

5 Reifung vernetzter Strukturen

Die im vorigen Kapitel vorgestellten vernetzten Strukturen sind durch einen Phasenübergang entstanden, befinden sich aber noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses können die Strukturen durch einen Reifungs- oder Wachstumsprozess erreichen und dieser Prozess soll in diesem Kapitel *in situ* mit dem STM untersucht werden. Reifungsprozesse werden in der Natur häufig beobachtet. So sind die Kohlendioxidblasen in Sektgläsern zunächst sehr klein, wachsen mit der Zeit an, um schließlich am oberen Glasrand als große Blasen anzukommen.

Die Betrachtung von Reifungsprozessen ist auch auf Grund ihrer Nichtlinearität und Irreversibilität von großem Interesse, da sie fundamentale Fragen der nichtreversiblen Thermodynamik berühren [93].

Im Folgenden soll auf einige dieser Fragen eingegangen werden: Kann der Reifungsprozess mathematisch beschrieben werden und wenn ja - wie? Welche Prozesse führen zur Reifung von Strukturen und wovon hängen diese ab? Wie verhält sich die Morphologie während des Reifungsprozesses? Haben die Modelle zum Reifungsprozess universellen, also auf unterschiedlichste Systeme übertragbaren Charakter?

Auf die erste Frage wird in Abschnitt 5.1 eingegangen. Hier werden Modelle für das Strukturwachstum vorgestellt. Inspiriert durch die Beobachtung, dass der Reifungsprozess für sehr unterschiedliche Systeme nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten abläuft, wird in vielen Veröffentlichungen die Frage nach der Universalität dieses Prozesses gestellt - Abschnitt 5.2.

Um die Frage nach den zugrunde liegenden Transportprozessen zu beantworten, wurden vielfältige Reifungsexperimente durchgeführt. Der Einfluss des elektrischen Potentials der Gold-Elektrode auf die Geschwindigkeit der Reifung wird in Abschnitt 5.3 erörtert. In Abschnitt 5.4 erfolgt eine detaillierte Analyse der Morphologie während des Wachstums und ein Vergleich mit den anfangs vorgestellten Theorien. Im realen Raum besteht die Möglichkeit, das Verhalten von ausgewählten Clustern quantitativ zu verfolgen und Veränderungen in Form und Fläche zu dokumentieren - Abschnitt 5.5. In Abschnitt 5.6 wird kurz ein Experiment vorgestellt, auf das die Wachstumstheorien nicht anwendbar sind.

5.1 Theoretische Beschreibung des Reifungsprozesses

Ein Reifungsprozess ist durch das Anwachsen einer charakteristischen Länge der beobachteten Strukturen charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion W verwendet, da dieses Maß auch bei relativ zum Bildausschnitt großen Strukturen sinnvolle Ergebnisse liefert (siehe Abschnitt 3.2.2). Es sind auch andere Längenmaße wie z.B. die Lage des Maximums der Strukturfunktion denkbar.

Das Ziel einer theoretischen Ableitung ist eine Funktion, die die Änderung der betrachteten charakteristischen Länge mit der Zeit wiedergibt $W = f(t)$. Auf die Ableitung einer solchen Funktion wird in Abschnitt 5.1.2 eingegangen.

Die dort vorgestellten Modelle gelten nur im Rahmen des *Scaling-Ansatzes*, der im Folgenden vorgestellt wird.

5.1.1 Der Ansatz des selbstähnlichen Wachstums

Verändert sich während des Reifungsprozesses von zum Beispiel labyrinthischen Strukturen nur deren Größe, charakterisiert durch die Halbwertsbreite W , und nicht deren Morphologie, so spricht man von selbstähnlichem Wachstum. Das bedeutet bildlich gesprochen, dass die vernetzten Strukturen vom Beginn des Reifungsprozesses bis zum Ende erhalten bleiben und nur vergrößert erscheinen. Nach diesem Ansatz skalieren die Strukturen nur in ihrer Größe, weshalb er auch als *Scaling-Ansatz* bezeichnet wird [94]. Es soll nochmals betont werden, dass alle im Folgenden abgeleiteten Funktionen zur Beschreibung des Wachstums nur für System gelten, die selbstähnlich wachsen.

Selbstähnliches Wachstum kann quantitativ anhand der Form der Autokorrelationsfunktion der Strukturen mit fortschreitendem Reifungsprozess nachgewiesen werden. Wenn die Strukturen selbstähnlich wachsen, also sich ihre Morphologie nicht ändert, so ist zu erwarten, dass sich auch die Form der ACF nicht ändert. Sie wird in diesem Fall lediglich um die charakteristische Breite W gestreckt [93].

$$H(R) = G\left(\frac{r}{W(t)}, t\right). \quad (5.1)$$

Die Funktion $H(R)$ (wobei R ein dimensionsloses Längenmaß ist) wird als *Scaling-Funktion* bezeichnet [7] und soll die Strukturen zu jedem Zeitpunkt nach dem Phasenübergang charakterisieren.

Eine wichtige Gültigkeitsbedingung für den *Scaling-Ansatz* ist, dass die Strukturen klein gegenüber der Systemgröße sind [8]. Was bedeutet diese Bedingung? Angenommen, die Kohlendioxidblasen im Sektglas würden selbstähnlich wachsen, so könnten sie dies nur so lange tun, wie ihr Durchmesser klein gegenüber den Abmessungen des Sektglases ist.

5.1.2 Zeitgesetze für das Strukturwachstum

Um das Zeitverhalten der Strukturgröße eines selbständig wachsenden Systems zu beschreiben, kann eine Potenzfunktion angesetzt werden ([93], [7]):

$$W(t) = A(T) * t^n. \quad (5.2)$$

Der Faktor $A(T)$ ist die Geschwindigkeitskonstante des Zeitgesetzes. Ihre Abhängigkeit von Temperatur und eventuell Potential wird in Abschnitt 5.3.3 besprochen.

Der Koeffizient n ist abhängig von dem Mechanismus der Reifung und ob der Ordnungsparameter erhalten bleibt oder nicht. Es wird angenommen, dass der Koeffizient unabhängig von der Art des Systems und der Herkunft der Strukturen ist [93].

Der Ordnungsparameter ist definiert als ein Skalar, der ganz allgemein unterschiedliche Phasen differenziert [8]. In unserem Fall ist das die Bedeckung eines Gittergases θ . Ändert sich dieser Parameter für ein System nicht, so spricht man von der Erhaltung des Ordnungsparameters. Dies ist für die meisten Strukturen, die durch einen Phasenübergang erster Ordnung gebildet werden, der Fall [93], auf den auch wir uns beschränken wollen.

Reifung findet durch Massentransport durch unterschiedliche Phasen in dem System statt. In unserem Fall sind diese charakterisiert durch die Phase hoher Golddichte (den Gold-Inselstrukturen), und niedriger Golddichte (dem Gold-Adatomgas). Die Frage nach dem Mechanismus der Reifung ist eigentlich die Frage nach der Art des Massentransports. Dafür werden in der Literatur hauptsächlich zwei Mechanismen diskutiert - schematisch in Abb. 5.1 dargestellt.

1. Verdampfung von einem Cluster, Diffusion durch die Matrix und Kondensation an einem anderen Cluster.
2. Diffusion entlang der Grenzfläche des Clusters.

In einigen Fällen wird auch die direkte Vereinigung von Clustern beobachtet, die sich durch Clusterdiffusion begegnen. [13], [95]. Diesen Reifungsmechanismus bestimmten Wen et al. für kleine Bedeckungen und damit große Inselabstände [74] als dominanten. An dieser Stelle sollen nur die zwei oben genannten Mechanismen vorgestellt werden.

Wachstum via Verdampfung-Kondensation

Wachstum via Verdampfung und Kondensation am Beispiel eines 2-dimensionalen Systems ist in Abb. 5.1(a) dargestellt und wird auch als Ostwald-Reifung bezeichnet. Durch die unterschiedlichen Krümmungsradien haben die einzelnen Cluster unterschiedliche Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeiten. Diese Geschwindigkeiten sind

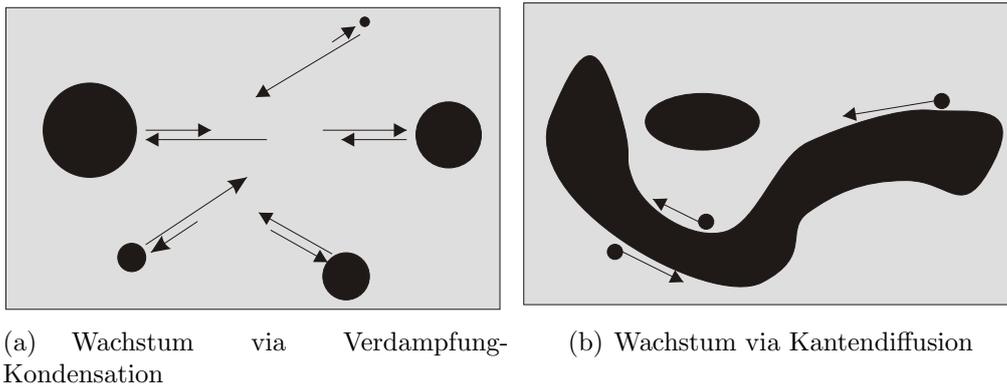


Abb. 5.1: Gegenüberstellung der zwei Wachstumsmechanismen Verdampfung-Kondensation (Ostwald-Reifung) und Kantendiffusion).

durch die Pfeillänge in der Abbildung symbolisiert. Bei großen Clustern überwiegt die Kondensation. Sie haben ein geringeres Kantenlänge-zu-Flächen-Verhältnis als die kleinen, sind somit stabiler und wachsen an. Für kleine Cluster ist die Situation umgekehrt. Sie verschwinden mit der Zeit. Experimentell konnte dieser Prozess eindrucksvoll mit dem STM im Ultrahochvakuum für den Reifungsprozess von Silberinseln auf einer Ag(111)-Oberfläche verfolgt werden [96], [74].

Die klassische Theorie für das Wachstum 3-dimensionaler Partikel in einer kolloidalen Flüssigkeit geht auf die Arbeiten von Lifshitz und Slyozov zurück [97]. Wagner hat diese Theorie auch auf das 2-dimensionale Problem des Inselwachstums auf einer Oberfläche angewendet [98]. In beiden Modellen kann das Wachstum der Strukturen durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von $n = \frac{1}{3}$ beschrieben werden. Sie gelten jedoch nur für eine unendliche Verdünnung der Partikel bzw. Inseln und wenn die Diffusion der mobilen Spezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise der Fall, denn zur Geschwindigkeit des Massentransports tragen neben der Diffusion der Spezies auch die Bildung und schließlich die Anlagerung an einen neuen Partikel bzw. an eine neue Insel bei. Letzterer Prozess ist ein sehr schneller Vorgang und hat damit keinen Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit des Massentransports [99]. Ein Modell, welches die ersteren beiden Prozesse, nämlich sowohl die Bildung als auch die Diffusion der mobilen Spezies, berücksichtigt, wurde zum Beispiel von McLean [100] oder in dem Übersichtsartikel von Giesen [99] für die Reifung von Inseln auf einer Oberfläche vorgestellt. Wird in diesen Modellen die Bildung der mobilen Spezies als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen, so nimmt der Exponent den Wert $n = \frac{1}{2}$ an. Wie McLean et al. ausführen, ist dieser Fall für Reifungsprozesse auf Metalloberflächen unwahrscheinlich, kann aber für adsorbatbedeckte Oberflächen von Bedeutung sein [100]. Wird in den Modellen von Giesen und McLean die Geschwindigkeit des Massentransports durch die Diffusion über die Terrasse limitiert (daher wird dieser Prozess auch als *Ter-*

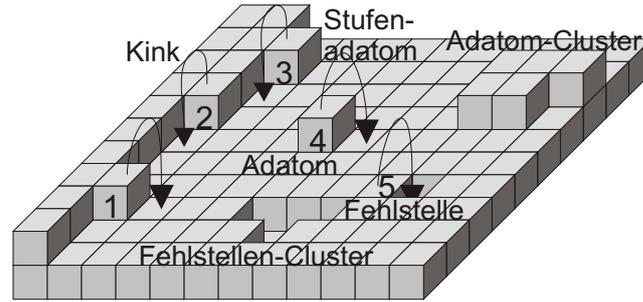


Abb. 5.2: Struktur einer (100)-Kristalloberfläche eines kubischen Kristalls (angelehnt an Bild 2.8 in [14]). Die Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen Spezies sind durch Pfeile markiert. Auf sie wird im Text eingegangen.

*rasse*diffusion bezeichnet), so beträgt der Exponent übereinstimmend mit Lifshitz und Sloysov sowie Wagner $n = \frac{1}{3}$.

Huse hat das Reifungsverhalten von vernetzten Strukturen auf einer Oberfläche mit einer sehr großen Bedeckung analysiert [101]. Für ein System in der Nähe des lokalen Gleichgewichts (die Strukturen sind bereits gebildet) konnte er zeigen, dass der asymptotische Exponent für die Reifung via Terrassendiffusion von $n = \frac{1}{3}$ auch für große Bedeckungen gilt.

Wachstum via Grenzflächendiffusion

Im Fall von vernetzten Strukturen ist noch ein zweiter Mechanismus denkbar: die Diffusion der mobilen Spezies entlang der Grenzfläche 5.1(b). Für Massentransport entlang einer Stufenkante leitete Huse einen Exponenten von $n = \frac{1}{4}$ ab [101]. Im Folgenden wird dieser Mechanismus immer als *Kantendiffusion* bezeichnet.

5.1.3 Atomistische Betrachtung des Massentransports

Da es sich im hier betrachteten System um einen Reifungsprozess auf atomarer Ebene handelt, spielen atomare Transportprozesse die entscheidende Rolle. In Abb. 5.2 sind einige für den Reifungsprozess benötigte Transportprozesse dargestellt. Generell sind zwei Prozesse zu unterscheiden. Erstens die Bildung der mobilen Spezies (Adatome, Kinken oder Fehlstellen). Für diese Bildung muss eine entsprechende Bildungsenergie aufgebracht und die Aktivierungsbarriere überwunden werden. Und zweitens die Diffusion der mobilen Spezies. Diese Diffusion ist durch eine Diffusionsbarriere gehindert. In Tabelle 5.1 sind die Prozesse mit den dazugehörigen Energien zusammengefasst. Giesen und Kolb haben aus quantitativer Betrachtung von Stufenfluktuationen einer Au(111)-Elektrode Werte für einige der in Tabelle 5.1 aufgeführten Energien extrahiert [67]. Sie finden, dass die Bildung eines Kink nicht potentialabhängig ist und die Bildungsenergie 74 meV beträgt. Die Bildung eines Adatoms hingegen ist vom Potential der Arbeits-

Prozess in Abb. 5.2	Bezeichnung des Prozesses	Bezeichnung der Energie
1	Bildung eines Adatoms	Adatom-Bildungsenergie E_B Aktivierungsenergie E_B^\ddagger
2	Bildung eines Kink	Kink-Bildungsenergie E_K Aktivierungsenergie E_K^\ddagger
3	Diffusion eines Stufenadatoms	Barriere für Stufen-Diffusion E_S^\ddagger
4	Diffusion eines Adatoms	Barriere für Adatom-Diffusion E_A^\ddagger
5	Diffusion eines Fehlstellen	Barriere für Fehlstellen-Diffusion E_F^\ddagger

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der an der Reifung beteiligten Prozesse mit der zu überwindenen Energie

elektrode abhängig.

Die Potentialabhängigkeit des Reifungsprozesses wird eingehend in Abschnitt 5.3 untersucht.

5.2 In der Literatur beschriebene Reifungsexperimente

Nachdem die Grundlagen zum Verständnis des Reifungsprozesses vorgestellt wurden, soll ein Blick in die Literatur Übersicht über durchgeführte Experimente zum Reifungsprozess verschaffen.

Das Reifungsverhalten ist an einer großen Vielzahl von Systemen untersucht worden. Prinzipiell findet man in nahezu allen Veröffentlichungen zu Phasenübergängen auch Untersuchungen zum Reifungsverhalten des betrachteten Systems (siehe Abschnitt 4.1). Besonders interessant sind Experimente zum atomaren Reifungsprozess auf Oberflächen. Mit der Einführung des STM wurde die Keimbildung und das Wachstum von Clustern im Ultrahochvakuum intensiv untersucht. Eine Zusammenfassung findet man in dem Übersichtsartikel von Brune [13].

In vielen Veröffentlichungen wird von selbstähnlichem Wachstum in unterschiedlichen Systemen berichtet. Einige seien im Folgenden beispielhaft aufgeführt:

- Wachstum vernetzter, atomarer Kupferstrukturen auf einer Kupferoberfläche, untersucht mit Heliumstreuung [61],
- LEED¹-Untersuchung des Reifungsverhaltens atomarer Sauerstoffadsorbat-Strukturen auf Wolfram [102],
- Wachstum vernetzter, dreidimensionaler Strukturen in einer *Fe – Cr*-Legierung, beobachtet mittels Feld-Ionen-Mikroskopie (FIM) [103],

¹Elektronenbeugung mit Elektronen geringer kinetischer Energie.

- zeitaufgelöste Lichtstreuungs-Untersuchung des Reifungsprozesses vernetzter Polymerstrukturen [104], [105],
- Wachstum atomarer, fraktaler Pentacen-Strukturen auf Silizium, untersucht mit dem Atom-Kraft-Mikroskop [106],
- Wachstum vernetzter Polymerstrukturen auf einer Oberfläche, untersucht anhand von Lichtstreuung und mit dem Lichtmikroskop [59],
- Wachstum von Gasblasen in Lavafilmen, untersucht anhand von Fotos oder Lichtmikroskopie [107],
- lichtmikroskopische Beobachtung der Reifung eines Seifenschaums auf einer Oberfläche [108],
- Akustische Messungen und Auswertung fotografischer Bilder von der Luftblasenbildung in Wellenschaumkämmen [109].

Diese Aufzählung beinhaltet Beispiele aus den unterschiedlichsten Wissenschaften wie Geologie, Meteorologie, Physik und Chemie, in denen der *Scaling Ansatz* gilt und das Strukturwachstum mit einem Potenzgesetz beschrieben werden kann. Dies legt nahe, dass dieser Ansatz sehr allgemein gültig ist. Ob er auch für den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Reifungsprozess atomarer, vernetzter Strukturen angewendet werden kann, wird im Folgenden untersucht.

5.3 Potentialabhängigkeit der Reifung vernetzter Goldinseln auf Au(111)

Bei der Bildung vernetzter Strukturen durch den Phasenübergang eines Gold-Adatom-Gases auf einer Au(111)-Elektrode wurde in Abschnitt 4.2.3 festgestellt, dass sich die labyrinthischen Strukturen bei einem Potential von $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ rasch vergrößern. Dieser Reifungsprozess konnte durch die Verringerung des Potentials auf $\phi = 200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ so stark verlangsamt werden, dass er praktisch nicht mehr messbar war.

In diesem Abschnitt wird dieses Phänomen eingehend untersucht. Wie in Abschnitt 5.1.3 diskutiert, hängt die Reifungsgeschwindigkeit von den Bildungs- und Aktivierungsenergien sowie Diffusionsbarrieren der beteiligten Spezies ab. Es wurde anhand von Stufenfluktuationmessungen [67] festgestellt, dass einige dieser Energien potentialabhängig sind. Bereits 1954 untersuchten Gerischer und Tischer die Glättung von oxidativ aufgerauten Silber-Einkristallen, indem sie die differentielle Doppelschichtkapazität als Funktion der

Zeit maßen [110]. Sie fanden, dass die Rauigkeit der Silber-Elektrode in einem Chlorid-Elektrolyten bei hohem Potential schneller abnimmt, als bei niedrigem Potential. Als Ursache nehmen Gerischer und Tischer an, dass die Adatome auf der Elektrode bereits teilweise Ionencharakter haben und somit vom senkrecht zur Phasengrenze anliegendem elektrischen Feld beeinflusst werden. Bildlich gesprochen werden die Ag^+ Ionen mit zunehmend positiver Polarisierung der Elektrode schwächer an diese gebunden, so dass die Diffusionssprünge über die Diffusionsbarriere erleichtert werden. Zu demselben Ergebnis kamen auch auch Weil et al. bei Messungen an Silber-Elektroden [111], [112]. Sie diskutierten, dass die Geschwindigkeit, mit der die Oberfläche sich wieder glättet ebenfalls zunimmt, wenn stark komplexierende Ionen in der inneren Helmholtzschicht adsorbiert sind.

In jüngerer Vergangenheit untersuchten Haftel und Rosen den Einfluss des elektrischen Potentials auf die Terrassen-Diffusionsbarriere anhand der *embedded atom*-Methode [113]. Sie fanden einen schwachen, aber signifikanten Einfluss des Potentials auf diese Barriere.

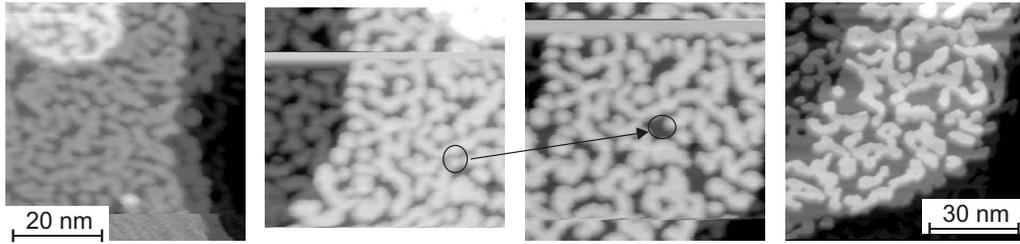
Ibach, Giesen und Schmickler diskutierten die Potentialabhängigkeit der Diffusions-Aktivierungsenergie von Stufen-Adatomen [114]. Sie fanden eine Abnahme dieser Energie für steigende Potentiale und postulieren einen dominanten Massentransport entlang der Stufenkanten für Potentiale von $\phi > \phi_{pzc}$.

Beide Arbeiten schließen allerdings spezifische Adsorption aus. Ibach et al. betonten, dass das dadurch verursachte Dipolmoment direkt die Potentialabhängigkeit der Kantenenergien beeinflusst.

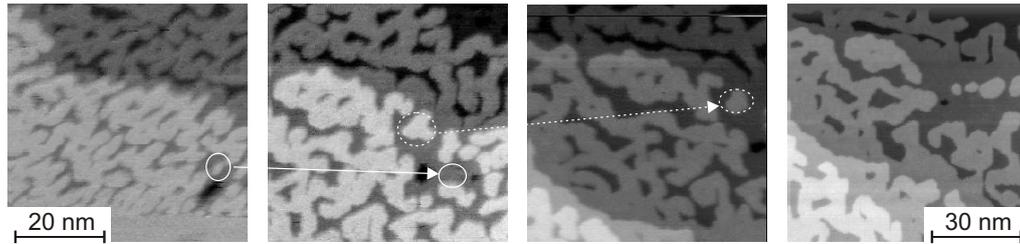
Aufgrund der Potentialabhängigkeit der am Massentransport beteiligten Energiebarrieren sollte auch der im Folgenden diskutierte Reifungsprozess potentialabhängig sein. Um dies zu untersuchen, wurden vernetzte, labyrinthische Strukturen bei unterschiedlichen Gleichgewichtspotentialen über einen langen Zeitraum beobachtet.

5.3.1 In situ-STM-Bilder des Reifungsprozesses

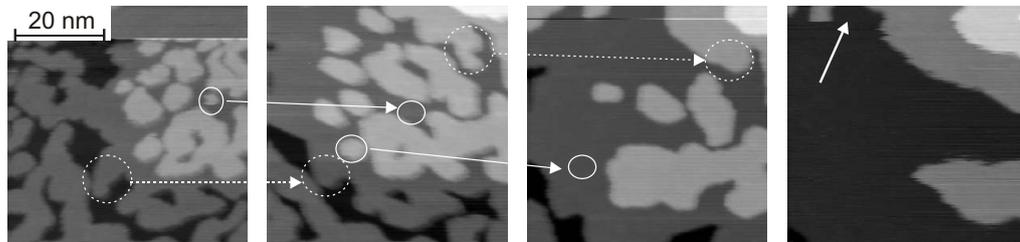
Das Wachstum von Strukturen bei drei unterschiedlichen Potentialen ist in Abb. 5.3 dargestellt. Der Unterschied in der Reifungsgeschwindigkeit ist offensichtlich. Während in der Serie (a) bei $\phi = 250 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ die Strukturen innerhalb von 2400 s augenscheinlich wenig gewachsen sind, ist bei einem Potential von 400 mV der Reifungsprozess nach 240 s weit fortgeschritten. Wird das Potential auf 500 $\text{mV}_{Ag|AgCl}$ erhöht (weißer Pfeil in Abb. 5.3(c)), so wachsen die Strukturen innerhalb eines Bildes zu großen Inseln mit runden Stufenkanten, und der Zustand glatter Terrassenkanten wird innerhalb weniger Minuten erreicht. Bei genauer Betrachtung des STM-Bildes, fallen die ausgefranst erscheinenden Stufenkanten auf. Dieser Effekt entsteht durch die Diffusion von Kink-Atomen die Stu-



(a) $\phi = 250 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$, Bilder nach $t = (0, 60, 240, 2400) \text{ s}$



(b) $\phi = 300 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$, Bilder nach $t = (0, 60, 240, 900) \text{ s}$



(c) $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$, Bilder nach $t = (0, 60, 240, 420) \text{ s}$, Potential im letzten Bild: $500 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$

Abb. 5.3: *In situ*-STM-Bilder während der Reifung vernetzter Strukturen bei $\phi = (250, 300, 400) \text{ mV}_{Ag|AgCl}$. Einige Beispiele für die Auflösung isolierter Inseln sind mit durchgezogener Linie, die Abrundung von Kanten mit gestrichelter Linie markiert.

fenkante entlang und bildet die Grundlage für die Bestimmung von Aktivierungs- und Bildungsenergien von Adatomen [67] (siehe Abschnitt 5.1.3).

Die Vergrößerung der Strukturen ist in den STM-Bildern an der Abrundung der Kanten (gestrichelte Pfeile) und der Auflösung kleiner Inseln (durchgezogene Pfeile) in Abb. 5.3 erkennbar. Dies gilt für alle Potentiale gleichermaßen, auch bei dem hohen Potential in Abb. 5.3(c), bei dem die Bedeckung der Strukturen scheinbar abnimmt. Hier ist der Einfluss der nahegelegenen Terrassenkante erkennbar. Sie wächst auf Kosten der schwach gekrümmten Inselkanten.

Das Abrunden der Kanten kann sowohl auf Terrassendiffusion als auch auf Kantendiffusion zurückzuführen sein. Die Auflösung kleiner Inseln kann nur via Terrassendiffusion erfolgen. Da sowohl Kanten- als auch Terrassendiffusion in den STM-Bildern beobachtet werden, kann keine Aussage über den dominanten Transportmechanismus getroffen werden.

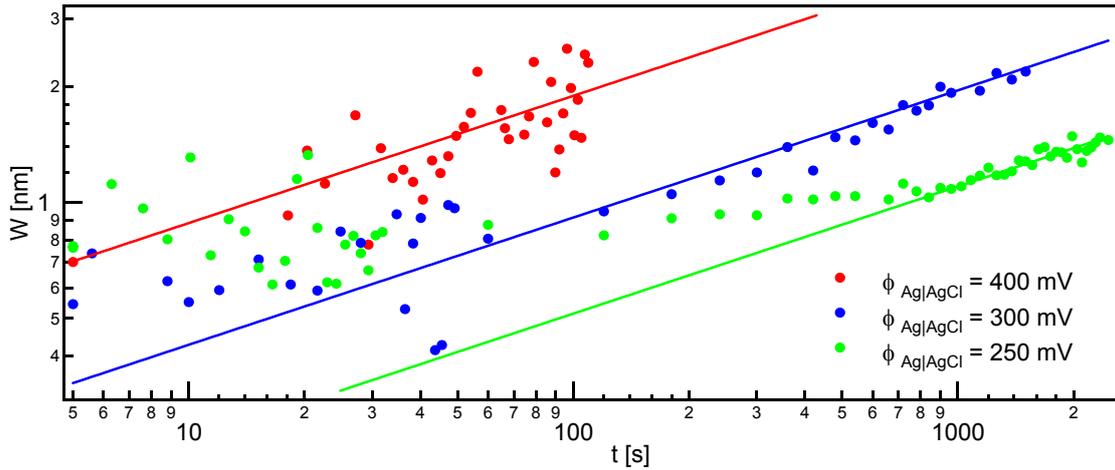


Abb. 5.4: Doppelt logarithmische Darstellung der Funktion $W(t)$ für die angegebenen Potentiale. Die Linien stellen den Fit für $t^{1/3}$ dar. Die starke Streuung der Punkte für $t < 100\text{ s}$ ergibt sich aus der besonderen Berechnungsweise der ACF - siehe Text. Die Proportionalitätsfaktoren wurden zu $A = (0.41, 0.20, 0.11)$ bestimmt.

Die Morphologie ändert sich während des Wachstums der Strukturen bei 250 und $300\text{ mV}_{Ag|AgCl}$ nicht. Die vernetzten Strukturen bleiben über den gesamten Zeitraum erhalten. Kleinere Lochcluster und Inseln sind in den STM-Bildern auch nach langer Wachstumszeit vorhanden. Dies ist ein Indiz, dass die Strukturen selbständig wachsen. Für die Serie in Abb. 5.3(c) bei $\phi = 400\text{ mV}_{Ag|AgCl}$ zeigt sich eine andere Situation. Durch Anlagern von Adatomen an die benachbarte Terrasse ist die Bedeckung der Strukturen nicht mehr konstant, da die angelagerten Adatome für die Betrachtung der Reifung verloren sind (ein genaueres Experiment dazu in Abschnitt 5.6). Die Morphologie ändert sich von teilweise vernetzten Strukturen nach dem Puls zu runden, kompakten Strukturen nach 240 s im 3. Bild. Dieses Experiment ist nur bedingt geeignet, um das Wachstum der Strukturen im Detail zu untersuchen, genügt jedoch, um die Potentialabhängigkeit zu zeigen.

5.3.2 Wachstum anhand der Autokorrelationsfunktion

An der Art und Weise der Vergrößerung der Strukturen wurden beide Transportmechanismen als aktive im Reifungsprozess vermutet. Die zweite Möglichkeit, etwas über dominanten Transportmechanismus zu lernen, ist die Beobachtung der Funktion $W(t) \sim t^n$, wobei W die charakteristische Breite der Strukturen zur Zeit t ist. Wie in Abschnitt 5.1.2 diskutiert, sagt der Koeffizient n etwas über den dominierenden Transportmechanismus aus, falls das Wachstum selbständig erfolgt.

In Abb. 5.4 ist das Verhalten der Funktion $W(t)$ für die drei Serien in Bild 5.3 dargestellt. Direkt nach dem Puls haben alle Strukturen etwa die gleiche Breite von $W \approx 0.7\text{ nm}$.

Diese Größe ist durch den Phasenübergang und nicht durch den Reifungsprozess bestimmt und ist demnach nicht vom Gleichgewichtspotential der Elektrode abhängig.

Das Wachstum bei $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ ist bereits nach 100 s so weit fortgeschritten, dass eine Auswertung der Bilder nicht mehr möglich war. Die starke Streuung lässt hier keine Aussagen über den Koeffizienten zu. Die Linie für $t^{1/3}$ in Abb. 5.4 soll nur die Tendenz des Wachstums zeigen.

Bei $\phi = 300 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ wachsen die Strukturen erst ab $\approx 80 \text{ s}$ nach einem definierten Zeitgesetz. Der Koeffizient von $n = \frac{1}{3}$ passt sehr gut zu den gemessenen Punkten - insbesondere zu den späten Zeiten.

Das gleiche gilt für das Wachstum bei $\phi = 250 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$. Bei diesem Potential ist das Wachstum sehr langsam, und erst ab einer Reifungszeit von 700 – 900 s können die Punkte durch ein Zeitgesetz $W \sim t^{1/3}$ beschrieben werden.

Obwohl die Koeffizienten eher $\frac{1}{3}$ als $\frac{1}{4}$ annehmen, kann eine statistisch sichere Unterscheidung anhand dieser Daten nicht vorgenommen werden. Dies liegt zum einen an dem Fehler der Punkte $W(t)$ von $\approx 10 - 15\%$ und zum anderen an der zu geringen Anzahl der Messungen.

An dieser Stelle soll nun die große Streuung der Punkte in Abb. 5.4 erklärt werden. Da das Wachstum insbesondere bei $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ innerhalb eines Bildes (also nach $t = 60 \text{ s}$) signifikant ist, wurden die Bilder direkt nach dem Puls in 20 horizontale Teile zerlegt. Jedes Teil spiegelt die Größe der Strukturen zu einem bestimmten Zeitpunkt wider, der sich aus der Position und Scangeschwindigkeit ergibt. Die ACF wurde dann von jedem Teil bestimmt und die charakteristische Breite W berechnet. Da auf diese Weise der für die Berechnung zur Verfügung stehende Bildausschnitt sehr klein war, sind die Werte statistisch sehr unsicher. Das spiegelt sich in der großen Streuung wider.

Um somit das Reifungsverhalten früher Stadien zu beobachten, muss entweder ein sehr großer Bereich abgebildet werden oder der Reifungsprozess sehr langsam ablaufen. Im ersteren Fall wären die Bildausschnitte groß genug, um statistisch vernünftige Werte zu erhalten, und im zweiten Fall das Wachstum so langsam, dass sich die Strukturgröße während der Bildaufnahme nicht verändert und die ACF über den gesamten Bildbereich gemessen werden könnte.

5.3.3 Bestimmung der Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergie

Die Reifung von Strukturen beinhaltet aktivierte Prozesse wie die Diffusion von Adatomen. Somit sollte die Geschwindigkeitskonstante des gesamten Reifungsprozesses (beinhaltet alle Bildungs- und Aktivierungsenergien) temperaturabhängig sein und durch eine Arrhenius-Gleichung mit einer Aktivierungsenergie E_R^\ddagger zusammenhängen (Gl. 5.3). Die

ses Experiment wurde im Vakuum für Reifungsprozesse durchgeführt ([102], [61]) und die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses für Adatome erhalten. In der Elektrochemie wurde erst kürzlich über ein Experiment zur temperaturabhängigen Bestimmung der Aktivierungsenergie von Stufenfluktuationen auf einer Ag(111)-Elektrode berichtet ([115], [116]). Giesen et al. bestimmten die Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses (Bildung eines Kinks, Bildung eines Adatoms und Desorption in den Elektrolyten) zu $E_R^\ddagger = 0.55 \pm 0.01 \text{ eV}$.

$$A(T, \phi) = \text{const} * \exp - \frac{E_R^\ddagger(\phi)}{k_B T}. \quad (5.3)$$

$$\ln(A(T, \phi)) = \text{const} - \frac{E_R^\ddagger(\phi)}{k_B T}. \quad (5.4)$$

In unserem Fall ist eine solche Betrachtung nicht möglich, da eine Variation der Temperatur der Elektrode technisch nicht möglich war. Die Reifungsgeschwindigkeit ist jedoch potentialabhängig. Für kleine Ladungsänderungen auf der Elektrode kann die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom elektrischen Potential der Elektrode durch einen linearen Ansatz beschrieben werden [67], [114], [117] - Gl. 5.5. Die Konstante E_R^0 stellt den Referenzpunkt der Aktivierungsenergie am Potential $\phi = 0$, β beschreibt die Polarisierbarkeit der Goldatome. Sie ist durch den Anstieg der Geraden gegeben [118].

$$E_A^\ddagger(\phi) = E_R^0 - e\beta * \phi. \quad (5.5)$$

$$\ln(A(T, \phi)) = \text{const} - \frac{E_R^0}{k_B T} + \frac{e\beta}{k_B T} * \phi. \quad (5.6)$$

Aus der Kombination von Gl. 5.4 und 5.5 lässt sich ein Zusammenhang zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Potentialänderung ableiten - Gl. 5.6.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reifungsexperimente bei Potentialen von $\phi = 250, 300, 350, 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ durchgeführt (das Experiment bei $350 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ ist in Abb. 5.4 nicht dargestellt) und die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten des Reifungsprozesses gegen das Potential aufgetragen - Abb. 5.5. Der lineare Zusammenhang ist deutlich erkennbar. Aus dem Anstieg wurde die Polarisierbarkeit zu $\beta = 0.3 \text{ eV/V}$ bestimmt. Damit nimmt die Aktivierungsenergie des Reifungsprozesses um 0.3 eV/V ab. Die Potentialabhängigkeit der Aktivierungsbarriere zur Bildung eines Adatoms bestimmten Giesen und Kolb aus Stufenfluktuationmessungen zu 0.4 eV/V , falls Massentransport über die Terrasse dominant ist [67]. Die Aktivierungsbarriere bestimmten sie bei $\phi = 0$ zu $E_R^0 = 0.7 \text{ eV/Atom}$.

Absolute Aktivierungsenergien und Vorfaktoren für den Gesamt-Reifungsprozess lassen sich mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen jedoch nicht erhalten, da dafür die Abhängigkeit der Reifungsgeschwindigkeit von der Temperatur bestimmt

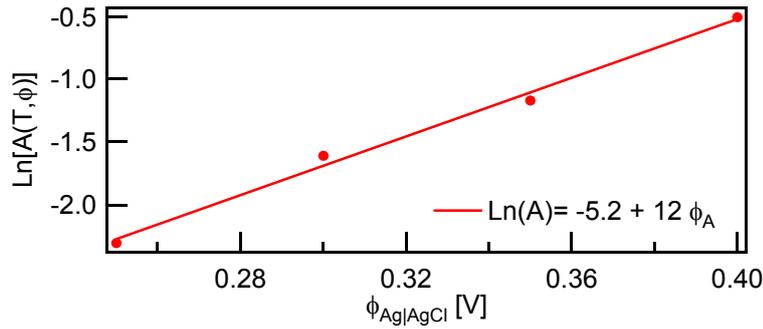


Abb. 5.5: Darstellung des Logarithmus der Reifungsgeschwindigkeiten über das Potential. Aus dem Anstieg der Geraden lässt sich die Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergie berechnen: $\beta = 12 * \frac{k_B T}{e} = 0.3$.

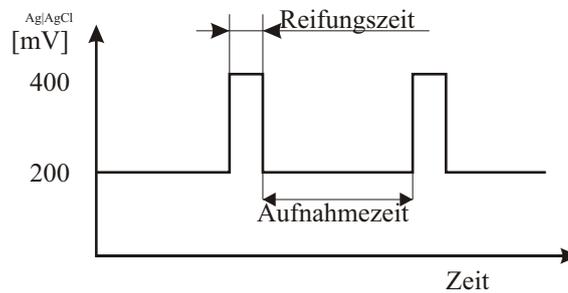


Abb. 5.6: Potentialverlauf während der Durchführung von Reifungsexperimenten. Bei niedrigem Potential werden die STM-Bilder aufgenommen, und die Reifung erfolgt durch kontrollierte Potentialerhöhung auf den gewünschten Wert für die gewünschte Zeit.

werden müsste.

5.3.4 Kontrolle der Reifungsgeschwindigkeit

Wie im vorangegangenen Abschnitt festgestellt, ist die Reifungsgeschwindigkeit stark vom Potential der Elektrode abhängig. Das Potential wiederum lässt sich schnell und definiert über den Potentiostaten einstellen. Wird also die Bildaufnahme bei einem genügend kleinen Potential durchgeführt, so ist die Vergrößerung der Strukturen in dieser Zeit vernachlässigbar klein. Um den Wachstumsprozess zu beobachten, kann das Potential für eine definierte Zeit auf einen gewünschten höheren Wert angehoben werden. Dieser Prozess ist in Abb. 5.6 skizziert. Das Potential während der Bildaufnahme beträgt typischerweise $200 mV_{Ag|AgCl}$. Hier ist kein Wachstum in den STM-Bildern nachweisbar (es liegt noch $50 mV$ unter dem Potential der Serie (a) in Abb. 5.3, wo eine signifikante Vergrößerung der Strukturen erst nach vielen Minuten messbar war).

Die Wachstumszeit ist nach unten durch die Regelcharakteristik des Potentiostaten beschränkt. Es werden $\approx 50 ms$ zur Einstellung des neuen Potentials benötigt. Die kleinste mögliche Wachstumszeit beträgt somit etwa $300 ms$, um Regeleffekte zu vermeiden. Dies

ist jedoch kurz genug, um auch frühe Reifungsstadien bei höheren Potentialen zu beobachten.

5.4 Wachstum vernetzter Strukturen

Bei dem Studium der Potentialabhängigkeit des Reifungsprozesses vernetzter Goldstrukturen wurde insbesondere für das Wachstum bei einem Potential von $250 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ ein selbstähnliches Wachstum vermutet. So veränderte sich die Form der Strukturen über einen Größenbereich von $W = 0.7 \text{ nm}$ nach dem Puls bis $W \approx 1.2 \text{ nm}$ nach einer langen Reifungszeit augenscheinlich nicht. Auch konnte für späte Zeiten ein Zeitgesetz mit der Form $W(t) \sim t^{1/3}$ gefunden werden.

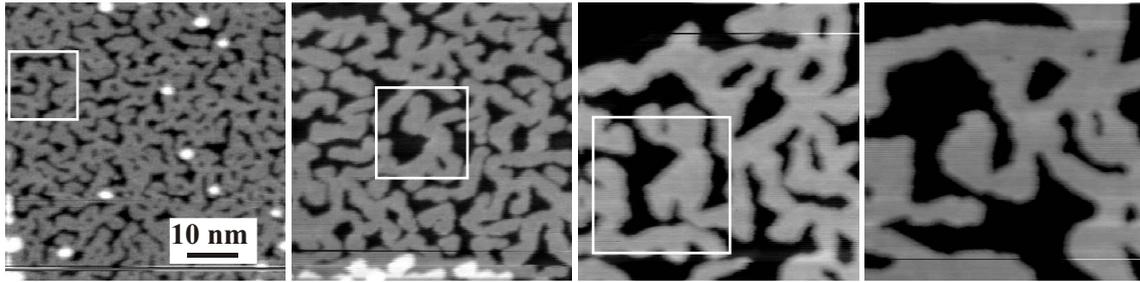
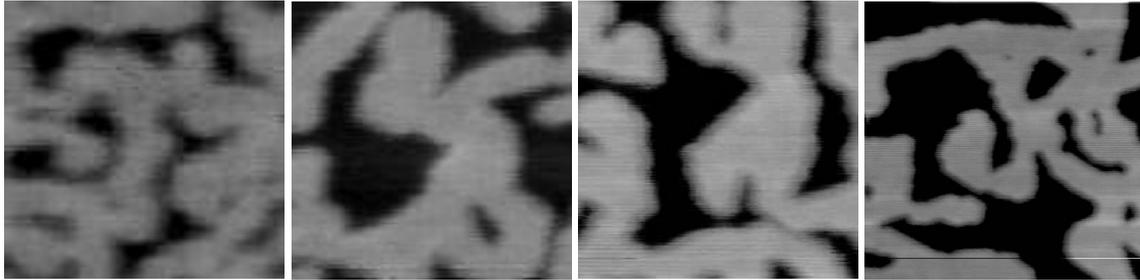
Nun ist es interessant, das Reifungsverhalten auch bei höheren Potentialen zu untersuchen und zu sehen, ob die Strukturen auch hier selbstähnlich wachsen und wenn ja, ob die Selbstähnlichkeit auch über einen größeren Größenbereich beobachtet werden kann. Um diese Fragen zu beantworten, ist der Reifungsprozess vernetzter Strukturen mit einer Bedeckung von $\theta_{Au} \approx 0.6$ untersucht worden. Bei dieser Bedeckung sind die Strukturen stark vernetzt und zeigen sowohl isolierte Inseln als auch Lochcluster.

Um Informationen über das frühe Stadium des Reifungsprozesses zu erhalten, wurde nach der in Abschnitt 5.3.4 beschriebenen Methode vorgegangen. Das Potential während der Reifungszeit beträgt $400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ und während der Aufnahmezeit $200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$.

5.4.1 Selbstähnliches Wachstum vernetzter Strukturen

Durch Skalieren von Real-Raum-Bilder nach unterschiedlichen Reifungszeiten auf eine bestimmte charakteristische Größe kann selbstähnliches Wachstum gezeigt werden (siehe Einleitung dieses Kapitels 5.1.1). Abb. 5.7(a) zeigt Ausschnitte aus einer Serie von STM-Bildern. Die Strukturen zeigen eine deutliche Vergrößerung bereits nach 3 s Reifungszeit (2. Bild). Aber auch im letzten Bild (nach 420 s) sind die Strukturen noch vernetzt. Die Kanten sind allerdings stark abgerundet, und auch vereinzelte Inseln wurden aufgelöst. Um die Selbstähnlichkeit zu prüfen, werden die Bilder bei $t = 0, 3, 60 \text{ s}$ auf die Halbwertsbreite der Strukturen nach einer Reifungszeit von $t = 420 \text{ s}$ skaliert. Die vergrößerten Ausschnitte der STM-Bilder sind in Abb. 5.7(b) gezeigt. Der Vergrößerungsfaktor ist unter den Bildern angegeben. Hier wird deutlich, dass die Bilder im statistischen Sinne ähnlich sind.

Diese Ähnlichkeit kann zumindest für kurze Reifungszeiten auch durch die in Abschnitt 5.1.1 beschriebene Berechnung der zeitunabhängigen *Scaling-Funktion* $H(R) = G\left(\frac{r}{W(t)}, t\right)$ demonstriert werden. Für relativ kleine Strukturen kann eine solche Funktion gefunden werden - Abb. 5.8. Obwohl die Punkte der skalierten Autokorrelati-


 (a) STM-Bilder nach $t = (0, 3, 60, 420)s$ Reifungszeit.


(b) um die Faktoren (4, 3, 2, 1) vergrößerte Ausschnitte obiger STM-Bilder

Abb. 5.7: Ausschnitte aus einer Serie von STM-Bildern reifender Strukturen mit $\theta \approx 0.6$. Das Potential während der Reifungszeit betrug $\phi = 400 mV_{Ag|AgCl}$ und während der Bildaufnahme $200 mV_{Ag|AgCl}$. Wie besonders bei den sehr kleinen Strukturen erkennbar, findet kein Wachstum während der Bildaufnahme statt.

onsfunktionen nicht perfekt übereinander liegen, ist die Übereinstimmung klar erkennbar. Die Funktion durchläuft ein Minimum bei $3.5 nm$ und ein Maximum bei $5.5 nm$.

Die Autokorrelationsfunktion kann nur für relativ kleine Strukturen in einem frühen Reifungsstadium (in Abb. 5.8 für $t \leq 7 s$) zur Scaling-Analyse herangezogen werden. Zu späteren Zeiten sind die Strukturen zu groß, um eine sichere Statistik zu erhalten. Dann wirken sich bereits kleine Verschiebungen des Ausschnittes stark auf die Form der Funktion aus.

Sowohl die statistische Ähnlichkeit der STM-Bilder als auch die für kurze Reifungszeiten gefundene *scaling Funktion* deuten darauf hin, dass die Strukturen im beobachteten Zeitraum selbstähnlich wachsen. Damit können die Theorien zur Bestimmung des dominanten Reifungsmechanismus angewendet werden.

Wie in der Einleitung dargestellt, können in der Literatur zahlreiche Beispiele für selbstähnliches Wachstum gefunden werden. Ein besonders beeindruckendes Beispiel wird für die Reifung eines spinodal entmischten Polymers in Referenz [119] gegeben, wo Reifung über 4 Größenordnungen der Strukturgrößen beobachtet wird.

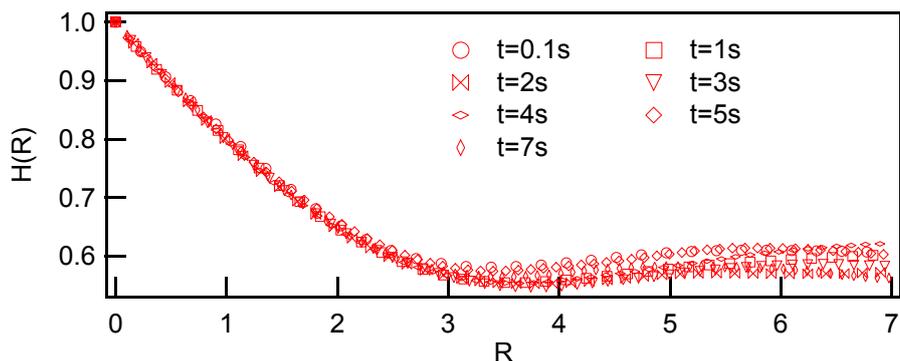


Abb. 5.8: Zeitunabhängige Scaling-Funktion $H(R) = G\left(\frac{r}{W(t)}, t\right)$ für kleine Strukturen und Reifungszeiten $t \leq 7$ s.

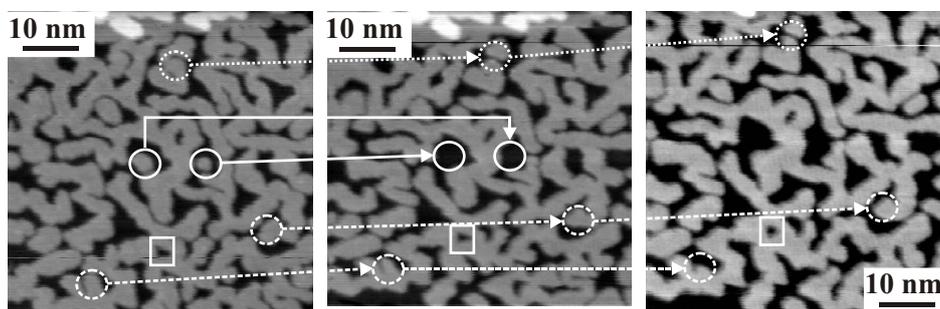


Abb. 5.9: Aufeinanderfolgende STM-Bilder nach 2 s, 3 s und 4 s Reifungszeit bei $400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$. Einzelne Wachstumsereignisse sind durch Pfeile markiert. Durchgezogene Linien stehen für die Auflösung isolierter Inseln, gepunktete Linien für das Aufbrechen von Clustern und gestrichelte Linien für das Abrunden von Kanten. Das Verhalten eines Fehlstellen-Clusters ist mit einem Rechteck markiert.

5.4.2 Bestimmung des vorherrschenden Reifungsmechanismus

Das Wachstum der labyrinthischen Goldstrukturen kann sowohl via Kanten- als auch Terrassendiffusion erfolgen. Genaue Auskunft, welcher der beiden Mechanismen dominiert, geben die Analyse des zeitlichen Verhaltens der Strukturgrößen sowie die detaillierte Untersuchung von Wachstumsereignissen in den STM-Bildern. Um die Veränderung von Strukturen direkt verfolgen zu können, sind in Abb. 5.9 drei aufeinanderfolgende STM-Bilder dargestellt. Obwohl die Reifungszeit zwischen den Bildern lediglich 1 s beträgt, können anhand der markierten Beispiele die Auflösung kleiner Inseln, das Aufbrechen vernetzter Strukturen (und auch die Verschmelzung von Strukturen) sowie das Abrunden der Kanten beobachtet werden. Am häufigsten können in den drei Bildern das Abrunden von Kanten, das Einfließen von Ausbuchtungen und das Auffüllen von Buchten beobachtet werden. Die zwei in Abb. 5.9 dargestellten Ereignisse sind nur Beispiele. Diese Prozesse deuten auf Massentransport entlang den Stufenkanten hin. Die Auflösung isolierter Inseln ist in den Bildern seltener zu finden, zeigt aber, dass auch der Massen-

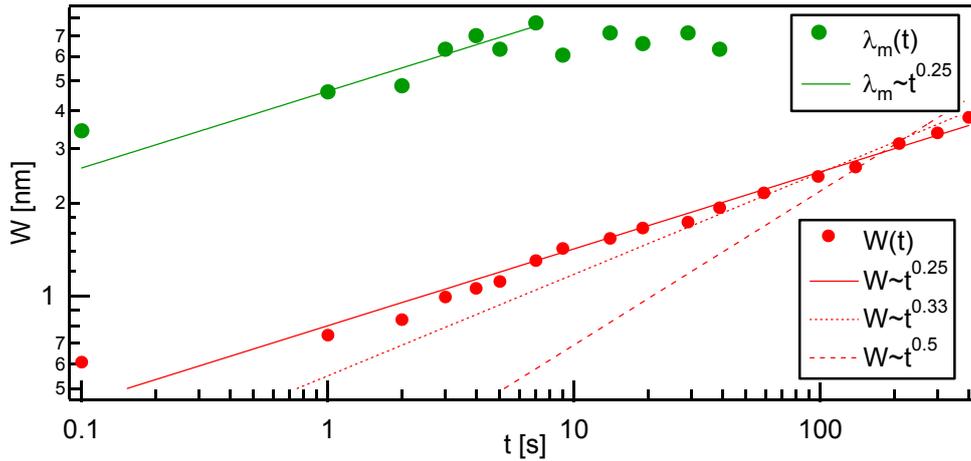


Abb. 5.10: Doppelt logarithmische Darstellung der Funktion $W(t)$ für das Wachstum von Strukturen bei $\phi = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ und bei einer Bedeckung von $\theta = 0.6$. Die oberen Punkte geben das Verhalten der Wellenlänge und die unteren das der Halbwertsbreite wieder. Die Wachstumsgeschwindigkeit beträgt für $W = A \cdot t^{1/3}$ $A = 0.63 \text{ nm/s}^{1/3}$.

transport über die Terrasse stattfindet. Insbesondere die Schnelligkeit, mit der die zwei markierten Inseln verschwinden, deutet auf die hohe Mobilität der freien Adatome hin. Im Gegensatz dazu verändert der ebenfalls markierte Fehlstellen-Cluster seine Größe innerhalb der drei STM-Bilder nicht. Lediglich eine Abrundung der Kanten kann beobachtet werden. Somit scheint die wesentlich höhere Diffusionsbarriere für Fehlstellen und deren damit verlangsamte Diffusionsgeschwindigkeit einen signifikanten Einfluss auf die Reifungsgeschwindigkeit des Fehlstellen-Clusters zu haben.

Aus der Beobachtung der einzelnen Reifungsereignisse konnte weder Kanten- noch Terrasendiffusion als dominanter Transportmechanismus bestimmt werden. Da die Strukturen selbstähnlich wachsen, kann aus dem Koeffizienten der Wachstumsfunktion eine Aussage über den Reifungsmechanismus abgeleitet werden - Abb. 5.10.

An die in den STM-Bildern gemessenen Halbwertsbreiten und für kurze Reifungszeiten auch an die dominanten Wellenlängen² lässt sich sehr gut eine Potenzfunktion mit einem Exponenten von $n = \frac{1}{4}$ anpassen. Dieser Wert deutet laut Huse [101] auf die Kantendiffusion als dominanten Massentransportmechanismus über den beobachteten Zeitbereich hin.

In Abschnitt 6.7 wird eine, dem Experiment angelehnte, Monte Carlo-Simulation ($T = 295 \text{ K}$, $\theta_{MC} = 0.6$) vorgestellt. In der Simulation sprechen sowohl die Wachstumsfunktion als auch die Auswertung der Monte Carlo-Bilder dafür, dass Kantendiffusion der vorherrschende Massentransportmechanismus ist.

Zu demselben Ergebnis führt die Auswertung der Korrelationsfunktion von Stufenfluk-

²Der Zusammenhang $\lambda_m = f(t)$ kann nur für kleine Strukturen gezeigt werden, da mit zunehmender Strukturgröße die Statistik der ACF zur Bestimmung von λ_m nicht mehr sinnvoll ist.

tuationmessungen [67] bei einem Potential von $\theta = 400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$.

Im Vakuum bestimmten Ernst et al. für das Wachstum von Cu-Strukturen auf Cu(100) den Koeffizienten zu $n = \frac{1}{4}$, vermuteten aber, dass bei höheren Temperaturen und längeren Reifungszeiten auch $\frac{1}{3}$ beobachtet werden kann.

Hyde et al. beobachteten das Wachstum einer spinodal entmischten $Fe - Cr$ -Legierung und fanden ebenfalls ein Zeitgesetz von $t^{1/4}$. Allerdings wurden keine temperaturabhängigen Untersuchungen durchgeführt.

Monte Carlo-Simulationen zum Wachstumsverhalten von entmischten Metallegierungen bestätigen das experimentelle Verhalten. Für kurze Reifungszeiten wird ein Exponent von $n < \frac{1}{3}$ gefunden [41]. Wird die Simulation jedoch über einen sehr langen Zeitraum durchgeführt, so beträgt der gefundene Exponent sehr genau $\frac{1}{3}$ [120].

Der Exponent von $n = \frac{1}{3}$ ist auch für das hier untersuchte Reifungsexperiment nach langer Reifungszeit möglich (siehe Abb. 5.10). Dieser Exponent deutet auf die diffusionslimitierte Terrassendiffusion als vorherrschender Massentransportmechanismus hin. Wie bereits in der Einführung des Kapitels (Abschnitt 5.1(a)) beschrieben, wird für den Fall, dass nicht die Diffusion, sondern die Bildung der mobilen Spezies die Geschwindigkeit des Massentransports bestimmt, ein Koeffizient von $n = \frac{1}{2}$ erwartet.

Diesen Exponenten finden Peale und Cooper für den Reifungsprozess isolierter Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche unter atmosphärischen Bedingungen [121]. Daraus folgern Peale und Cooper, dass die Bildung der mobilen Spezies die Reifungsgeschwindigkeit limitiert. Im Rahmen der hier durchgeführten Experimente zeigt der Verlauf der Halbwertsbreiten mit fortschreitender Reifungszeit in Abb. 5.10 jedoch kein Wachstum mit $t^{1/2}$ an, so dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass im Gold/Chlorid-System die Bildung der mobilen Spezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sowohl Kantendiffusion als auch Terrassendiffusion zur Reifung beitragen. Sowohl die detaillierte Beobachtung der Reifungsergebnisse in den STM-Bildern als auch die Bestimmung des Wachstumsexponenten aus der Wachstumsfunktion sowie der Vergleich mit den im Abschnitt 6.7 vorgestellten Monte Carlo-Simulationen deuten jedoch darauf hin, dass die Diffusion entlang den Stufenkanten für kurze Reifungszeiten der vorherrschende Massentransportmechanismus ist.

5.4.3 Bestimmung des Wachstumsexponenten n für $t \rightarrow \infty$

Das Wachstumsexperiment zeigt einen langsamen Anstieg von $n = \frac{1}{4}$ zu $n = \frac{1}{3}$. Diese Tendenz wird besonders deutlich bei Experimenten bei tieferen Potentialen (zum Beispiel $\theta = 250 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ in Abb. 5.3(a)), wo erst nach sehr langen Reifungszeiten dieses Wachstumsgesetz galt.

Für vernetzte Strukturen nach dem Phasenübergang (also nahe dem lokalen Gleichge-

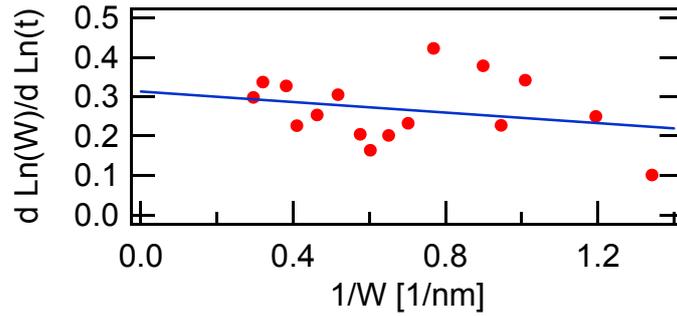


Abb. 5.11: Darstellung des effektiven Koeffizienten gegen die reziproke Strukturgröße für die Punkte aus Abb. 5.10. Der Grenzwert für $W \rightarrow \infty$ beträgt $n_\infty = 0.31$.

wicht) hat Huse einen graduellen Übergang des effektiven Koeffizienten n_{eff} von $n = \frac{1}{4}$ zu $n = \frac{1}{3}$ abgeleitet [101].

Aus den gemessenen charakteristischen Strukturgrößen W lässt sich durch numerische Differentiation die Steigung an jedem Punkt und damit der effektive Koeffizient berechnen:

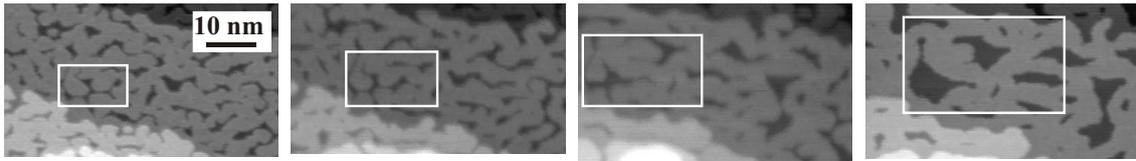
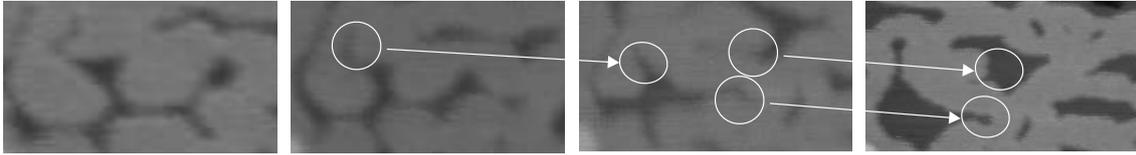
$$n_{eff} = \frac{d[\ln W(t)]}{d \ln[t]} \approx \log_{10} \left[\frac{W(10t)}{W(t)} \right]. \quad (5.7)$$

In Abb. 5.11 wurden die Daten aus Abb. 5.10 entsprechend ausgewertet. Trotz der starken Streuung der Punkte ist die Tendenz zu einem größeren Koeffizienten für große Strukturen erkennbar. Eine lineare Anpassung an die Werte ergab für den Grenzwert $W \rightarrow \infty$ $n_\infty = 0.31$. Diese Tendenz deutet darauf hin, dass die hochvernetzten Strukturen auf einer Au(111)-Oberfläche nach langen Reifungszeiten mit $t^{\frac{1}{3}}$ wachsen, und dann Terrassendiffusion der dominante Transportmechanismus ist.

Diese Auftragung ist für die Auswertung von Monte Carlo-Ergebnissen weit verbreitet [120], ist jedoch für einen Reifungsprozess 2-dimensionaler, vernetzter und Nanometer großer Strukturen, bisher nicht beschrieben. Das hier vorgestellte Experiment zeigt, dass der Ansatz von Huse auch den Reifungsprozess von atomaren Strukturen auf Au(111)-beschreiben kann.

5.5 Wachstum von Fehlstellen-Clustern

In diesem Abschnitt soll das Wachstum von Strukturen mit einer Bedeckung von $\theta_{Au} = 0.75$ diskutiert werden. Diese Strukturen zeichnen sich durch Fehlstellen-Cluster aus, die im Gegensatz zu der hoch vernetzten Morphologie der Strukturen des im letzten Abschnitt besprochenen Experimentes bei $\theta_{Au} = 0.6$ stärker isoliert sind. Dies ist, wie in Abschnitt 4.2.6 diskutiert, durch die hohe Bedeckung an Adatomen und damit geringe Bedeckung an Fehlstellen bedingt und liegt nicht an Keimbildungs- und Wachstumsprozessen.


 (a) STM-Bilder nach $t = (0, 6, 30, 70)s$ Reifungszeit.


(b) um die Faktoren (4, 3, 2.3, 1.7) vergrößerte Ausschnitte obiger STM-Bilder

Abb. 5.12: Ausschnitte aus einer Serie von STM-Bildern reifender Strukturen mit $\theta \approx 0.75$. Das Potential während der Reifungszeit betrug $\phi = 350 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ und während der Bildaufnahme $200 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$. Die Pfeile markieren beispielhaft Stellen, wo das Abschnüren von Fehlstellen-Clustern sichtbar wird.

Das Reifungspotential wurde mit $\phi = 350 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ 50 mV geringer gewählt als im letzten Abschnitt, um die frühen Reifungsstadien möglichst genau untersuchen zu können. Die Beobachtung dieser Strukturen ist besonders interessant, da die Fehlstellen-Cluster teilweise nur $\approx 1 \text{ nm}$ breit sind und ein Zusammenwachsen der die Fehlstellen-Cluster begrenzenden Terrassen möglich scheint.

5.5.1 Verhalten der Morphologie zu frühen Wachstumsstadien

In Abb. 5.12(a) sind STM-Bilder aus der Wachstumsserie gezeigt. Die Strukturen direkt nach dem Phasenübergang zeigen fein verästelte Fehlstellen-Cluster, deren Breite teilweise so klein ist, dass das STM sie kaum auflösen konnte. Wie aus den auf eine Größe skalierten Bildern in Abb. 5.12(b) hervorgeht, bleibt die vernetzte Struktur bis zum dritten Bild bei 30 s erhalten. Für diese kurzen Reifungszeiten erfolgt das Wachstum selbstähnlich. Der Vergleich der Morphologien der beiden letzten Bilder weist jedoch grundsätzliche Unterschiede auf. Die vorher teilweise vernetzten, verästelten Strukturen haben sich zu kompakten, isolierten Clustern umgeformt. Die feinen Verästelungen sind nahezu vollständig verschwunden. Sie wurden entweder zu separaten kleinen Clustern abgeschnürt oder zogen sich zu einem kompakten Cluster zusammen. Es handelt sich somit um eine Veränderung der Morphologie, die hier im realen Raum beobachtet werden kann.

Über ähnliche Veränderungen im Wachstumsverhalten von Strukturen wird auch in der Literatur berichtet. Katano und Iizumi beobachteten eine Morphologieveränderung von Strukturen in einer $Fe-Cr$ -Legierung durch die Auswertung der Form der Strukturfunktion, die sie durch Neutronenstreuung erhalten haben [122]. An der Stelle des Übergangs

veränderte sich auch der Koeffizient der Wachstumsfunktion von $n = \frac{1}{6}$ zu $n = \frac{1}{3}$. Katano und Iizumi gehen davon aus, dass sich mit der Veränderung des Wachstumsexponenten auch der Reifungsmechanismus von Cluster-Koaleszenz zu Verdampfung-Kondensation ändert. Die Veränderung der Form der Strukturen selbst konnte aus den Streumessungen nicht reproduziert werden.

Im realen Raum wurde das Wachstum fraktaler Strukturen eines viskosen Silicon-Öls auf einer Oberfläche [123] beobachtet. Nachdem die fraktalen Strukturen hergestellt wurden, schnürten sich die zunächst verästelten Arme zu runden Inseln ab, die separat weiter wuchsen. Der Wachstumsexponent änderte sich dabei von $n = 0.22$ zu $n = 0.31$.

Auch anhand von Computersimulationen konnte ein Übergang von zwei Wachstumsmechanismen beobachtet werden. Lattice-Boltzmann-Simulationen einer viskosen Flüssigkeit zeigen, dass die zunächst vernetzten Strukturen unter bestimmten Simulationsbedingungen in isolierte Cluster übergehen. [124]. Am Punkt des Übergangs findet eine Veränderung des Koeffizienten des Potenzgesetzes statt. Hier wird dieser Übergang mit einem Wechsel des dominanten Massentransportmechanismus erklärt.

Auf die Frage, warum es zur Abschnürung von Verästelungen zu separaten Clustern kommt, sind Pai et al. eingegangen [73]. Sie untersuchten mit dem STM das Verhalten von epitaktisch hergestellten, teilweise vernetzten Kupferstrukturen mit einer Bedeckung von $\theta_{Cu} \approx 0.6$ auf einer Cu(100)-Oberfläche und fanden analog zu den hier vorgestellten Experimenten ein Abschnüren verästelter Fehlstellen-Cluster zu runden, kompakten Clustern. Neben dem Einfluss einer großen Randspannung, benennen Pai et al. besonders für kleine Strukturen (Breite der Fehlstellen-Cluster $< 10 \text{ nm}$) atomare Fluktuation an den Stufenkanten als Initiatoren für das Verschmelzen der nahe gelegenen Terrassen und dem damit verbundenen Abschnürprozess.

Scaling der Autokorrelationsfunktion der Fehlstellen-Cluster

Für frühe Zeiten verlief der Reifungsprozess von Fehlstellen selbstähnlich, dann änderte sich die Morphologie. Dies soll nun anhand der skalierten Autokorrelationsfunktionen der Fehlstellen-Cluster³ gezeigt werden und ist für Reifungszeiten von $t < 20 \text{ s}$ in Abb. 5.13 dargestellt. Für Zeiten unter 10 s fallen die skalierten Autokorrelationsfunktionen im Rahmen der statistischen Abweichungen zusammen und folgen dem *Scaling Ansatz*. Die Funktion bei 19 s hat hingegen eine völlig andere Form. Das Maximum bei 8 nm wird nicht mehr beobachtet. Somit verändert sich erwartungsgemäß mit der Morphologie auch die Form der Autokorrelationsfunktion.

Trotzdem ist die offensichtliche Morphologieänderung in den STM-Bildern stärker belastbar als die Veränderung der Korrelationsfunktion. Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 dis-

³Da die Fehlstellen-Cluster betrachtet werden, wurde die ACF von den Fehlstellen berechnet (also von dem inversen STM-Bild).

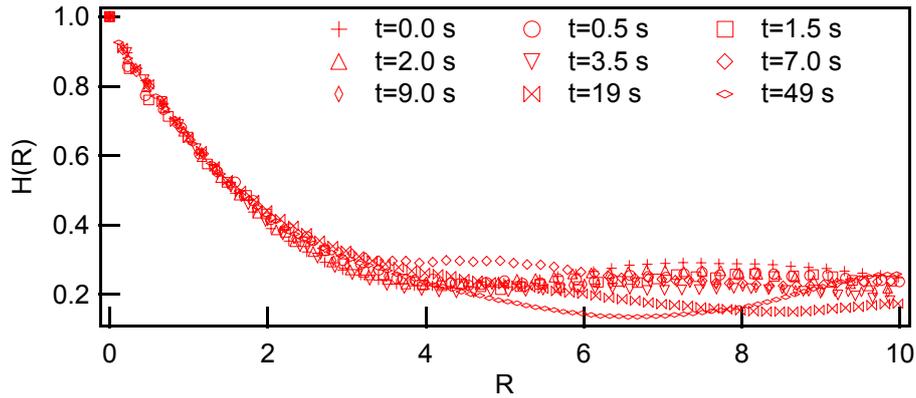


Abb. 5.13: Zeitunabhängige *Scaling-Funktion* $H(R) = G\left(\frac{r}{W(t)}, t\right)$ für kleine Strukturen und Reifungszeiten $t \leq 20$ s.

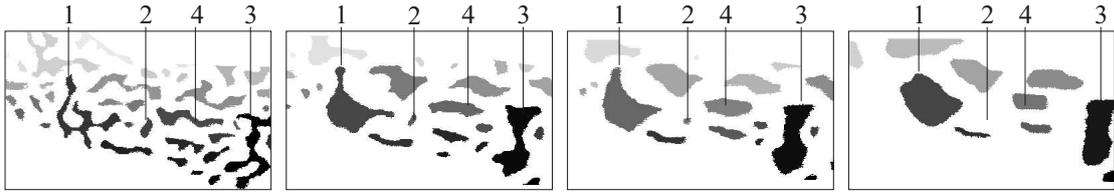
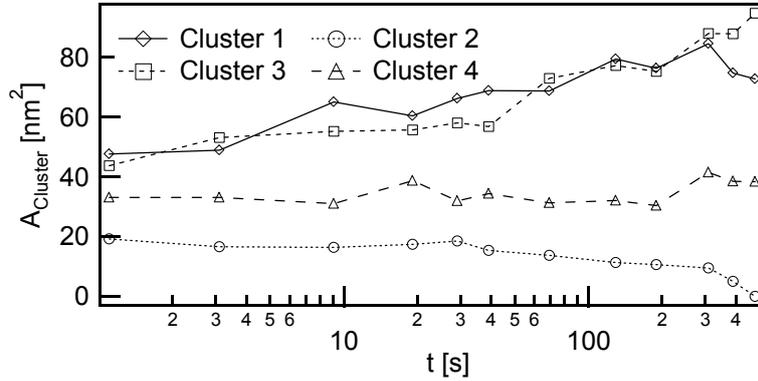
kutiert, ist der Korrelationsradius r in der ACF $G(r)$ im Verhältnis zum Bildausschnitt zu groß, um statistisch sichere Werte zu erhalten.

5.5.2 Spätes Wachstumsstadium von Fehlstellen-Clustern

Das Studium des Wachstumsverhaltens verästelter Fehlstellen-Cluster hat nach einer Reifungszeit von ≈ 30 s eine signifikante Veränderung der Morphologie hin zu mehr isolierten Fehlstellen-Clustern ergeben. Aber wie wachsen die nun isolierten, kompakten Fehlstellen-Cluster weiter? Die visuelle Betrachtung der STM-Bilder in Abb. 5.14(a) zeigt, dass sich die Kanten der Cluster weiter abrunden und dass die größeren Cluster auf Kosten der kleinen wachsen - ein typisches Bild für die Ostwald-Reifung. Besonders gut lässt sich die Veränderung der Form der Cluster anhand von Cluster 1 demonstrieren, der bei 30 s Reifungszeit ein längliches Gebilde mit feinen Armen ist und sich nach 480 s zu einem nahezu quadratischen, kompakten Fehlstellen-Cluster ohne jede Verästelung umgeformt hat. Durch die graduelle Veränderung der Form sind sich die Strukturen mit fortschreitender Reifungszeit nicht mehr ähnlich. Das Wachstum erfolgt also nicht selbstähnlich.

Die quantitative Auswertung der Clusterflächen mit der Zeit zeigt Abbildung 5.14(b). Neben der Bestätigung des visuellen Eindrucks, dass die kleinen Cluster schrumpfen, während die großen weiter wachsen, zeigt sich hier ein interessantes Phänomen. Der kleinere Cluster 3 wächst ab einer bestimmten Zeit schneller als der größere Cluster 1. Dies ist mit einer Theorie zur Ostwaldreifung, die im Folgenden kurz vorgestellt wird, nicht zu erklären.

Dafür ist zunächst die Kenntnis des geschwindigkeitbestimmenden Schrittes beim Massentransport über die Terrasse nötig. Für Wachstumsprozesse isolierter Cluster auf Metalloberflächen ist der Massentransport meistens durch die Diffusion der mobilen Spezies


 (a) Wachstum isolierter Cluster nach $t = 30, 60, 200, 480 \text{ s}$


(b) Quantitative Auswertung ausgewählter Cluster mit der Zeit

Abb. 5.14: Wachstum der Lochcluster für lange Reifungszeiten, die Cluster wurden identifiziert und farblich markiert. Der Verlauf der Flächen mit der Zeit ist im unteren Bild dargestellt.

limitiert [100]. In Abschnitt 5.4.2 wurde diese Aussage durch Auswertung des Reifungsverhaltens vernetzter Goldstrukturen für das hier gezeigte System bestätigt.

Bei diffusionslimitierter Terrassendiffusion verhält sich Reifungsgeschwindigkeit direkt proportional zur Differenz der Fehlstellenkonzentration direkt an der Clustergrenze ρ_r zur mittleren Konzentration $\bar{\rho}$ - Gl. 5.8 ([96], [125]).

$$\frac{dA}{dt} \sim \rho_r - \bar{\rho}. \quad (5.8)$$

$$\rho_r = \rho_\infty \exp \left[-\frac{\gamma A_A}{k_B T r} \right]. \quad (5.9)$$

Die Fehlstellenkonzentration an einem runden Cluster beschreibt die Gibbs-Thomson-Gleichung 5.9. Sie hängt nur von vom Krümmungsradius r des Clusters ab. Die anderen Größen wie die Fläche eines Atoms A_A , die Kantenspannung γ und die Gleichgewichtskonzentration ρ_∞ sind konstant. Somit sollten kleinere Cluster immer langsamer wachsen als größere.

Morgenstern et al. haben diesen Effekt detailliert für das Wachstum runder Silberinseln auf einer Silberoberfläche untersucht [96]. Sie stellten ein Modell auf, in dem es zusätzlich einen lokalen Massentransport von einem Cluster zu seinen nächsten Nachbarn gibt. Mit der Einführung dieser lokalen Wechselwirkungen konnte der Reifungsprozess gut be-

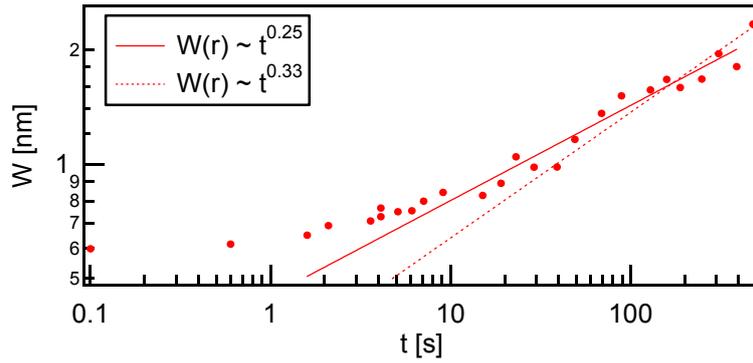


Abb. 5.15: Wachstumsgesetz für die Reifung von Lochclustern in Abb. 5.12(a), 5.14(a) bei $\phi = 350 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $A(T) = 0.3$.

schrieben werden.

Eine solche Prozedur kann für das hier beschriebene Experiment nicht durchgeführt werden, da die Lochcluster selber noch eine undefinierte Kantenkrümmung haben, die die Anwendung des Modells verbietet. Aus dem Fakt, dass der Fehlstellen-Cluster 3 den bei $t = 10 \text{ s}$ größeren Cluster 1 überholt, zeigt (Abb. 5.14(b)), dass auch im hier beobachteten Reifungsprozess lokale Korrelationen zwischen den Clustern eine Rolle spielen.

Dies erscheint plausibel, da durch das Abschnüren kleiner Arme von vorher vernetzten Strukturen in der direkten Umgebung der großen Cluster (zum Beispiel Cluster 3 in Abb. 5.14(a)) viele kleine Cluster entstehen. Die kleinen Cluster sowie die unregelmäßigen, teils stark gekrümmten Clusterränder führen zu einer lokalen Erhöhung der Fehlstellenkonzentration und bewirken nach dem Modell von Morgenstern et.al das verstärkte Wachstum der benachbarten großen Fehlstellen-Cluster.

5.5.3 Wachstumsfunktion für Reifung von Fehlstellen-Clustern

Wie wirkt sich die Veränderung der Form der Strukturen auf die Wachstumsfunktion aus? Katano und Iizumi finden am Punkt der Morphologieänderung ihrer Strukturen in einer $Fe - Cr$ -Legierung auch eine Veränderung in der Wachstumsfunktion [122]. Diese Veränderung konnte für das hier beobachtete Wachstum von Fehlstellen-Clustern nicht festgestellt werden. Die in Abb. 5.15 dargestellte Wachstumsfunktion zeigt keine scharfe Veränderung, sondern eine langsame Zunahme des Wachstumskoeffizienten an. Für Zeiten $t > 10 \text{ s}$ beträgt $n \approx \frac{1}{4}$. Erst für Zeiten $t > 100 \text{ s}$ ist auch ein Koeffizient von $n = \frac{1}{3}$ sinnvoll.

Aus der Betrachtung der Morphologie wurde allerdings im vorigen Abschnitt festgestellt, dass das Wachstum der Fehlstellen-Cluster in diesem Zeitraum nicht mehr selbständig verläuft. Dies verbietet einen Rückschluss vom Wachstumsexponenten auf den dominanten Transportmechanismus. Da die Cluster jedoch für die späten Reifungszeiten isoliert

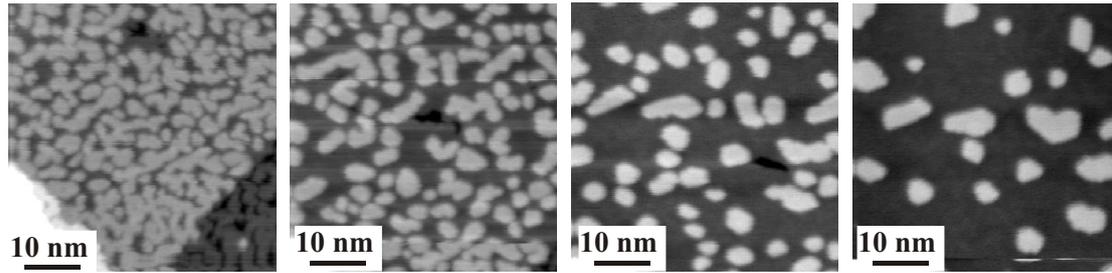


Abb. 5.16: Wachstum von Inseln bei einem Reifungspotential von $400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ mit nicht konstanter Bedeckung $\theta(t = 0 \text{ s}) = 0.5 \rightarrow \theta(t = 248 \text{ s}) = 0.2$. STM-Bilder nach einer Reifungszeit von $t = 0, 1, 18, 248 \text{ s}$.

sind und sie via Ostwald-Reifung wachsen, muss Terrassendiffusion der dominierende Mechanismus sein.

5.6 Inselwachstum bei nicht konstanter Bedeckung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde festgestellt, dass bei sehr fein verästelten Strukturen im Laufe des Reifungsprozesses eine Morphologieänderung hin zu kompakten Strukturen stattfindet und das Wachstum nur für Zeiten $t < 30 \text{ s}$ selbständig verläuft.

In diesem Abschnitt wird ein Experiment vorgestellt, in dem sich die Bedeckung der Strukturen signifikant verringert und damit der Ordnungsparameter θ nicht mehr konstant ist. Die Strukturen wurden durch $5 \times 0.7 \mu\text{s}$ lange, 5.2 V hohe Pulse auf die STM-Spitze hergestellt. Der anschließende Reifungsprozess wurde mit dem STM nach dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Verfahren untersucht. Das Reifungspotential betrug $400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$.

Ausschnitte aus der Wachstumsserie zu unterschiedlichen Zeiten sind in Abb. 5.16 dargestellt. Bereits bei der Betrachtung der Bilder fällt die Verringerung der Bedeckung auf. Auch die Form der Strukturen verändert sich. Schon nach einer kurzen Reifungszeit sind die vernetzten Strukturen komplett verschwunden, und es sind nur noch runde Inselcluster sichtbar. Es findet somit kein selbständliches Wachstum statt.

Warum verringert sich die Bedeckung der Strukturen? Wie im 1. Bild der Serie erkennbar, ist die Terrasse, auf der der Reifungsprozess beobachtet wird, relativ klein. Es besteht somit die Möglichkeit, dass sich die Adatome nicht an benachbarte Inseln anlagern, sondern an die nächsten Terrasse und damit für das betrachtete System verloren sind.

5.6.1 Verhalten der Wachstumsfunktion

Durch die Verringerung der Bedeckung der Strukturen während des Reifungsprozesses unterscheidet sich die Wachstumsfunktion für dieses Experiment (Abb. 5.17) deutlich

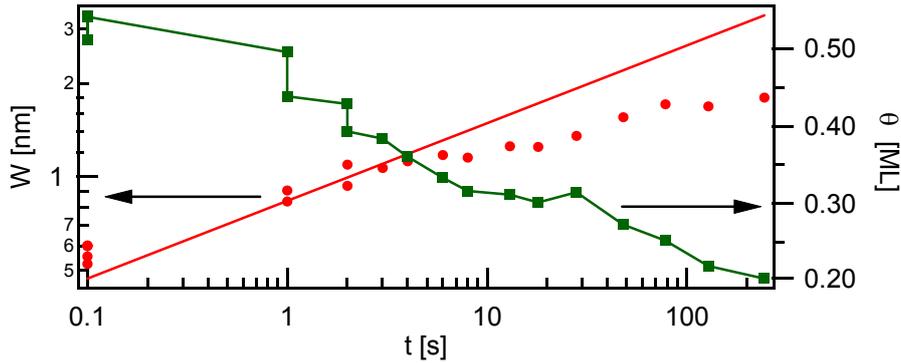


Abb. 5.17: Wachstum von Inseln bei einem Reifungspotential von $400 \text{ mV}_{Ag|AgCl}$ mit nicht konstanter Bedeckung $\theta(t = 0 \text{ s}) = 0.5 \rightarrow \theta(t = 248 \text{ s}) = 0.2$.

von den vorher vorgestellten Reifungsexperimenten. So lassen sich die gemessenen Strukturbreiten nur für sehr kurze Zeiten durch ein Potenzgesetz beschreiben. Danach bricht das Wachstum ab, da Atome aus dem betrachteten System verschwinden und damit alle Inseln gleichmäßig kleiner werden.

5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde das Wachstumsverhalten vernetzter Strukturen bei unterschiedlichen Potentialen und Bedeckungen untersucht. Dabei wurde die Potentialabhängigkeit des Reifungsprozesses und der für die Reifung vorherrschende Massentransportmechanismus besonders untersucht.

Aus der Potentialabhängigkeit des Reifungsprozesses folgt die bereits in der Literatur beschriebene Potentialabhängigkeit der an der Reifung beteiligten Elementarprozesse, Bildung und Diffusion von Adatomen bzw. Fehlstellen und deren Aktivierungsbarrieren. Obwohl die Aktivierungsenergien dieser Elementarprozesse nicht zugänglich waren, konnte die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses vom Potential zu 0.3 eV/V bestimmt werden.

Eine detaillierte Analyse des Wachstumsverhaltens vernetzter Strukturen mit einer Bedeckung von $\theta_{Au} = 0.6$ zeigt, dass die Strukturen im beobachteten Zeitraum selbstähnlich wachsen und damit ein Schluss vom Koeffizienten der Wachstumsfunktion auf den dominanten Transportmechanismus möglich ist. Dieser folgte einem Zeitgesetz proportional t^n ; dabei wurde der Exponent zu $n = \frac{1}{4}$ bestimmt, was auf Kantendiffusion als dominanten Reifungsmechanismus hinweist. Zu demselben Ergebnis führt die Auswertung einzelner Reifungsereignisse in den STM-Bildern als auch der Vergleich mit einer Monte Carlo-Simulation. Allerdings trägt auch Terrassendiffusion besonders nach langen Wachstumszeiten zur Reifung bei. Dies zeigt sich sowohl in der Auflösung isolierter

Adatom-Cluster als auch im Verlauf der gemessenen Halbwertsbreiten. Hier ist für lange Reifungszeiten auch ein Wachstumskoeffizient von $n = \frac{1}{3}$ möglich. Dieser Wert deutet auch darauf hin, dass die Diffusion der Adatome selbst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dem Wachstum via Ostwald-Reifung ist.

Direkte Clusterdiffusion und -vereinigung, wie sie Wen et al. als dominanten Reifungsmechanismus fanden [74], wurde nicht beobachtet.

Für hohe Bedeckungen wurde ein Experiment vorgestellt, in dem sich das Wachstumsverhalten ändert. Zu frühen Zeiten wuchsen die verästelten Strukturen selbstähnlich. Bei einer Reifungszeit von ≈ 30 s brachen die vernetzten Strukturen zu isolierten Clustern auf, die dann ihrerseits via Ostwald-Reifung weiter wuchsen.