

# Atomare Prozesse an Oberflächen

*Johannes V. Barth und Harald Brune*

Die Rastertunnelmikroskopie bei variablen Temperaturen eröffnet neue Horizonte im Studium von Chemie und epitaktischem Wachstum von Adsorbaten.

Die auf atomarer Skala gewonnenen Informationen geben Einblick in die Kinetik von Adsorptions- und Diffusionsprozessen auf Oberflächen. Diese Erkenntnisse erlauben die Aufklärung von strukturbildenden Mechanismen, die umgekehrt zur Herstellung verschiedenartigster Nanostrukturen eingesetzt werden können.



**Abb. 1. Direkte Manipulation von Atomen auf einer Oberfläche mittels einer RTM-Spitze. Das Beispiel zeigt das Kanji-Symbol für „Atom“. Es besteht aus 100 Eisenatomen auf einer Cu(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 4 K. (Die Abbildung wurde freundlicherweise von D. Eigler zur Verfügung gestellt).**

satoroberfläche zu einem Reaktionspartner bewegen müssen, damit eine Reaktion erfolgen kann, bestimmen Diffusionsraten den katalytischen Umsatz. Durch RTM bei variablen Probertemperaturen [1] können neue Erkenntnisse über die Beweglichkeit und die Wechselwirkungen adsorbierter Teilchen gewonnen werden. Diese Erkenntnisse helfen bei der Aufklärung chemischer Reaktionsmechanismen. In der Epitaxie etablieren sie den Zusammenhang zwischen der Morphologie und den am Wachstum beteiligten Elementarprozessen. So eröffnen sich neue Wege, Wachstumsmorphologien einzustellen und insbesondere spezifische Nanostrukturen auf Oberflächen zu erzeugen. Dies wird auch als „selbstorganisiertes Wachstum“ bezeichnet. Die erzeugten Strukturen liegen in großer Dichte vor, so daß sie konventionellen integralen Messungen zur Charakterisierung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zugänglich sind. Das ist ein wichtiger Vorteil gegenüber seriell erzeugten Nanostrukturen, wie dem in Abbildung 1 dargestellten „Atom“-Symbol, das durch individuelle Manipulation von adsorbierten Atomen auf einer Oberfläche erzeugt wurde.

Die Eigenschaften der Materie auf der Nanometerskala werden zur Zeit vielfach studiert und geben immer wieder Anlaß zu überraschenden Erkenntnissen. Strukturen, deren Dimensionen im Nanometerbereich liegen, können aufgrund ihrer reduzierten Symmetrie und geringen Teilchenzahl nicht im Rahmen der klassischen Festkörperphysik und -chemie verstanden werden. Andererseits ist ihre Natur viel komplexer als diejenige indi-

vidueller Atome. Die neuartigen Eigenschaften solcher Nanostrukturen zu verstehen und gegebenenfalls zu optimieren stellt nicht nur eine Herausforderung für die heutige Wissenschaft dar, man verspricht sich davon besonders auch Impulse zur Entwicklung neuer Materialien und Technologien. Interessant sind sowohl physikalische Aspekte, wie elektronische, magnetische, optische Eigenschaften, als auch chemische Eigenschaften wie zum Beispiel die katalytische Aktivität der Teilchen.

## Oberflächendiffusion und Wechselwirkung adsorbierter Teilchen

Zunächst sollen die Bewegungen und Wechselwirkungen adsorbierter Teilchen anhand eines einfachen  $O_2$  auf Ag(110) Modellsystems diskutiert werden. Die Gleichgewichtskonfiguration einer kleinen Menge von Sauerstoffmolekülen auf einer einkristallinen Ag(110)-Oberfläche zeigt sich in der in Abbildung 2a dargestellten RTM-Aufnahme, die bei einer Temperatur von 60 K erstellt wurde. Dabei wurden 0,02 Monolagen Sauerstoffmoleküle adsorbiert [2], eine Monolage (ML)  $O_2$  entspricht einer Bedeckung von einem Adsorbatmolekül pro Ag(110)-Oberflächenatom. Bei dieser Temperatur sind die adsorbierten Moleküle auf der Zeitskala des RTM-Experiments unbeweglich, allerdings wurde die Sauerstoffdosierung bei einer etwas höheren Temperatur durchgeführt, wodurch die Gleichgewichtseinstellung ermöglicht wird [2]. Im RTM-Bild sind die dichtgepackten atomaren Ag-Reihen entlang der kristallographischen [110]-Richtung in

Im Jahre 1827 beobachtete der schottische Botaniker R. Brown, daß kleinste Teilchen zu unregelmäßigen thermischen Bewegungen angeregt werden können. Während Brown Schwebepartikel in Pflanzenzellen mit einem Lichtmikroskop untersuchte, können heutzutage die thermischen Bewegungen einzelner Atome oder Moleküle, deren Größe den Bruchteil der Wellenlänge des Lichts ausmacht, auf einer Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie (RTM) direkt verfolgt werden. Die Diffusion von adsorbierten Teilchen ist ein fundamentaler Prozeß in physikalischen und chemischen Vorgängen an Oberflächen. Die Morphologie epitaktisch gewachsener Filme sowie kleinster Strukturen wird weitgehend durch Oberflächendiffusion bestimmt. In der heterogenen Katalyse, bei der sich Adsorbate auf der Kataly-

Abständen von  $4,08\text{Å}$  ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ) klar erkennbar. Die Geometrie der Oberfläche ist in dem Modell in Abbildung 2b illustriert. Bei den dunklen Vertiefungen, die sich in den Kanälen zwischen diesen Reihen befinden, handelt es sich um die adsorbierten Sauerstoffmoleküle. Diese befinden sich in hochkoordinierten Muldenplätzen des Substrats. Aufgrund einer attraktiven intermolekularen Wechselwirkung sind die Moleküle meist in Paaren oder Ketten entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung angeordnet, wobei ihr Gleichgewichtsabstand dem zweifachen Ag-Atomabstand ( $5,76\text{Å}$ ) entspricht.

Wird die Temperatur der Probe nun erhöht, beginnen die Moleküle thermische Bewegungen auszuführen. Allerdings können sie sich nicht frei bewegen, vielmehr muß man sich ihre Diffusion als Folge diskreter Sprünge von einem Muldenplatz des Substratgitters zu einem anderen vorstellen. Man bezeichnet dies als Diffusion im zweidimensionalen Gittergas. Den überwiegenden Teil der Zeit sind die Moleküle dabei an einem bestimmten Adsorptionsplatz lokalisiert, sie sind damit mit der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht. Ihre Energie unterliegt einer Boltzmann-Verteilung. Jeder Diffusionsvorgang ist mit einer Aktivierungsenergie  $E_m$  (m für Migration) assoziiert. Daher läßt sich die Sprung- oder Diffusionsrate der Moleküle durch eine exponentielle Abhängigkeit von der reziproken Temperatur – eine Arrhenius-Gleichung – ausdrücken

$$v_m = v_0 e^{-E_m/kT} \quad (1)$$

dabei ist  $v_0$  der Frequenzfaktor, anschaulich interpretiert als Anzahl der Versuche pro Zeiteinheit, die das Atom unternimmt, um die Barriere  $E_m$  mit einer Wahrscheinlichkeit  $\exp(-E_m/kT)$  zu überwinden ( $v_0$  liegt typischerweise im Bereich der Debye-Frequenz, das heißt bei  $\approx 10^{13}\text{s}^{-1}$ ,  $k$  ist die Boltzmann-Konstante  $8,6 \cdot 10^{-5}\text{eV/K}$ , und  $T$  die absolute Temperatur).

Derartige Diffusionsprozesse können mittels RTM-Bildsequenzen auf atomarer Skala verfolgt werden. Dies ist anhand der Datensequenz in Abbildung 3 illustriert, die bei einer Temperatur von  $76\text{K}$  in einem zeitlichen Abstand von  $100\text{s}$  aufgenommen wurde. Die roten Pfeile markieren einzelne Moleküle, deren Position sich in diesem Zeitraum verändert hat. Die Moleküle bewegen sich bei dieser Temperatur ausschließlich entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Diffusionsprozesse in  $[001]$ -Richtung

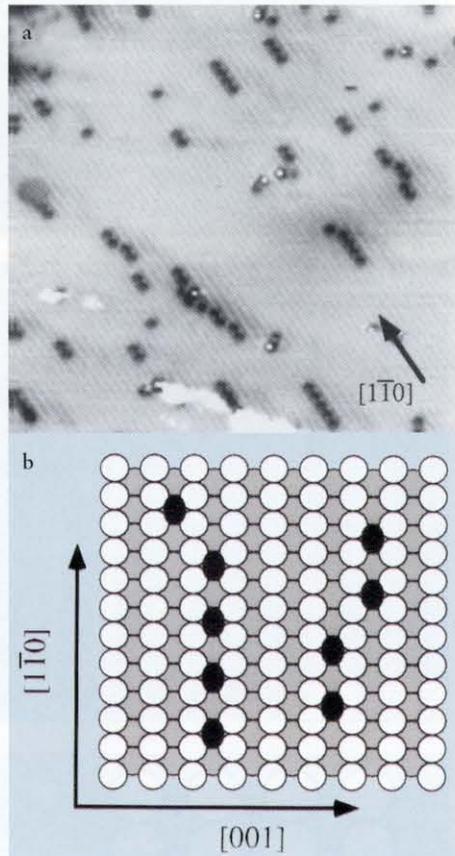


Abb. 2. (a) RTM-Aufnahme einer Ag(110)-Oberfläche mit  $\approx 0,02\text{ML}$   $\text{O}_2$  bei  $T = 60\text{K}$ , zwischen den atomaren Ag-Reihen entlang  $[1\bar{1}0]$  befinden sich einzelne oder in Ketten angeordnete Sauerstoffmoleküle; (b) entsprechendes Kugelmodell: weiße (graue) Kreise stellen Ag-Atome der ersten (zweiten) Lage dar, oval: adsorbierte  $\text{O}_2$ -Moleküle [2].

konnten erst bei deutlich höheren Temperaturen oberhalb etwa  $100\text{K}$  beobachtet werden. Es liegt also eine starke Anisotropie der Oberflächendiffusion vor, welche die strukturelle Anisotropie des Ag(110)-Substrats widerspiegelt. Anhand einer statistischen Analyse der Sprungrate einzelner Moleküle in RTM-Daten bei verschiedenen Temperaturen können Energiebarriere und Frequenzfaktor der molekularen Sauerstoffdiffusion entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung direkt ermittelt werden. Die Arrhenius-Darstellung in Abbildung 3c zeigt einen linearen Verlauf der logarithmierten Sprungrate gegen die reziproke Temperatur. Aus Steigung und Ordinatenschnitt dieser Geraden ergeben sich die Energiebarriere und der Frequenzfaktor molekularer Sauerstoffdiffusion auf einer Ag(110)-Oberfläche zu  $E_m = 0,22 \pm 0,05\text{eV}$  und  $v_0 = 10^{13 \pm 3}\text{s}^{-1}$ .

Die Beobachtung, daß sich bei niedrigen Temperaturen keine langen stabilen Ketten bilden (Abbildung 2) und die Molekülpaare und -ketten auch leicht aufbrechen, deutet darauf hin, daß die Stärke der Wechselwirkungen im Bereich thermischer Energien bei der Meßtemperatur liegt ( $kT = 8,6\text{meV}$  bei  $T = 100\text{K}$ ). Die attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen führen jedoch zu verringerten Diffusionsraten für die Moleküle in Paaren oder Kettensegmenten (blaue Pfeile in Abbildung 2). Die durch die Wechselwirkung mit benachbarten  $\text{O}_2$ -Molekülen verringerten Diffusionsraten sind in den RTM-Daten direkt nachweisbar. Das schematische Potentialdiagramm entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung in Abbildung 3 illustriert das Ergebnis einer detaillierten Analyse. Ein Molekül, das den energetisch bevorzugten Gleichgewichtsabstand zu einem benachbarten aufweist, muß zum Diffundieren eine Barriere überwinden, die sich aus der attraktiven Wechselwirkungsenergie  $E_b$  und der Diffusionsbarriere  $E_m$  des einzelnen Moleküls zusammensetzt:  $E_{\text{diss}} = E_m + E_b$ . Die entsprechende Rate wird ebenfalls durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben:  $v_{\text{diss}} = v_0 \exp(-E_{\text{diss}}/kT)$ . Die Wechselwirkungsenergie kann folglich durch einen Vergleich der Sprungraten der freien Moleküle und derjenigen, die in den Ketten gebunden sind, unter der Annahme quantifiziert werden, daß die Vorfaktoren dieser Prozesse  $v_0$  gleich sind

$$E_b = kT \ln v_m/v_{\text{diss}} \quad (2)$$

Im vorliegenden Fall ergibt sie sich zu  $E_b = 40 \pm 10\text{meV}$ . Die Besetzung direkt benachbarter Adsorptionsplätze durch zwei Sauerstoffmoleküle in einem Ag(110)-Kanal ist energetisch ungünstig. Aufgrund der geringen Abstoßung kann die Bildung von Molekülpaaren in dieser Konfiguration jedoch vereinzelt beobachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß läßt eine Abschätzung der entsprechenden repulsiven Wechselwirkung zu. Sie liegt bei etwa  $20\text{meV}$ .

### Monoatomare Fäden auf einer anisotropen Oberfläche

Die oben beobachtete Anisotropie der Diffusion auf der (110)-Oberfläche eines „fcc“-Kristalls (von engl. „face centered cubic“ für die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur, die eine dichte Kugelpackung repräsentiert) kann zur Erzeugung eindimensionaler Metalinseln ausgenutzt werden. Dazu betrachten

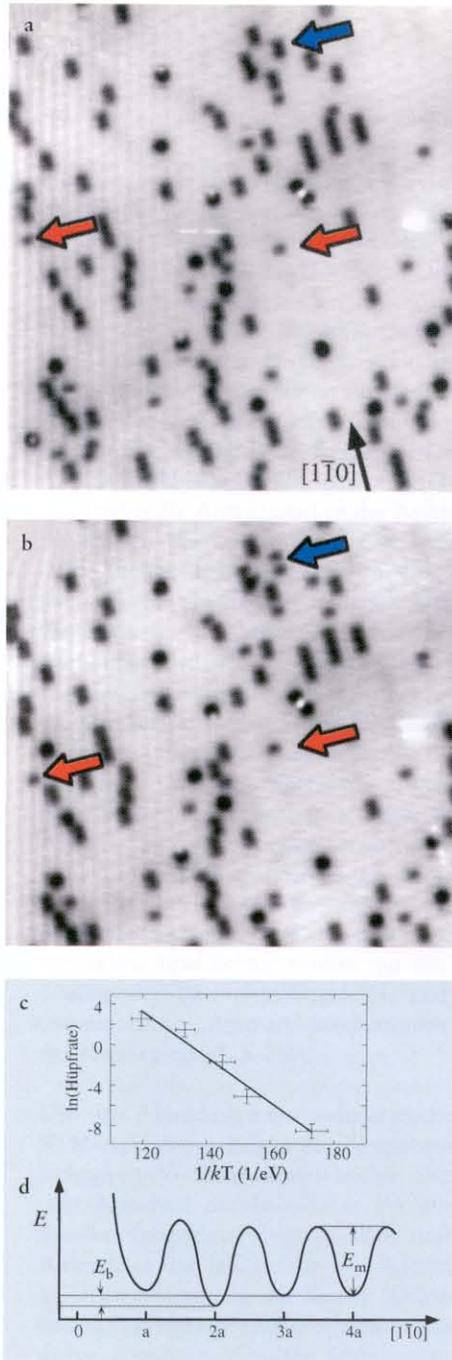


Abb. 3. Direkte Beobachtung der thermischen Oberflächendiffusion von adsorbierten  $O_2$ -Molekülen auf  $Ag(110)$  bei  $T = 76$  K. Die RTM-Aufnahmen in (a) und (b) wurden in einem zeitlichen Abstand von 100 s aufgenommen. (c) Die Arrhenius-Darstellung der Sprungrate zeigt, daß es sich bei der  $O_2$ -Diffusion um einen thermisch angeregten Prozeß Boltzmann-verteilter Teilchen handelt. (d) schematisches Potentialdiagramm eines  $O_2$ -Moleküls das entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit einem zweiten  $O_2$ -Molekül am Ursprung wechselwirkt;  $E_m$  entspricht der Aktivierungsenergie zur Oberflächendiffusion eines einzelnen Moleküls,  $E_b$  bezeichnet die Bindungsenergie eines Molekülpaars auf der Oberfläche (aus [2]).

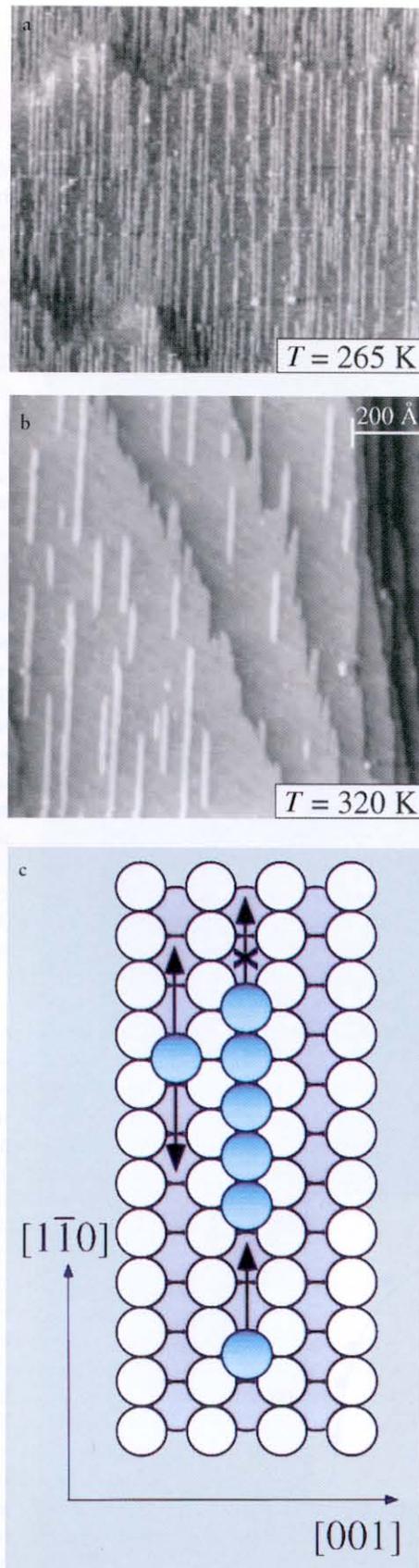


Abb. 4 RTM-Aufnahmen von Cu-Inseln auf einer  $Pd(110)$ -Oberfläche. Bei  $T = 265$  K bilden sich monoatomare, eindimensionale Cu-Ketten entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, während bei  $T = 320$  K zweidimensionale stark anisotrope Cu-Inseln erzeugt werden (Cu-Bedeckung  $\approx 0,1$  ML [3]).

wir die in Abbildung 4a dargestellte RTM-Aufnahme von Cu-Inseln auf einer  $Pd(110)$ -Oberfläche. Sie zeigt eindimensionale Cu-Drähte mit monoatomarer Breite [3,4]. Bei diesem System wurden die Diffusionsbarrieren entlang der dichtgepackten  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu 0,30 eV und diejenige entlang der offenen  $[001]$ -Richtung zu 0,45 eV bestimmt [5]. Demzufolge ist die Oberflächendiffusion bei tiefen Temperaturen eindimensional. Wie bei den oben diskutierten Wechselwirkungen der Sauerstoffatome, sind auch die Wechselwirkungen zwischen den in den Gräben adsorbierten Cu-Atomen anisotrop. Beim Zusammentreffen zweier Cu-Atome in einem  $[1\bar{1}0]$ -orientierten Graben entsteht eine starke metallische Bindung, was bei hinreichend tiefen Temperaturen zur irreversiblen Bildung von Keimen führt. Im weiteren Verlauf der Deposition entwickeln sich diese zu stabilen monoatomaren Kupferketten auf dem Pd-Substrat. Die mittlere Länge dieser Ketten hängt dabei von der Depositionstemperatur ab, womit monoatomare Kupferfäden mit einer gewünschten mittleren Anzahl von Kupferatomen erzeugt werden können.

Die Analyse des Wachstums der Cu-Ketten ergibt, daß sich monoatomare Fäden selbst in einem Temperaturbereich bilden, in dem die adsorbierten Cu-Atome in beide Richtungen auf der Oberfläche diffundieren können. Der entscheidende Effekt, der hier das Wachstum der monoatomaren Ketten ermöglicht, ist die schwache Wechselwirkung zwischen Atomen in benachbarten Kanälen [5]. So kann sich ein Atom nur innerhalb eines  $[1\bar{1}0]$ -Graben an eine Insel anlagern, während ein aus diesem Graben durch Querdiffusion entkommenes Atom seitlich an der Kette vorbei zur nächsten Kette in seinem Graben diffundiert. Überschreitet die Depositionstemperatur allerdings einen kritischen Wert von etwa 270 K, entwickeln sich kompaktere, rechteckige Inseln, deren mittlere Breite durch die Temperatur gesteuert werden kann (Abbildung 4b).

### Nukleation und Wachstum auf einem isotropen Substrat

Elektronenmikroskopische Messungen von Keimdichten wurden bereits in den sechziger Jahren durchgeführt. Die Resultate bildeten den Boden auf dem die Nukleationstheorie vor etwa 20 Jahren entwickelt wurde. Der einfachste Fall der Nukleation mit mobilen Monomeren, Dimeren als stabilen Keimen, vollständiger Kondensation und zweidimen-

sionalen Inseln blieb jedoch lange ein Gedankenexperiment. Er konnte erst vor kurzem anhand RTM-Messungen bei variablen Temperaturen direkt untersucht werden. Die Ergebnisse lieferten insbesondere eine quantitative Bestätigung der Nukleationstheorie [9]. Experimentell ließ sich das Szenario durch das Aufwachsen von Silber auf der (111)-Platinoberfläche bei tiefen Temperaturen nachweisen, wie die RTM-Aufnahmen für  $T = 75$  K in Abbildung 5 illustrieren: In (a) und (b) werden die Anfangsstadien der Nukleation gezeigt. Hier dominiert die Nukleation neuer Keime, wie an der weitgehend konstanten mittleren Inselgröße und der linearen Zunahme der Inseldichte (Abbildung 5e) offenkundig wird. Ab Ag-Bedeckungen über  $\Theta \approx 0,02$  ML wächst die mittlere Inselgröße an. Dies markiert den Übergang vom Nukleations- zum Wachstumsbereich (Abbildung 5c). Das Inselwachstum dominiert schließlich für Bedeckungen oberhalb von  $\approx 0,10$  ML, was sich in einer annähernd konstanten Inseldichte, der Sättigungsinseldichte, bei weiter zunehmender mittlerer Inselgröße manifestiert. Der Verlauf der experimentell ermittelten Inseldichten stimmt gut mit der Lösung der Ratengleichungen (4) und (5) überein (siehe „Atomare Mechanismen bei der Metallepitaxie“, S. 258).

Die in Abbildung 6 a–c wiedergegebenen RTM-Aufnahmen zeigen die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsinseldichte. Die rapide Abnahme der Inseldichte mit zunehmender Temperatur folgt aus dem starken Anwachsen der Diffusivität von Adatomen. In Übereinstimmung mit dem in (6) formulierten Skalengesetz zeigt die Sättigungsinseldichte Arrhenius-Verhalten (Abbildung 6d). Die Änderung der Steigung der Geraden für Temperaturen ober- und unterhalb von  $T = 110$  K ist auf einen Übergang der Größe des kritischen Keims von  $i = 1$  nach  $i = 2$  zurückzuführen. Daß für  $T < 110$  K Dimere und größere Inseln tatsächlich stabil und immobil sind, konnte durch die Abwesenheit der Ostwald-Reifung kleiner Silberinseln, die bei tieferen Temperaturen (50 K) erzeugt wurden, bestätigt werden [10]. Im Falle von  $i = 1$  kann nach (6) aus der Steigung der entsprechenden Geraden und ihrem Schnitt mit der Ordinate die Energiebarriere sowie der Vorfaktor für Monomerdiffusion ermittelt werden. Sie ergeben sich zu  $E_m = 169$  meV und  $\nu_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [7]. Aus der Steigung der Geraden für Temperaturen oberhalb von 110 K, sowie konsistent aus der Temperatur bei der Ostwald-Reifung von Dimeren einsetzt kann die Bindungs-

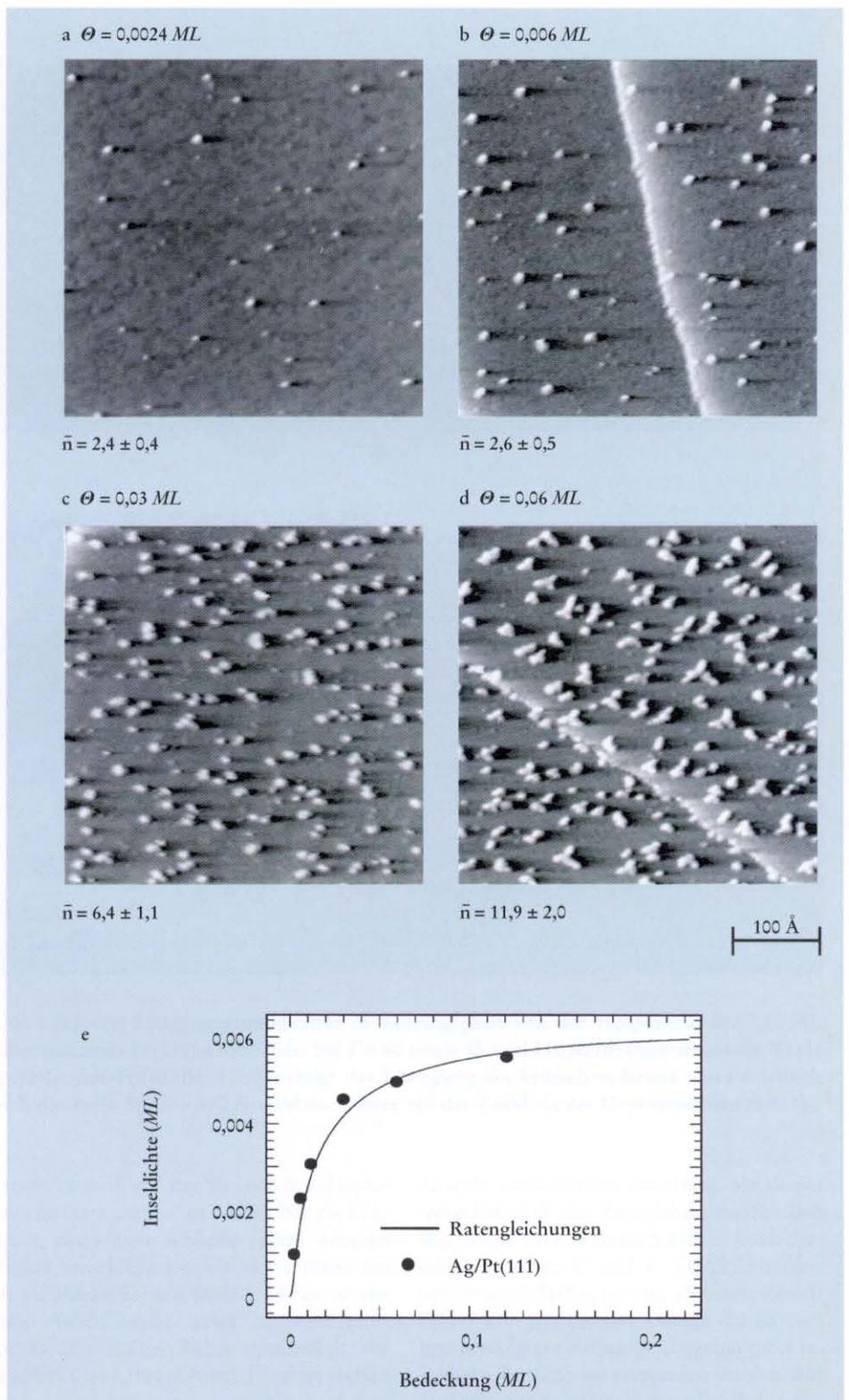


Abb. 5 Nukleation und Wachstum für Ag/Pt(111) bei  $T = 75$  K: Die RTM-Bilder in (a)–(d) verdeutlichen Nukleation (linearer Anstieg der Inseldichte) und Wachstumsphase (geringe Änderung der Inseldichte bei zunehmender mittlerer Größe) mit zunehmender Ag-Bedeckung; Bedeckungen  $\Theta$  und mittlere Inselgrößen  $\bar{n}$  sind angegeben; (e) zeigt die experimentellen Inseldichten im Vergleich mit dem Ergebnis der numerischen Integration der Ratengleichungen (4) und (5) [7,9].

energie von Ag-Dimeren auf der Platinoberfläche zu ungefähr 150 meV bestimmt werden.

### Von dendritischen zu kompakten Inseln

Bei tiefen Temperaturen entstehen beim epitaktischen Wachstum von Metallen auf einer dichtgepackten Metalloberfläche aufgrund reduzierter Beweglichkeit am Inselrand stark verzweigte Inseln. Im Gegensatz zu den erwarteten DLA-Agglomeraten mit Verästelung in willkürliche Richtungen [8] sind die beobachteten Inseln in der Regel dendritisch, sie weisen wie Schneeflocken bevorzugte Wachstumsrichtungen auf. Für das Ag/Pt(111)-System werden Inseln mit einer ausgeprägten dendritischen Struktur gebildet (Abbildung 7a) [10]. Die dreifache Symmetrie der Insel, deren Hauptzweige gegeneinander jeweils um  $120^\circ$  verdreht sind, spiegelt die Symmetrie des Pt(111)-Substrats wider. Das Wachstum erfolgt entlang der kristallographischen  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen auf der Oberfläche, senkrecht zu den dichtgepackten  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -orientierten atomaren Stufen [10].

Die Mechanismen, die den bevorzugten Wachstumsrichtungen zugrunde liegen, können durch Symmetriebetrachtungen an einer Insel auf dem hexagonal dichtgepackten Substrat verstanden werden [11]. Das Modell in Abbildung 7b zeigt einen Heptamer aus 7 Ag-Atomen. Für die Entwicklung der Vorzugsrichtungen ist entscheidend, daß sich die Ag-Atome alle in den energetisch günstigen fcc-Substratmulden befinden. Auf einer dichtgepackten fcc(111)-Oberfläche gibt es zwei verschiedenartige Stapelpositionen: fcc-Mulden, die durch die Position der zweiten Atomlage unter der Oberfläche markiert sind und der Fortsetzung der Stapelfolge des Substrats entsprechen, sowie hcp-Mulden ('hexagonally close-packed'), die durch die Position der ersten Atomlage unter der Oberfläche markiert sind. Der Energieunterschied zwischen den beiden Positionen ist meist gering.

Ein weiteres für die Vorzugsrichtungen wichtiges Merkmal der fcc(111)-Oberfläche, und allgemein hexagonal dichtgepackter Oberflächen, ist die Existenz zweier verschiedener Typen von atomaren Stufen. In dem Modell in Abbildung 7b sind sie mit A und B bezeichnet. Eine Stufe vom A-Typ bildet eine rechteckige  $\{100\}$ -orientierte Mikrofacette während eine B-Stufe die dichtgepackte  $\{111\}$  Facette mit dreieckiger Atomanordnung bildet.

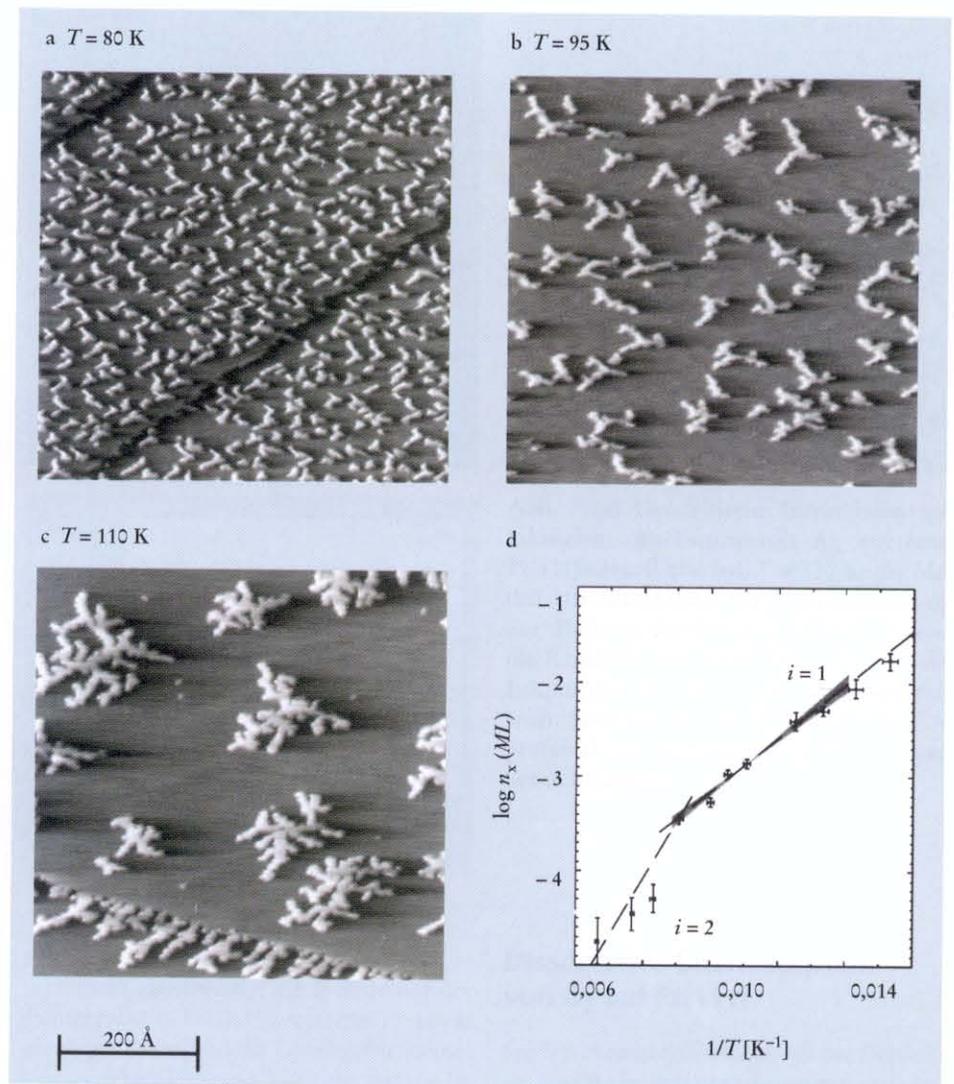


Abb. 6 (a) – (c) Sättigungsinseldichten in Abhängigkeit von der Temperatur für 0,12 ML Silber auf einer Pt(111)-Oberfläche bei  $T = 80$  sowie 95 und 110 K; (d) experimentelle Werte in Arrhenius-Form. Bei 110 K erfolgt der Übergang des kritischen Keims von  $i = 1$  nach  $i = 2$ , das heißt für  $T > 110 \text{ K}$  wird der Dimer auf der Zeitskala der Deposition instabil [7].

Atome, die sich von der Terrasse dem Heptamer annähern „sehen“ in erster Linie die Eckplätze, denn diese schließen einen weiteren Winkel zum Diffusionsfeld der Terrasse hin ein als Plätze an den Stufen. Daher ist der erste Auftreffpunkt eines aggregierenden Atoms mit hoher Wahrscheinlichkeit der Eckplatz (mit C bezeichnet). Ein dort einfach gebundenes Atom hat zwei Möglichkeiten zur Kantendiffusion entlang des Heptamers, die zur Besetzung von Stufen vom A- oder B-Typ führen. Die Bindung an die Stufen ist aufgrund der zweifachen Koordination des Atoms mit einem Energiegewinn verbunden. Die Berechnung der Energiekonturen der beiden möglichen Diffusionswege in Abbil-

dung 7c verdeutlichen dies [11a]. Sie zeigen weiterhin, daß die Energiebarriere für den Weg von C nach A deutlich kleiner ist als diejenige zwischen C und B. Folglich werden bevorzugt A-Stufen besetzt. Die unterschiedlichen Energiebarrieren können durch eine Betrachtung der atomaren Umgebung der jeweiligen Trajektorien verstanden werden. Für die Diffusion von C nach B muß sich das Ag-Atom direkt über ein Substratom hinwegbewegen, was energetisch ungünstig ist. Im Gegensatz dazu ist beim Diffusionsprozeß von C nach A die direkt benachbarte hcp-Mulde spürbar, über die die Diffusion mit entsprechend verminderter Energiebarriere erfolgt, wobei die laterale Koordination mit

dem Heptamer weithin erhalten bleibt. In einem ähnlichen Prozeß wird ein zufällig diffundierendes Ag-Adatom, das eine hcp-Mulde in unmittelbarer Nähe einer Insel besetzt, von der A-Stufe angezogen. Für B-Stufen ist dies ausgeschlossen. Beide Prozesse sind gleichermaßen ausschlaggebend für die bevorzugte Besetzung der A-Stufen [11a] und führen zu einem gerichteten Wachstum.

Ungeachtet der bevorzugten Population von A-Stufen gibt es eine geringe Wahrscheinlichkeit für das direkte Andiffundieren von Atomen an B-Stufen. Dies führt zu dem unregelmäßigen Erscheinungsbild der Inseln. Die Inselmorphologie wird im übrigen mit von der Depositionsrate mitbestimmt. Bei demselben System kann durch eine sehr starke Verringerung der Depositionsrate in einem Temperaturbereich um 110 K, oder durch Temperaturerhöhung, fraktales Wachstum mit Verästelung in willkürliche Richtungen hervorgerufen werden [10]. Die diesem Übergang zugrunde liegenden Mechanismen sind noch nicht eindeutig identifiziert. Wie aus den oben gezeigten Daten hervorgeht, wird der Dimer bei 110 K instabil. Das impliziert, daß auch einfach koordinierte Atome an Eckplätzen nicht haften bleiben. Wenn diese dissoziieren bevor sie zu A-Stufen diffundieren, ist der oben dargestellte Mechanismus außer Kraft gesetzt. Die Verästelung wird dann allein durch Anlagerung an zweifach koordinierte Stufen bestimmt. Diese erfolgt zufällig, und fraktale Inseln entstehen. Das Beispiel von Ag/Pt(111) illustriert die Komplexität der Wachstumsmuster durch das Zusammenspiel weniger atomarer Diffusionsprozesse am Inselrand.

Bei höheren Temperaturen können die Atome über weite Strecken entlang der Inselränder diffundieren. Man könnte nun eine einheitliche Gleichgewichtsform der Inseln erwarten. Experimentelle Ergebnisse zeigen jedoch, daß man auch hier vor Überraschungen nicht sicher ist. In den RTM-Aufnahmen in Abbildung 8 wird dies anhand der Inselformen, die sich beim Wachstum von Platin auf einer Pt(111)-Oberfläche bilden [12], aufgezeigt. Die hexagonale Gleichgewichtsform der Inseln mit dreifacher Symmetrie stellt sich erst bei Temperaturen oberhalb von ungefähr 700 K ein (Abbildung 8a). Im Gleichgewicht strebt die freie Energie der Inseln einem Minimum zu und entsprechend entwickelt sich eine kompakte Insel, bei der die Länge der energetisch ungünstigen Stufenkanten minimiert wird. Allerdings sind die oben darge-

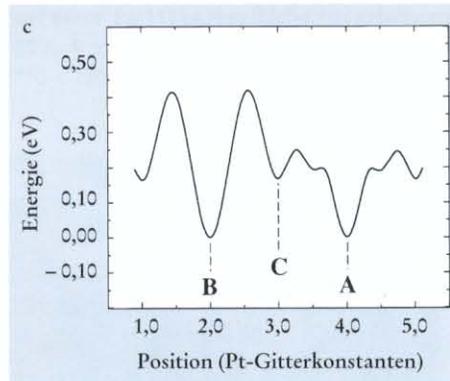
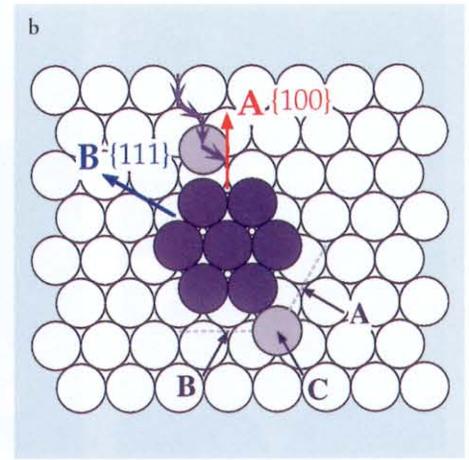
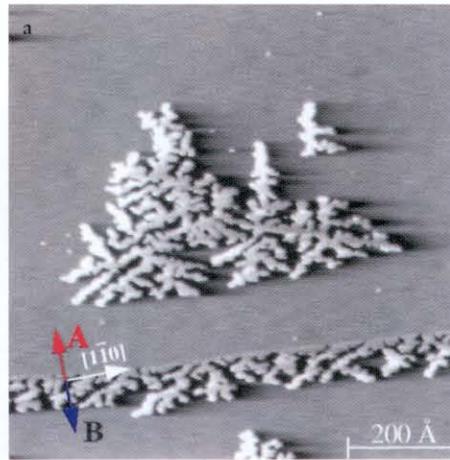


Abb. 7 (a) Dendritische Inseln beim epitaktischen Wachstum von Ag auf einer Pt(111)-Oberfläche bei  $T = 130$  K; (b) Modell zur Illustration der Mechanismen die zur Bildung dendritischer Inseln führen: die Randdiffusion eines Atoms, das bei der Eckposition C an einen Ag-Heptamer trifft, läuft bevorzugt in Richtung der A-Stufen ab, wie im Energiediagramm (c) veranschaulicht [11a].

stellten Stufen vom A- oder B-Typ energetisch nicht gleichwertig: die B-Stufe mit der dichtgepackten {111}-Mikrofacette ist etwas günstiger. Deshalb ist die Gleichgewichtsinselform kein perfektes Hexagon, vielmehr sind die B-Stufen etwas länger ausgebildet als diejenigen vom A-Typ. Wird Pt bei niedrigeren Temperaturen aufgedampft, beobachtet man verschiedene andere kompakte Formen. Besonders frappierend ist dabei der Wechsel von dreieckigen Inseln, deren Ränder aus Stufen vom B-Typ bestehen ( $T = 640$  K, Abbildung 8b) zu deren gespiegeltem Analogon, einer dreieckigen Form mit A-Stufenberandung ( $T = 400$  K, Abbildung 8d). Im dazwischen liegenden Temperaturbereich gibt es wieder hexagonale Inseln ( $T = 455$  K, Abbildung 8d). Entscheidend für diesen Formübergang ist die Kinetik der atomaren Prozesse an den energetisch nicht gleichwertigen Stufenkanten. Allerdings sind bei den relativ hohen Wachstumstemperaturen eine Vielzahl von Elementarprozessen erlaubt, und es müssen neben der atomaren Diffusion entlang der Stufenkanten und um die Inselecken unter anderem Dissoziation von am Inselrand gebundenen Dimeren sowie Abdampfung von Inselrandatomen berücksichtigt werden [13].

### Dissoziative Chemisorption von $O_2$ auf Pt(111)

Spielen chemische Prozesse bei der Deposition eine Rolle, können unerwartet komplexe Wachstumsszenarien zu Tage treten. Im Gegensatz zur Metalldeposition existieren bei der Adsorption von Gasen metastabile Zustände (sogenannte precursor), die vor dem Erreichen des Gleichgewichtszustands der Adsorbate besetzt werden. Diese Vorläufer weisen im allgemeinen andere Bindungscharakteristiken, Wechselwerkeigenschaften und Diffusionsbarrieren als der zu erreichende Endzustand der Teilchen auf. Folglich kann die Anordnung der Endprodukte auf der Oberfläche im Gleichgewicht von den Eigenschaften der adsorbierten Vorläufer geprägt werden. Im Falle der dissoziativen Adsorption von molekularem Sauerstoff auf einer Pt(111)-Oberfläche werden aus einem einzelnen Sauerstoffmolekül der Gasphase zwei adsorbierte Sauerstoffatome gebildet. Die Sauerstoffbindung wird durch die chemische Aktivität der Oberfläche gebrochen. Genauere Untersuchungen zeigen, daß dies nicht direkt erfolgt. Es wurde eine sequentielle Besetzung zweier verschiedener Vorläufer

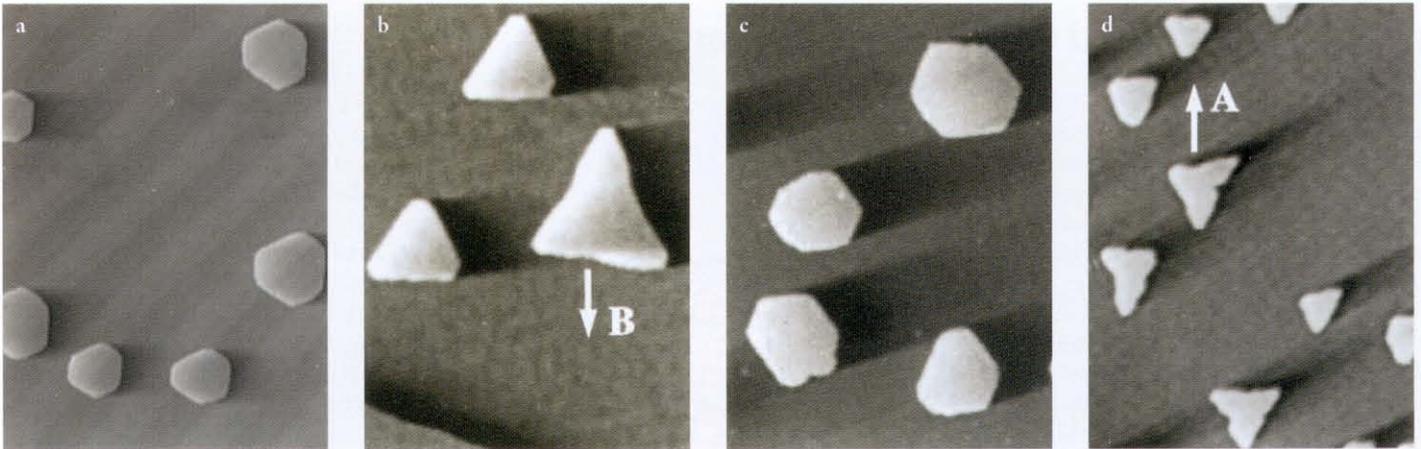


Abb. 8 Inseln in der Autoepitaxie von Pt auf einer Pt(111)-Oberfläche bei erhöhten Temperaturen. (a) die hexagonale Gleichgewichtsform entwickelt sich bei  $T = 710$  K ( $1500 \times 2000 \text{ \AA}^2$ ); (b) Dreiecke mit B-Stufen-Terminierung für  $T = 640$  K ( $2300 \times 3300 \text{ \AA}^2$ ); (c) intermediäre hexagonale Inseln bei  $T = 455$  K ( $770 \times 1100 \text{ \AA}^2$ ); (d) bei  $T = 400$  K bilden sich Dreiecke, die von A-Stufen begrenzt werden ( $1300 \times 1900 \text{ \AA}^2$  [12]).

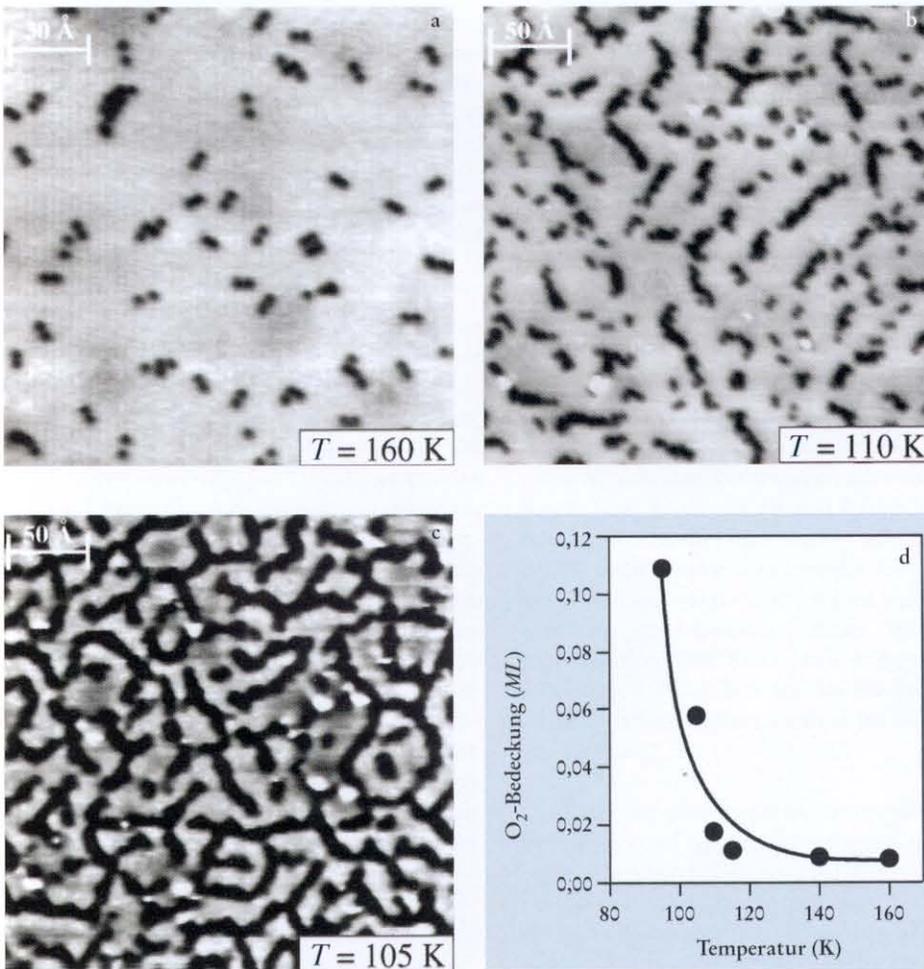


Abb. 9 Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffadsorption auf einer Pt(111)-Oberfläche. Die RTM-Aufnahmen wurden jeweils nach Dosierung von Sauerstoff bei den angegebenen Temperaturen erstellt und zeigen die Temperaturabhängigkeit der Adsorption sowie das anisotrope Wachstum der Sauerstoffinseln auf der Oberfläche; (d) aus den RTM-Daten gewonnene O<sub>2</sub>-Bedeckung als Funktion der Temperatur [16, 17].

nachgewiesen: eine schwach gebundene physisorbierte und eine etwas stärker gebundene chemisorbierte Spezies [14]. Bei der Physisorption des Sauerstoffs ist die elektronische Struktur des Moleküls weitgehend unverändert, während bei der Chemisorption zwischen Molekül und Oberfläche chemische Bindungen bestehen, wobei das Molekül allerdings noch intakt bleibt.

In den hier diskutierten Daten sieht man nur das Endprodukt der dissoziativen Adsorption, die adsorbierten Sauerstoffatome. Bei tiefen Temperaturen unterhalb von etwa 160 K ist deren Mobilität auf der Oberfläche eingefroren [15]. Dementsprechend zeigen die RTM-Aufnahmen in Abbildung 9, die bei Temperaturen von 105 K bis 160 K aufgenommen wurden, die Verteilung der O-Atome unmittelbar nach der Dissoziation der Moleküle [16]. Bei der höchsten Temperatur, 160 K, sind Paare von Sauerstoffatomen ersichtlich (als dunkle Punkte abgebildet), die zufällig auf der Oberfläche verteilt sind. Diese Paare resultieren jeweils aus der Dissoziation eines einzelnen Sauerstoffmoleküls. Die Energie, die bei der dissoziativen Adsorption freigesetzt wird, führt dazu, daß sich die Atome eines Moleküls in einem nicht-thermischen Prozeß voneinander entfernen und einen bevorzugten Abstand der zweifachen Pt(111)-Gitterkonstanten ( $2a = 5.6 \text{ \AA}$ ) einnehmen [15].

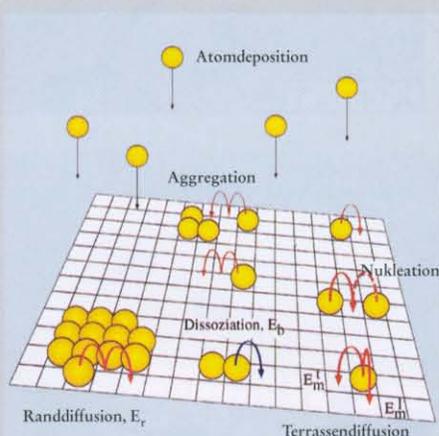
Wird nun die Substrattemperatur auf 115 K erniedrigt, beobachtet man eine Aggregation von Sauerstoffpaaren. Bei  $T = 110$  K wachsen die gebildeten Agglomerate quasi-eindimen-

## Atomare Mechanismen bei der Metallepitaxie

Dünne Schichten werden in Industrie und Forschung oft durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) (engl. 'molecular beam epitaxy') hergestellt. Bei der MBE wird ein Fluß  $F$  von Atomen (hier wollen wir uns auf Metallatome beschränken) unter UHV (Ultra-Hoch-Vakuum) Bedingungen auf eine Oberfläche aufgedampft. Bei der Adsorption aus der Gasphase gewinnen die Atome zunächst die Adsorptionsenergie  $E_a$ . Diese Energie wird effizient im Festkörper dissipiert, so daß die Atome in der ihrem Auftreffpunkt am nächsten liegenden hochkoordinierten Potentialmulde des Substratgitters gebunden werden. Dort befinden sich die Adsorbatatome im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche und werden folglich bei ausreichender Substrattemperatur zur Diffusion angeregt. Der Prozeß mit der niedrigsten Energiebarriere ist die Bewegung eines isolierten Atoms zu einem benachbarten freien Gitterplatz. Bei richtungsunabhängigen Barrieren ist diese sogenannte Terrassendiffusion isotrop ( $E_m^r = E_m^l$ ), anisotrope Oberflächen weisen hingegen bevorzugte Diffusionsrichtungen auf ( $E_m^r \neq E_m^l$ ).

Treffen sich zwei diffundierende Atome wird die Bindungsenergie  $E_b$  gewonnen und es entsteht ein Dimer. Bei hinreichend hoher Temperatur kann der Dimer dissoziieren, ein Vorgang, der in erster Näherung mit der Energiebarriere  $E_{diss} = E_m + E_b$  verbunden ist. Unterhalb einer kritischen Temperatur sind die Dimere auf der Zeitskala der Deposition stabil. Sie bilden die Keime für das weitere Wachstum des Metallfilms, indem diffundierende Atome angelagert werden. Bei höheren Temperaturen besteht ein stabiler Keim aus mehreren Atomen, deren Anzahl durch die kritische Keimgröße  $i$  charakterisiert wird. Der kritische Keim, bestehend aus  $i$  Atomen, wird durch Hinzufügen eines weiteren Atoms zum stabilen Keim aus  $i+1$  Atomen. Die Bildung der stabilen Keime wird als Nukleation bezeichnet.

In der Anfangsphase der Deposition ist die Keimdichte gering und diffundierende Atome treffen mit höherer Wahrscheinlichkeit auf ihresgleichen, als sich an einen bereits bestehenden Keim anzulagern. Folglich werden ständig neue Keime erzeugt, und deren Anzahl nimmt zunächst stetig zu. Die-



ses Stadium wird als *Nukleationsphase* bezeichnet. Im weiteren Verlauf des Wachstums treffen die Atome mit zunehmender Wahrscheinlichkeit auf bereits existierende Keime, bis die Nukleation ab der sogenannten *Sättigungsinseldichte* vollständig unterdrückt ist. Dieses Stadium ist bei etwa 0,1 ML Bedeckung erreicht. Neu aufgedampfte Atome tragen nun in erster Linie zum Inselwachstum bei. Diese *Wachstumsphase* wird durch Zusammenwachsen von Inseln bis hin zur Perkolation, bei der der Film ein einfach zusammenhängendes Gebiet bildet, abgeschlossen. Die Mobilität über die Inselränder entscheidet nun, ob Atome, die auf Inseln der ersten Lage treffen, diese verlassen und in die darunter liegende Schicht eingebaut werden oder ob sie bereits neue Keime der zweiten Lage bilden bevor die Inseln der ersten Atomlage koaleszieren. Im ersten Fall wächst der Film Lage für Lage während im zweiten Fall oft unerwünschtes dreidimensionales Wachstum resultiert. Der Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf das Wachstum im Bereich von weniger als einer Monolage von Atomen.

Die Raten der oben beschriebenen atomaren Diffusions- und Aggregationsprozesse können entsprechend Gleichung (1) durch Arrhenius-Relationen beschrieben werden. Aus der Sprungrate eines einzelnen Atoms läßt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  der Terrassendiffusion ableiten,  $D$  steht für überstrichene Fläche pro Zeiteinheit:

$$D = D_0 e^{-E_m/kT}, \quad (3)$$

wobei  $D_0 = a^2 v_0 / 2d$ .

Hierin sind  $d$  die Dimension der Diffusion,  $a$  die Substratgitterkonstante und  $v_0$  der in (1) eingeführte Frequenzfaktor. Der Zusammenhang zwischen Diffusions- und Dissoziationsraten mit Inseldichten wird im Rahmen der „mean-field“ Nukleationstheorie durch einen Satz gekoppelter Ratengleichungen beschrieben [6]. Für den Fall stabiler Dimere und zweidimensionaler Inseln sowie irreversibler Adsorption – auch als vollständige Kondensation bezeichnet – lauten diese Gleichungen:

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2\sigma_1 D n_1^2 - \sigma_x D n_1 n_x - F(Ft - n_1) - 2Fn_1 \quad (4)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_1 D n_1^2 + Fn_1 \quad (5)$$

Die Terme auf der rechten Seite von (4) beschreiben die Zunahme der Monomerdichte  $n_1$  durch den Depositionsfluß  $F$ , deren Abnahme aufgrund von Dimerbildung und Anlagerung an stabile Inseln bestehend aus  $x$  ( $x \geq 2$ ) Atomen ( $n_x$ ), sowie durch direktes Auftreffen der Atome aus dem Depositionsfluß auf Inseln oder auf Monomere. Gleichung (5) beschreibt die Bildung stabiler Inseln durch Zusammentreffen zweier Atome durch Diffusion auf der Oberfläche und durch direktes Auftreffen eines Atoms aus der Gasphase auf einen adsorbierten Monomer.  $\sigma_1$  und  $\sigma_x$  beschreiben die Eingangswahrscheinlichkeiten für diffundierende Monomere von Monomeren oder Inseln. Präziser ausgedrückt sind  $\sigma_1$  und  $\sigma_x$  proportional zum Gradienten der Monomerkonzentration am Inselrand. Der „mean-field“ Charakter der Nukleationstheorie besteht in der Annahme, die Monomerdichte sei in hinreichendem Abstand von den Inseln konstant  $n_1$  (siehe (4) und (5)). In Wirklichkeit hängt die Monomerdichte aber von der lokalen Umgebung einer Insel ab,  $n_1 = n_1(r)$ . Im Rahmen der Theorie können Mittelwerte, etwa die Dichte der stabilen Keime sehr gut berechnet werden. Um nun die Zunahme an stabilen Keimen, das heißt den Übergang von der Nukleations- zur Wachstumsphase während eines Aufdampfexperiments zu beschreiben, können (4) und (5) unter Einbeziehung von Näherungen für  $\sigma_1$  und  $\sigma_x$  integriert werden (Abbildung 5e).

Oft ist man jedoch nur an einer Messung der Diffusionsbarriere oder der Bindungsenergie in Inseln interessiert. Dazu genügt die Anwendung eines Skalengesetzes der Nukleationstheorie, das die Sättigungsdichte  $N_x$  mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Keimbindungsenergie  $E_i$  verknüpft,

$$N_x = \eta(\Theta, i) \left(\frac{D}{F}\right)^{-i/(i+2)} e^{E_i/(i+2)kT} \quad (6)$$

für  $i = 1$  ist  $N_x = 0,25 (F/D)^{1/3}$

Hier ist  $i$  die Anzahl der Atome im kritischen Keim und  $E_i$  ist dessen gesamte Bindungsenergie. Für den Spezialfallfall von  $i = 1$  ( $E_i = 0$ ) besteht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen  $D$  und  $N_x$ . Der Vorfaktor  $\eta = 0,25$  ist aus Nukleationstheorie und Monte-Carlo Simulationen genau bekannt [6, 7]. Gleichung (6) bietet damit die Möglichkeit, Barrieren und Frequenzfaktoren für Oberflächendiffusion durch Analyse des Arrheniusverhaltens von Inseln zu messen.

Die Form der entstehenden Inseln wird schließlich durch die Diffusion von Adatomen entlang der Inselränder bestimmt. Kann die Energiebarriere  $E_r$  für diesen Prozeß nicht überwunden werden, bleiben an-diffundierende Atome an dem Ort haften an dem sie zufällig die Insel erreichen. Dieser „hit and stick“ Mechanismus war bisher ausschließlich Gegenstand theoretischer Szenarien; in „diffusion limited aggregation“ (DLA)-Modellen entstanden zufällig verzweigte Inseln mit einer fraktalen Hausdorff Dimension von 1,7 [8]. Von den ersten MBE-Experimenten bei tiefen Temperaturen erwartete man sich die experimentelle Realisierung solcher Modelle. Es zeigte sich jedoch, daß statt Verästelungen in willkürlichen Richtungen häufig bevorzugte Wachstumsrichtungen auftreten. Ist andererseits die Randmobilität hoch, kann sich die kompakte Gleichgewichtsform der Inseln entwickeln, bei der die Länge der energetisch ungünstigen Stufenkanten minimiert wird. Im Falle der Heteroepitaxie treten aufgrund der Gitterfehlpassung zusätzliche Energiebeiträge auf die mit der elastischen Dehnung der Insel verknüpft sind. Diese Beiträge können auch zu nichtkompakten Inseln im Gleichgewicht führen [17].

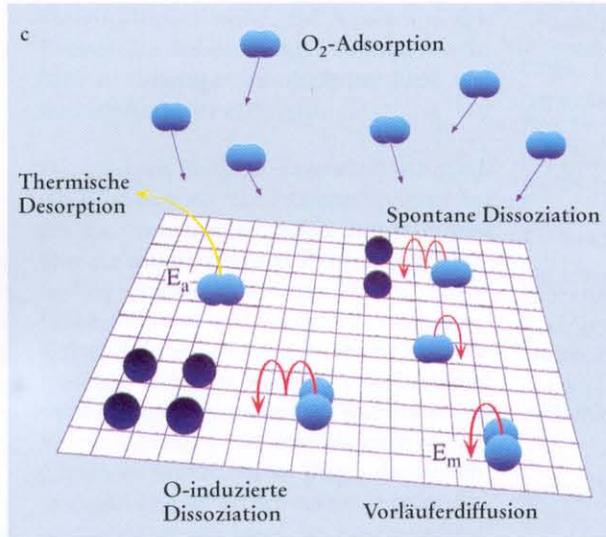
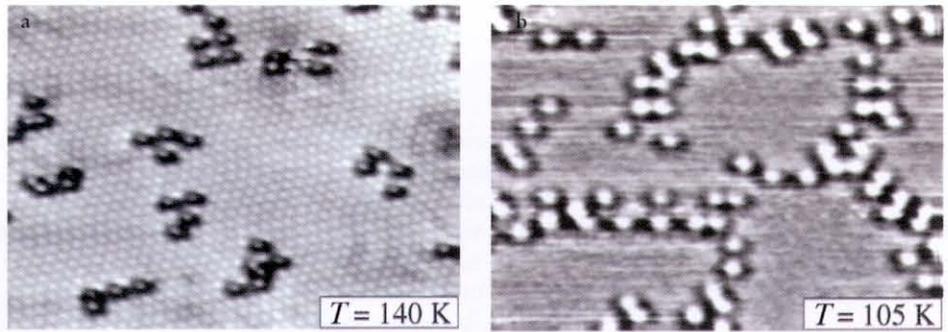


Abb. 10 Aufnahmen von Sauerstoffinseln mit atomarer Auflösung zur Verdeutlichung der erhöhten Dissoziationswahrscheinlichkeit der mobilen Vorläufer in der Nähe bereits adsorbierter Sauerstoffatome und dem daraus resultierenden quasi-eindimensionalen Inselwachstum für  $T = 140$  K ( $100 \times 60 \text{ \AA}^2$ ) und  $T = 105$  K mit kettenförmigen Inseln aus aneinandergereihten Sauerstoffpaaren ( $70 \times 40 \text{ \AA}^2$ ); im Modell werden die wesentlichen Prozesse illustriert [16].

sional entlang der dichtgepackten  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Gitterrichtungen des Substrats, wobei ihre Länge 10 bis  $50 \text{ \AA}$  beträgt. Bei weiterer Absenkung der Temperatur auf 105 K sind fast alle Atome in solchen Ketten, die jetzt teilweise verbunden sind, so daß sich ein irreguläres Netzwerk auf der Oberfläche mit etwa  $40 \text{ \AA}$  Periodizität bildet. Die Sauerstoffinseln entstehen bereits bei den geringsten Bedeckungen und ihre Bildung kann *in-situ* beobachtet werden.

Eine Analyse dieser Beobachtungen ergibt, daß die Inselbildung nicht durch einen lokal erhöhten Haftkoeffizienten von Gasmolekülen an den Inselrändern verursacht werden kann. Folglich muß die Agglomeration der Mobilität eines schwächer gebundenen Vorläufers auf der Oberfläche zugeschrieben werden. Die Inselbildung muß weiterhin als Resultat einer bevorzugten Dissoziation von mobilen Vorläufern in der Nähe der atomaren chemisorbierten Sauerstoffspezies verstanden werden, welche wahrscheinlicher als die spontane Dissoziation eines Vorläufers auf der reinen Fläche ist. Die Atome stellen somit aktive Zentren für die Dissoziation dar. Dies führt auch zu der schon früher beobachteten Zunahme des Sauerstoff-Haftkoeffizienten bei tiefen Temperaturen (Abbildung 9) deren Einsatz direkt mit demjenigen der Inselbildung korreliert ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten ergibt sich somit als Ergebnis zweier konkurrierender Prozesse auf der Oberfläche. Einerseits ermöglicht die Vorläuferdiffusion das Erreichen der aktiven Plätze für die Dissoziation, andererseits sind die Vorläufermoleküle deutlich schwächer gebunden als die Atome und können daher thermisch von der Oberfläche desorbieren. Diese Mechanismen werden anhand RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung bekräftigt (Abbildung 10). Anfangs, bei einer Temperatur von 160 K, dissoziieren die Moleküle mehrheitlich an einem beliebigen Ort auf der Oberfläche zu Atompaaren. Bereits für  $T = 140$  K gibt es kaum mehr einzelne Paare; die Wahrscheinlichkeit, daß ein Vorläufer an einem bestehenden Paar dissoziiert, ist also deutlich erhöht. Mit sinkender Temperatur verstärkt sich dieser Effekt und größere Agglomerate werden gebildet, wie die in Abbildung 10b gezeigten Atompaarketten. Mit abnehmender Temperatur steigt die Verweildauer des Vorläufers auf der Oberfläche. Weil die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion gemeinhin nur einen Bruchteil der Bindungsenergie darstellt, führt dies zu einem Ansteigen der mittleren freien Weglänge auf der Oberfläche mit sinkender Temperatur. Unter Vernachlässigung von Dissoziationsprozessen ergibt sich die mittlere freie Weglänge als

Produkt von mittlerer Verweildauer auf der Oberfläche

$$\tau = \frac{1}{v_0} e^{E_a/kT} \quad (7)$$

und dem in (3) gegebenen Diffusionskoeffizienten zu

$$\lambda = \sqrt{D\tau} = \frac{a}{2} e^{(E_a - E_m)/kT} \quad (8)$$

im Falle zweidimensionaler, isotroper Diffusion;  $E_a$  ist die Adsorptionsenergie des Moleküls in seinem Vorläuferstadium (die Vorfaktoren für Diffusion und Desorption werden als gleich angenommen). Weil im allgemeinen  $E_a \gg E_m$  gilt, ergibt sich eine Zunahme der mittleren freien Weglänge mit abnehmender Temperatur, die in direktem Gegensatz zu den oben behandelten metallischen, unter den experimentellen Bedingungen nicht desorbierenden Adsorbaten steht, bei denen die mittlere freie Weglänge abnehmen würde. Im vorliegenden Fall kann man eine Grobabschätzung der Vorläufermobilität mit der „Daumenregel“  $E_m \approx 0,2 E_b$  durchführen, womit  $\lambda \approx a/2 \exp(2E_a/5kT)$ . Wird für  $E_a$  die Adsorptionsenergie des physisorbierten Vorläufers von ungefähr 100 meV veranschlagt, findet man eine gute Übereinstimmung der mittleren freien Weglänge und den Bedingungen, die sich aus dem Sauerstoffhaftkoeffizienten oder der Inselbildung ergeben ( $\lambda \approx 50 a$  (10  $a$ ) bei 100 K (160 K)).

Die erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit der mobilen Vorläufer bei bereits adsorbierten Sauerstoffatomen wird als Resultat einer lokalen Erhöhung der Adsorptionsenergie und einer entsprechenden Erniedrigung der Dissoziationsbarriere verstanden. Dies führt zunächst zur Bildung von Inseln, die aus vier Atomen bestehen (Modell in Abbildung 10). Im weiteren Verlauf der Dosierung werden dann die Atomparketten gebildet. Dieses quasi-eindimensionale Wachstum ist angesichts der dreifachen Symmetrie des Pt(111)-Substrats ein überraschender Befund und steht im Gegensatz zu dem oben diskutierten dendritischen Wachstum von Metallinseln auf derselben Oberfläche. Der spontane Symmetriebruch kann nicht allein durch die Mobilität der Vorläufer erklärt werden. Ein einfaches Szenario, bei dem die Vorläufer einfach an dem Ort dissoziieren, wo sie auf den Inselrand treffen, würde zu fraktalen Inseln führen. Die Bildung der Ketten kann jedoch verstanden werden, wenn man die Möglich-

keit der Anisotropie der Wechselwirkung zwischen atomarem Sauerstoff in Inseln und molekularen Vorläufern in Betracht zieht. Augenscheinlich ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit der  $O_2$ -Vorläufer an den Kettenenden größer als in der Nähe der O-Atome innerhalb der Ketten. Dies spiegelt die verschiedene elektronische Umgebung der Sauerstoffatome wider: die Atome an den Kettenenden haben weniger Sauerstoffnachbarn als diejenigen innerhalb der Kette und sind infolgedessen reaktiver.

Die gezeigten Beispiele illustrieren, wie durch die Beherrschung der Proben temperatur bei der Rastertunnelmikroskopie Informationen über die Kinetik atomarer Prozesse auf Oberflächen gewonnen werden können. Oberflächendiffusion und Wechselwirkungen reaktiver Teilchen, wichtige Parameter bei katalytischen Verfahren, können direkt bestimmt werden. Beim epitaktischen Wachstum von Metallen gelingt es, strukturbildende Mechanismen zu identifizieren. Durch die Bestimmung der Hierarchie der entsprechenden Aktivierungsenergien kann das Zusammenspiel von atomaren Prozessen aufgeklärt werden, das zu bestimmten Inselmorphologien auf Oberflächen führt. Spielen chemische Prozesse bei der Deposition eine Rolle, lassen sich Elementarprozesse komplexer Aggregationsmechanismen analysieren. Dieser Einblick in die Gesetze der Natur erlaubt umgekehrt, das Wachstum in gewissen Grenzen zu steuern. Inseldichten und Größen können variiert werden, Inseldimensionen sind einstellbar von eindimensional über fraktal bis kompakt. Die so erzeugten Nanostrukturen existieren in hoher Dichte auf der Oberfläche, womit sie integralen Meßmethoden zugänglich werden. Das selbstorganisierte Wachstum eröffnet damit vielfältige Möglichkeiten zur Herstellung und Untersuchung neuer physikalischer und chemischer Eigenschaften von Nanostrukturen.

### Literatur:

- [1] M. Bott, T. Michely und G. Comsa, Surf. Sci. **272**, 161 (1992); H. Röder, H. Brune, J. P. Bucher und K. Kern, Surf. Sci. **298**, 121 (1993).  
 [2] J. V. Barth, T. Zambelli, J. Winterlin, R. Schuster und G. Ertl, Phys. Rev. B **55**, 12902 (1997).  
 [3] J. P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez, C. Massobrio und K. Kern, Europhys. Lett. **27**, 473 (1994).  
 [4] H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher und K. Kern, Nature **366**, 141 (1993).  
 [5] Y. Li, M. C. Bartelt, J. W. Evans, N. Waelchli, E. Kampshoff und K. Kern, Phys. Rev. B **56**, 12539 (1997).  
 [6] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984).

[7] H. Brune, Surf. Sci. Rep., **31**, 121 (1998).

[8] T. A. Witten und L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400 (1981).

[9] H. Brune, H. Röder, C. Boragno und K. Kern, Phys. Rev. Lett. **73**, 1955 (1994).

[10] H. Brune, C. Romanezyk, H. Röder und K. Kern, Nature **369**, 469 (1994).

[11] a) H. Brune, K. Bromann, J. Jacobsen, K. Jacobsen, P. Stoltze, J. Nørskov und K. Kern, Surf. Sci. **349**, L115 (1996). b) M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **76**, 2366 (1996).

[12] T. Michely, M. Hohage, M. Bott und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **70**, 3943 (1993).

[13] J. Jacobsen, K.W. Jacobsen und J.K. Nørskov, Surf. Sci. **359**, 37 (1996).

[14] A. C. Luntz, J. Grimblot und D. E. Fowler, Phys. Rev. B **39**, 12903 (1989).

[15] J. Winterlin, R. Schuster und G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **77**, 123 (1996).

[16] T. Zambelli, J. V. Barth, J. Winterlin und G. Ertl, Nature **390**, 495 (1997).

[17] B. Müller, L. Nedelmann, B. Fischer, H. Brune, J. V. Barth, K. Kern, Phys. Rev. Lett. **80**, 2642 (1998).



Johannes V. Barth (rechts), geb. 1962 in Geislingen an der Steige, Studium der Physik in München, 1989 Diplom, Promotion 1992 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, 1993–1994 Forschungsaufenthalt am IBM Almaden Research Center, danach erneut Forschungstätigkeit am Fritz-Haber-Institut, seit Frühjahr 1996 an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Harald Brune (links), geb. 1961 in München, Studium der Physik in München, 1989 Diplom, Promotion 1992 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, seit 1992 an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, ebenda seit 1998 Hochschuldozent.

Anschrift:

Dr. J. V. Barth, Dr. H. Brune, Institut de Physique Expérimentale, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne  
 E-mail: johannes.barth@epfl.ch, harald.brune@epfl.ch, <http://ipent.epfl.ch>.