ERTL, G. ; HEIMANN, P. ; HIMPSEL, F. J.: Geometric Structur and Electronic States of Copper Films on a Ru(0001) Surface. In: *Surf. Sci.* 134 (1983), S. 367
- [Vil92] VILLAIN, J. ; PIMPINELLI, A. ; WOLF, D. E.: In: *Comments Condens. Matter Phys.* 16 (1992), S. 1
- [Vit77] TYSON, W. R. ; MILLER, W. A.: citated from L. Vitos Suf. Sci. 411 (1998) 186ff. In: *Surf. Sci.* 62 (1977), Nr. 267
- [Vit88] BOER, F. R. d. ; BOOM, R. ; MATTENS, W.C.M. ; MIDEMA, A. R. ; NIESSEN, A.K.: citated from L. Vitos Suf. Sci. 411 (1998) 186ff. In: *Cohession in Metals* (1988)
- [Wag99] WAGNER, R. ; SCHLATTERBECK, D. ; CHRISTMANN, K.: The interaction of copper with a rhenium(0001) surface: structure, energetics, and growth modes. In: *Surf. Sci.* 440 (1999), S. 231 ff.
- [Wen93] WENGELNIK, H.: *Dissertation*, Diss., 1993
- [Wit81] WITTEN, T. A. ; SANDER, L. M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), S. 1400 ff.
- [Wol93] WOLTER, H. ; M.SCHMIDT ; WANDELT, K.: Surfactant induced layer-by-layer growth of Cu on Ru(0001) as revealed by oscillatory work function changes. In: *Surf. Sci.* 298 (1993), S. 173 ff.
- [Wol97] WOLTER, H. ; MEINEL, K. ; AMMER, C. ; WANDELT, K. ; NEDDERMEYER, H.: O-induced modification of growth of thin Cu films on Ru(0001). In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 15459
- [Yat85] YATES, J. T. ; PEDEN, C. H. F. ; HOUSTON, J. E. ; GOODMAN, D. W.: Subsurface penetration of chemisorbed hydrogen isotopes into the Ru(0001) crystal surface. In: *Surf. Sci.* 160 (1985), S. 37...45
- [Zar77] ZAREMBA, E. ; KOHN, W.: Theory of Adsorption on Simple Noble Metal Surfaces. In: *Phys. Rev. B* 15 (1977), S. 1769
- [Zin66] ZINSMEISTER, G.: In: *Vacuum* 16 (1966), S. 529

# Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger Elektronen- Spektroskopie
ARPES	Angle- Resolved Photoelectron Spectroscopy (winkelauflöste Photoelektronenspektroskopie)
DLA	Diffusion Limited Aggregation (Diffusionsbegrenzte Aggregation)
EMT	Effective Medium Theorie
et al.	et alii (und andere)
fcc	face centred cubic (kubisch-flächenzentriert)
hcp	hexagonal close packed (hexagonal dichtgepackt)
HRLEED	High- Resolution LEED
KMC	Kinetics Monte Carlo
LEED	Low- Energy Electron Diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
L	Langmuir
ML	Monolage
RTM	Rastertunnelmikroskopie
STM	Scanning Tunnel Microscopy
TDS	Thermische Desoptions Spektroskopie
UHV	Ultra-High Vacuum (Ultrahochvakuum)

PAX Photoemission on Adsorbed Xe  
RT Raumtemperatur (293 K)  
XPD X-Ray Photoelectron Diffraction

# **Erklärung**

Hiermit erkläre ich gemäß § 5 Abs. 2b der Promotionsordnung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Bereiches der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 8. 4. 1997, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), den 9. 7. 2001



# **Danksagung**

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

Herrn Prof. Dr. H. Neddermeyer für die Überlassung des Themas und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit,

Herrn Dr. K. Meinel für die zahlreichen Diskussionen, Hinweise und Anregungen zu den verschiedenen physikalischen Problemen dieser Arbeit,

Herrn R. Kulla für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung der neuen Komponenten für das RTM sowie die Hilfe bei der Lösung der technischen Probleme beim Umbau des RTM,

Frau C. Jeckstiess sowie den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Oberflächen- / Grenzflächenphysik für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen,

Herrn H. Benkwitz und Herrn D. Schmetzdorf sowie allen anderen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt für die produktive Zusammenarbeit beim Aufbau der mechanischen und elektronischen Komponenten,

Herrn Dr. J. Neumann-Zdralek und seiner Frau für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit, die wertvollen Diskussionen und langen Telefongespräche sowie für das Verraten diverser Tricks und Kniffe in L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X,

Herrn Dr. F. Heyroth für die Beteiligung bei der Durchsicht der Arbeit,

ganz besonders meiner Frau Heike, meinen Eltern und Schwiegereltern für ihre Geduld und die vielen Aufmunterungen in den kritischen Phasen dieser Arbeit.



# Lebenslauf

Name: Matthias Mitte

Geburtsdatum: 18. November 1968

Geburtsort: Zeitz

Familienstand: verheiratet

1975 ... 1985: Polytechnische Oberschule in Zeitz

1985 ... 1987: Spezialklasse für Mathematik und Physik  
der Martin-Luther-Universität in Halle, Abitur

1987 ... 1989: Softwareentwickler im Rechenzentrum  
des Braunkohlenwerkes Deuben

1989 ... 1994: Studium der Physik  
an der Martin-Luther-Universität in Halle,  
Diplom in Physik

1995 ... 2000: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeits-  
gruppe Oberflächen- / Grenzflächenphysik (Prof. Dr. H. Neddermeyer)

seit 2000: Senior Software Engineer bei der Firma Medialogixx GmbH

Halle (Saale), den 9. 7. 2001