

## 7 Zusammenfassung

An dieser Stelle sollen die Ergebnisse der Arbeit mit den in der Einleitung vorgestellten Fragestellungen zur Bildung und zum Verständnis komplizierter Muster verknüpft werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Phasenübergang eines thermodynamisch instabilen Systems via Spinodale Entmischung erfolgt und zu komplizierten, labyrinthischen Mustern führt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Phasenübergang eines Gold-Gittergases auf einer Au(111)-Oberfläche untersucht. Die Aufgabe bestand darin, das Gittergas innerhalb weniger Mikrosekunden herzustellen, um ein homogenes, thermodynamisch instabiles System zu erzeugen.

Die Herstellung des Gold-Gittergases erfolgte durch die schnelle, elektrochemische Auslösung von Goldatomen aus der obersten Monolage einer Au(111)-Elektrode. Die für diese Arbeit wesentliche Idee bestand darin, die Auslösung von Goldatomen durch die Benutzung der Spitze eines Rastertunnelmikroskops als Gegenelektrode zu realisieren. Damit war es möglich, auf Grund der in einem STM gegebenen Nanometer kleinen Abstände zwischen Gold-Elektrode und Tunnelspitze, die Doppelschichten innerhalb von Nanosekunden umzuladen und bis zu 50% der obersten Monolage der Gold-Elektrode während eines  $\approx 1\mu\text{s}$  langen,  $\approx 5\text{V}$  hohen Spannungspulses aufzulösen.

Die resultierenden vernetzten, monoatomar hohen und wenige Nanometer breiten Strukturen konnten *in situ* und im realen Raum mit dem STM beobachtet werden. Eine der wesentlichsten Fragen dieser Arbeit war, ob die gebildeten Gold-Strukturen durch Spinodale Entmischung eines homogenen, thermodynamisch instabilen Gold-Adatomgases erklärbar sind. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die STM-Bilder der Gold-Strukturen quantitativ, mit einer im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Software ausgewertet und die Autokorrelationsfunktion berechnet. Diese Auswertung ergab, dass die Strukturen einen regelmäßigen Abstand zueinander haben.

Dieser regelmäßige Abstand wird von der Cahn-Hilliard-Theorie zur quantitativen Beschreibung von Spinodaler Entmischung vorhergesagt und spiegelt die dominante Wellenlänge wider. Aus der Cahn-Hilliard-Theorie lässt sich im Rahmen der Bragg-Williams-Näherung für ein hexagonales Gitter eine analytische Funktion zur Beschreibung dieser Wellenlänge ableiten. Um diese für eine gegebene Temperatur und Bedeckung zu berechnen sind lediglich thermodynamische Parameter wie Paar-

Wechselwirkungsenergie, Nächster-Nachbar-Atomabstand sowie die Anzahl der nächsten Nachbarn notwendig.

Die für das Gold-Adatomgas berechnete dominante Wellenlänge von  $\lambda_m = 1.5 \text{ nm}$  stimmt im Rahmen der modellbedingten Näherungen sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Neben der für Spinodale Entmischung typischen, labyrinthischen Form der Gold-Strukturen ist dies der zweite Hinweis, dass die Strukturen via Spinodale Entmischung gebildet wurden.

Der Unterschied zwischen den Wellenlängen der Cahn-Hilliard-Theorie und dem Experiment konnte mit im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Monte Carlo-Simulationen eines Gittergases auf einem hexagonalen Gitter erklärt werden. Die Simulation zeigt für sehr kurze Simulationszeiten von nur  $5 \text{ MCS}$  nach dem Sprung in die Mischungslücke bereits eine dominante Wellenlänge von  $1.6 \text{ nm}$  an. Diese Wellenlänge ist nach  $3500 \text{ MCS}$  auf  $4 \text{ nm}$  angewachsen. Die aus der Monte Carlo-Simulation resultierenden Strukturen haben an diesem Punkt die selbe Form und Größe wie die experimentellen Strukturen. Dies ist der dritte Hinweis, dass die hier gezeigten Strukturen tatsächlich durch Spinodale Entmischung gebildet werden können.

Ein weiteres Argument, dass die Gold-Strukturen durch Spinodale Entmischung erklärbar sind, ist die geringe Abhängigkeit der dominanten Wellenlänge von der Bedeckung. Die Menge an ausgelösten Goldatomen wurde durch unterschiedliche Pulslängen und -höhen variiert. Diese geringe Abhängigkeit wird auch von der Cahn-Hilliard-Theorie vorhergesagt und konnte ebenfalls mit den Monte Carlo-Simulationen reproduziert werden.

Wie aus der Argumentation erkennbar wird, kann eine endgültige Antwort auf die Frage, ob die Gold-Strukturen durch die Spinodale Entmischung eines thermodynamisch instabilen Gold-Gittergases entstanden sind oder nicht, im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden, da die Beobachtung des Phasenübergangs selbst nicht möglich war. Es wurden jedoch durch die Übereinstimmung von Experiment, Cahn-Hilliard-Theorie und Monte Carlo-Simulation Argumente gefunden, die sehr dafür sprechen, dass die hier gezeigten Strukturen aus einem Phasenübergang via Spinodale Entmischung resultieren. Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten der komplizierten, vernetzten Gold-Strukturen mit der Zeit. Es ist zu erwarten, dass diese Strukturen ihre große Kantenenergie durch einen Reifungsprozess minimieren. In einem ersten Experiment wurde festgestellt, dass die Reifungsgeschwindigkeit stark vom elektrischen Potential der Gold-Elektrode abhängig ist. Die Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergie des Reifungsprozesses konnte durch Reifungsexperimente bei 4 unterschiedlichen Potentialen zu  $\beta = 0.3 \frac{\text{eV}}{\text{V}}$  bestimmt werden. Das heißt, die Aktivierungsbarriere wird mit zunehmendem Potential kleiner, womit der Reifungsprozess mit zunehmendem Potential schneller abläuft. Dieser Befund war von großer Wichtigkeit für die Arbeit, da

damit die Stabilität der durch den Phasenübergang hergestellten Gold-Strukturen durch das Potential sehr gut kontrollierbar ist. Das ermöglichte eine detaillierte, statistische Auswertung der Strukturen.

In einem zweiten Experiment wurde das Reifungsverhalten vernetzter Gold-Strukturen bei einem Potential von  $\phi = 400 mV_{Ag|AgCl}$  untersucht und in Übereinstimmung mit der MC-Simulation gefunden, dass die vernetzten Strukturen im beobachteten Zeitraum selbstähnlich wachsen. Unter dieser Voraussetzung konnte aus dem Exponenten  $n$  der Wachstumsfunktion  $W(t) \sim t^n$ , die den Verlauf der Halbwertsbreiten der Strukturen mit der Zeit beschreibt, eine Aussage über den vorherrschenden Massentransportmechanismus getroffen werden. Für kurze Reifungszeiten betrug dieser Exponent  $n = \frac{1}{4}$ , womit die Diffusion von Adatomen entlang der Stufenkante der dominante Massentransportmechanismus ist. Dieser Befund wurde durch die detaillierte Analyse einzelner Reifungsereignisse, wie zum Beispiel das Abrunden von Kanten oder das Ausfüllen von Buchten, sowie durch den Vergleich mit der MC-Simulation bestätigt. Für lange Reifungszeiten konnte der Verlauf der Halbwertsbreiten mit der Zeit durch eine Wachstumsfunktion mit einem Exponenten von  $n = \frac{1}{3}$  beschrieben werden, was auf Terrassendiffusion als dominanten Transportmechanismus hindeutet. Aus dem Exponenten kann ebenfalls entnommen werden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Adatome über die Terrasse die Reifungsgeschwindigkeit bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Goldatome auf einer Gold(111)-Oberfläche ein sehr gut geeignetes Modellsystem zur Untersuchung von Phasenübergängen und nachfolgenden Reifungsprozessen darstellen. Durch den direkten Vergleich von Cahn-Hilliard-Theorie und Monte Carlo-Simulation mit den experimentellen Ergebnissen konnten die Möglichkeiten und Grenzen von Simulation und Theorie bei der Interpretation dieser Ergebnisse herausgearbeitet werden.

### **Ausblick**

- Durch den Einsatz eines experimentellen Systems mit langsamer Oberflächendiffusion und der Möglichkeit, die gesamte Breite des Phasendiagramms abzudecken, könnten der Reifungsprozess während des Sprunges in die Mischungslücke effektiv verhindert und Experimente bei Bedeckungen von  $\theta < 0.5$  zuverlässig durchgeführt werden.
- Der Reifungsprozess verdient noch intensivere Aufmerksamkeit. Nur durch genauere Messungen kann der Reifungsmechanismus über einen langen Zeitraum sicher bestimmt werden.
- Temperaturabhängige Messungen würden Auskunft über die absoluten Aktivie-

rungsenergien und Vorfaktoren des Reifungsprozesses liefern.

- Die Durchführung kinetischer MC-Simulationen unter Kenntnis aller Aktivierungsenergien sollte die quantitative Vergleichbarkeit von Experiment und Simulation verbessern.