

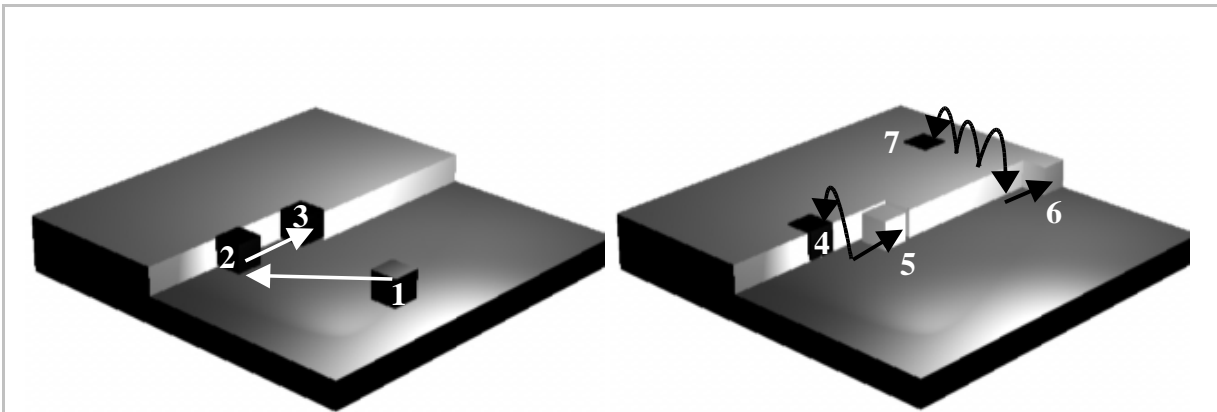
IV Diffusion und Wachstum auf Übergangsmetalloberflächen

IV.1 Diffusionskinetik

Die Atome auf einer metallischen Einkristalloberfläche gehen ab einer bestimmten Temperatur von ihren Nullpunktschwingungen zur Diffusion über. Die Diffusion wird in dieser Arbeit genutzt, um die in Zeichnung 2, Seite 2 aufgeführten Adsorptionsplätze temperaturabhängig zu präparieren.

Das Diffusionsverhalten adsorbierter Fremdatome auf einer Einkristalloberfläche ist stark von der Art der Bindung zwischen Adsorbat und Unterlage abhängig. Je stärker die Bindung, desto größer ist die für die Migration (Diffusion) aufzuwendende Energie.

Stark gebundene (chemisorbierte) Halogene wie *Br* zeigen kaum Diffusion. H. Granzer [Gra96] stellte fest, daß *Br* bis zu einer Temperatur von 700 K auf dem *Pd*- bzw. *Ni*-Oberflächenplatz verweilt, auf dem er ursprünglich adsorbierte. Die Elemente *In* und *Cd* dagegen sind schwächer an die Oberfläche gebunden. Bereits bei einer Temperatur von 80 K diffundieren sie z.B. auf der *Pd(111)*-Oberfläche [Hun89]. Eine allgemeine Darstellung der Diffusionskinetik auf Oberflächen findet sich in Zeichnung 18.



Zeichnung 18: Schematische Darstellung der Diffusionskinetik eines Fremdatoms auf der Oberfläche.

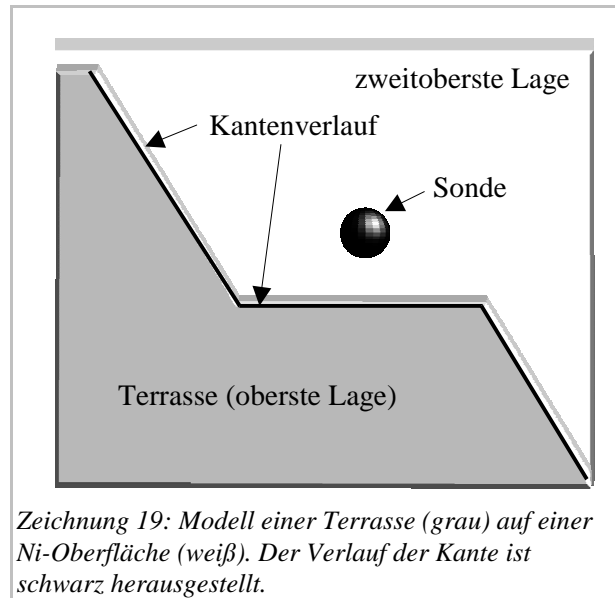
Links: Freie Diffusion. Sie erfolgt durch Migration der Fremdatome (schwarz) auf Terrassen bzw. entlang der Kanten.

Rechts: substitutionelle oder Austauschdiffusion. Sie erfolgt durch Austausch (Substitution) eines Substratatoms durch ein direkt benachbartes Fremdatom. Dieser Prozeß wird fortgesetzt, bis Fremdatom und Substratatom eine stabile Position erreicht haben.

IV.2 Mögliche Adsorptionsplätze von Cd und In auf Ni-Oberflächen

Die Identifizierung der Adsorptionsplätze von *In* bzw. *Cd* auf *Ni*-Oberflächen stellen ein zentrales Anliegen dieser Arbeit dar. Zeichnung 19 zeigt schematisch einen Teil der *Ni*-Oberfläche. Die Oberfläche ist nicht ideal glatt, sondern weist Terrassen auf, die durch ihre Kanten begrenzt sind.

Für eine *fcc*²⁰-Einkristalloberfläche ergeben sich aus rein geometrischen Überlegungen heraus verschiedene Adsorptionsplätze für die Sondenatome. Sie sind in Zeichnung 20 und Zeichnung 21 exemplarisch für die in *(111)*-Richtung orientierte *Ni*-Oberfläche dargestellt. Im folgenden wird für diese Adsorptionsplätze die in dieser Arbeit gültige Nomenklatur eingeführt.

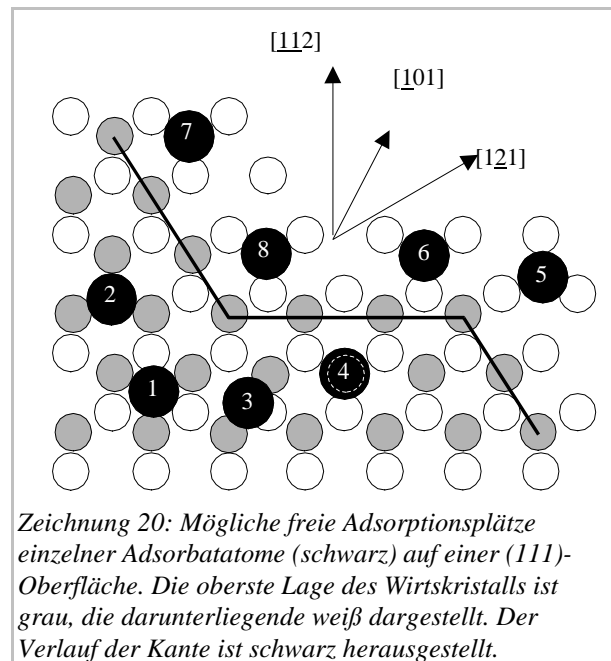


Zeichnung 19: Modell einer Terrasse (grau) auf einer *Ni*-Oberfläche (weiß). Der Verlauf der Kante ist schwarz herausgestellt.

2.1 freie Adsorptionsplätze (Zeichnung 20):

Man unterscheidet zwischen freien Terrassen-, Kanten- und Eckenplätzen.

- Auf freien Terrassenplätzen können Atome auf *fcc*-Muldenplätzen (Atom 1), *hcp*²¹-Muldenplätzen (Atom 2), Brückenplätzen (Atom 3) und On-Top-Plätzen (Atom 4) adsorbieren. Der Muldenplatz auf der *Ni(111)*-Oberfläche besitzt 3 nächste Nachbarn, auf der *Ni(001)*-Oberfläche 4 nächste Nachbarn.
- Freie äußere Eckenplätze (Atom 5) besitzen 4 nächste Nachbarn.
- Freie Kantenplätze besitzen auf *Ni(111)*- und *Ni(001)*-Oberflächen 5 nächste Nachbarn. Auf der *(111)*-Oberfläche kann man zwischen dem *fcc*- (Atom 6) und *hcp*-Platz (Atom 7) unterscheiden.
- Freie innere Eckenplätze²² besitzen auf *Ni(111)*-Oberflächen 6 nächste Nachbarn (Atom 8), ebenso auf *Ni(001)*-Oberflächen.



Zeichnung 20: Mögliche freie Adsorptionsplätze einzelner Adsorbatatome (schwarz) auf einer *(111)*-Oberfläche. Die oberste Lage des Wirtskristalls ist grau, die darunterliegende weiß dargestellt. Der Verlauf der Kante ist schwarz herausgestellt.

20 face centered cubic

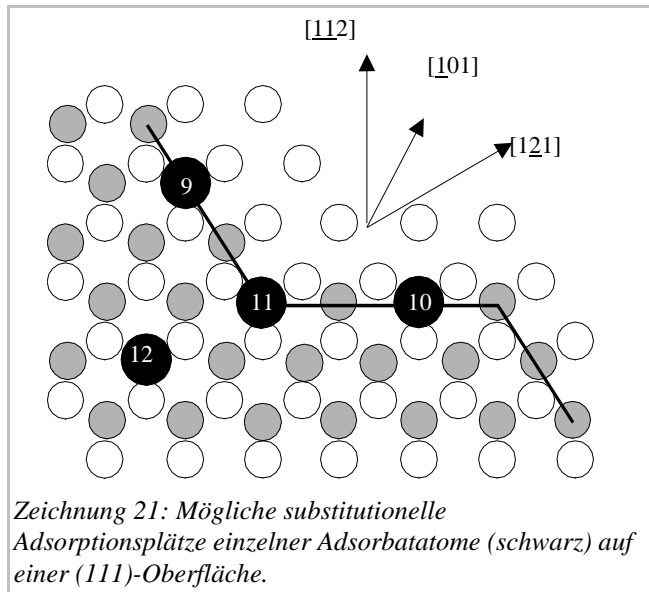
21 hexagonal close packed

22 im weiteren nur als freie Eckenplätze bezeichnet

2.2 substitutionelle Adsorptionsplätze (Zeichnung 21):

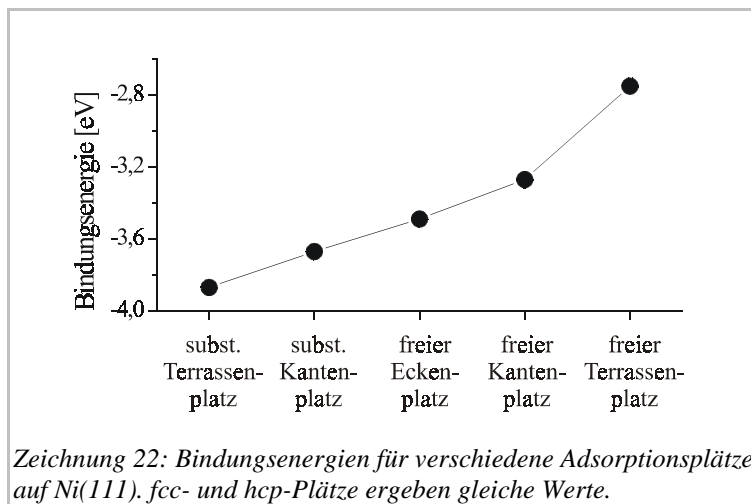
Man unterscheidet zwischen substitutionellen Kanten-, Ecken- und Terrassenplätzen.

- Der substitutionelle Kantenplatz hat auf $Ni(001)$ - und $Ni(111)$ -Oberflächen 7 nächste Nachbarn. Auf (111) -Oberflächen treten sie wieder in hcp - (Atom 9) und fcc -Form (Atom 10) auf.
- Der substitutionelle Eckenplatz (Atom 11) besitzt 8 nächste Nachbarn.
- Der substitutionelle Terrassenplatz besitzt auf $Ni(111)$ -Oberflächen 9 nächste Nachbarn (Atom 12) und auf $Ni(001)$ -Oberflächen 8 nächste Nachbarn.

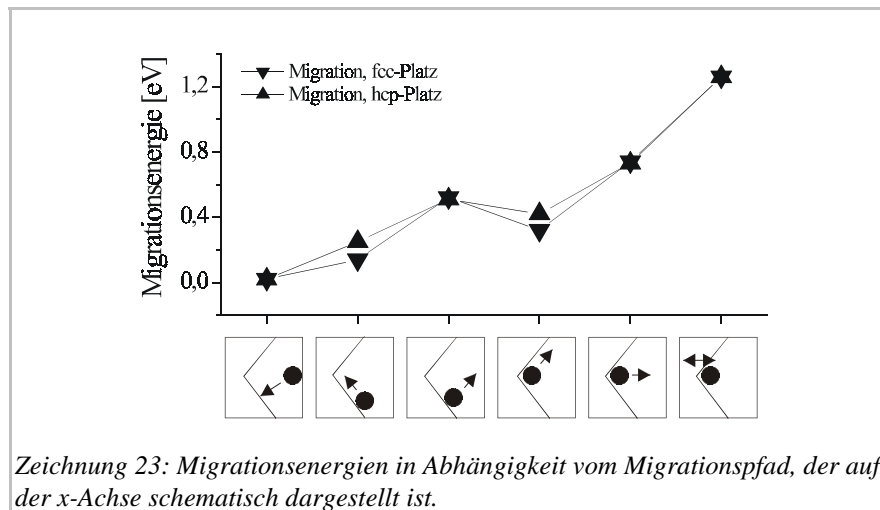


IV.3 Beispiel: In auf Cu(111)

In einer theoretischen Arbeit von Clinton DeW. van Sicien [CIS95] wurde In auf $Cu(111)$ -Oberflächen betrachtet. Die geometrischen und elektronischen Verhältnisse auf Ni - und Cu -Oberflächen sind hinsichtlich ihres Bindungsverhaltens gegenüber Fremdatomen ähnlich, weswegen die hier getroffenen Aussagen qualitativ auch auf Ni -Oberflächen angewendet werden können. In der folgenden Zeichnung 22 sind die Bindungsenergien des In auf verschiedenen $Cu(111)$ -Adsorptionsplätzen in eV pro Atom dargestellt. Die Kanten verlaufen entlang der $[110]$ -äquivalenten Richtungen. Im Volumen beträgt die Bindungsenergie zwischen den Cu -Atomen $-3,54 eV/Atom$.



Der Mechanismus zur Entstehung der verschiedenen Plätze durch Diffusion wurde ebenfalls untersucht. Die folgende Zeichnung 23 zeigt die Migrationsenergien in $eV/Atom$ für verschiedene Diffusionspfade. Die Migrationsenergie ist der energetische Sattelpunkt zwischen zwei stabilen Adsorptionsplätzen (Energiminima) vermindert um die Gleichgewichtsenergie des Ausgangspunktes.



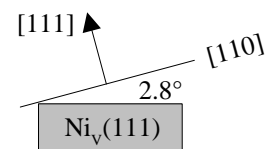
Bei temperaturgetriebener Diffusion sind die angegebenen Migrationsenergien direkt proportional zur Anlaßtemperatur. Da substitutionelle Sondenplätze höhere Migrationsenergien besitzen als freie Sondenplätze, treten sie erst bei höheren Temperaturen auf. Experimentell wurde die Diffusion von *In* auf *Cu*-Einkristalloberflächen durch T. Klas et al. [KlF88] und in jüngerer Zeit durch M. F. Rosu et al. [Ros01] von der Universität Groningen untersucht. Die Bindung von *In* auf *Cu*-Oberflächen ist durch das Streben des Adatoms nach einer **maximalen Zahl nächster Nachbarn**, also nach dem höchstkoordinierten Muldenplatz gekennzeichnet. Bei der Auswertung der Messungen auf *Ni* und *Pd* wird dieser Fakt eine große Rolle spielen.

Während den Oberflächenatome bei der temperaturgetriebenen Diffusion permanent Migrationsenergie zur Verfügung steht, erhält das ^{111}In Sondenatom beim Zerfall zum ^{111}Cd einen einmaligen Rückstoß, der durch den *Q*-Wert [Led78] des Elektroneneinfangs determiniert ist. Die Rückstoßenergie ergibt sich aus:

$E_r = Q^2 / 2m_{\text{in}} c^2$ und beträgt 3.6 eV [ScW97]. Dieser Wert liegt im Bereich der Bindungsenergien auf den verschiedenen Adsorptionsplätzen (Zeichnung 19, Seite 22). Die temperaturgetriebene ist demnach dominant gegenüber der zerfallsinduzierten Diffusion.

Ausblick

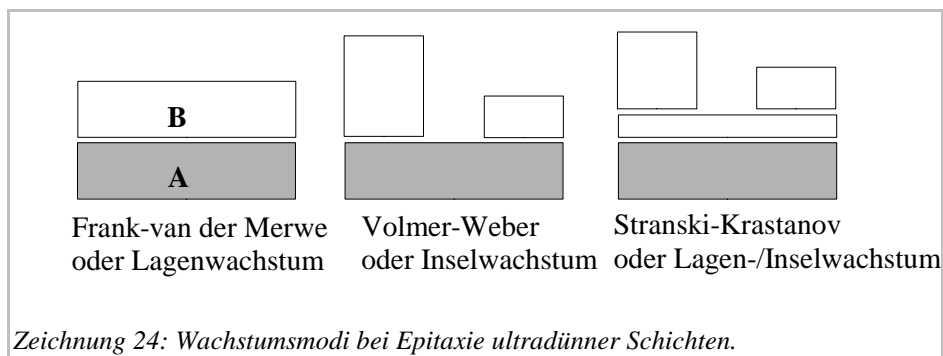
Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein *Ni*(111)-Kristall und ein vizinaler *Ni*-Kristall verwendet. Der vizinale Kristall besaß eine von der (111)- um 2.8° in [110]-Richtung abweichende Orientierung und wird im weiteren mit $\text{Ni}_v(111)$ bezeichnet (Zeichnung rechts).



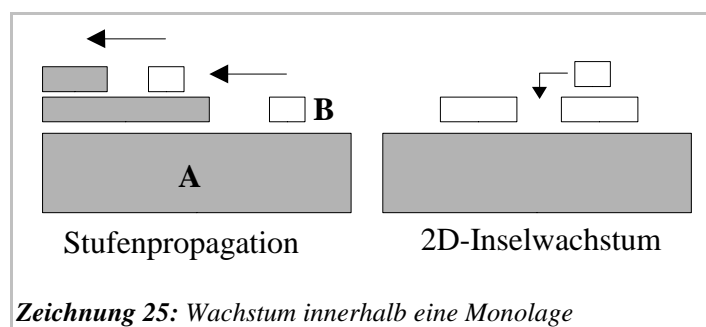
- **Der Schnittwinkel** wurde so gewählt, daß eine Stufenbreite von 20 Atomen entstand. Eine größere Stufenbreite war nicht wählbar, da die durch Ätz- und Temperzyklen präparierten Terrassen nicht wesentlich größer waren (siehe Seite 28). Eine kleinere Stufenbreite war nicht wählbar, da bei späteren *Pd*-Bedampfungsexperimenten auf jeden Fall große *Pd*-Cluster auf dem Kristall erzeugt werden sollten.
- **Die Schnittrichtung** wurde so gewählt, daß viele mögliche freie Adsorptionsplätze mit 6 nächsten Nachbarn entstanden. Da die [112]- und äquivalente Richtungen die energetisch günstigste Schnittrichtung ist, weist der $\text{Ni}_v(111)$ -Kristall aber eine hohe Anzahl von Ecken und damit auch Kantenplätzen mit 5 nächsten Nachbarn auf.

IV.4 Wachstumsmodi

In dieser Arbeit wurde die *Ni*-Oberfläche nicht nur mit einzelnen *Cd*-Sondenatomen bedeckt, sondern auch mit ultradünnen *Pd*-Schichten. Dies erfolgte durch *MBE* (Abschnitt A.V.2.4, Seite 30). Bedeckt man die Oberfläche mit einer größeren Anzahl von Atomen, so kann es zur Herausbildung einer periodischen Anordnung hinsichtlich der Unterlagenatome (Überstruktur) kommen. Solche Überstrukturen können bei Chemisorption z.B. von Halogenen und Chalkogenen, Physisorption z.B. von Edelgasen oder epitaktischem Wachstum ultradünner metallischer Filme auf Oberflächen auftreten. Neben der Überstruktur ist für die *PAC*-Messung die Kenntnis des Wachstumsmodus ultradünner Filme von besonderer Bedeutung. Man unterscheidet folgende drei Modi (Zeichnung 24):



Lagenwachstum tritt fast nur bei Homoepitaxie (Wachstum des Films auf einer einkristallinen Oberfläche des gleichen Materials) auf. Ansonsten ist der Wachstumsmodus stark vom Unterschied in den Bindungslängen zwischen Unterlagenmaterial und aufgedampften Material und den damit auftretenden Verspannungen abhängig. *Ni* z.B. besitzt im Volumen einen nächsten Nachbarabstand von 2.49 \AA , *Pd* dagegen von 2.75 \AA .



Beim Wachstum innerhalb einer Lage unterscheidet man die Stufenpropagation und das 2D-Inselwachstum (Zeichnung 25). Stufenpropagation bedeutet, daß ein auf die Oberfläche treffendes Adatom die nächste Stufe erreicht, bevor es mit weiteren adsorbierenden Atomen immobile Cluster bilden kann. Sie tritt bei hohen Aufdampfptemperaturen, geringen Aufdampfpraten und Verwendung vizinaler Kristalle mit hoher Stufendichte auf. Zu 2D-Inselwachstum dagegen kommt es bei schnellen Aufdampfpraten, tiefen Aufdampfptemperaturen sowie einer geringeren Stufendichte.