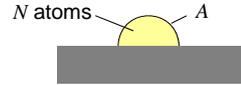


Keimbildung nahe dem Gleichgewicht

Bildung eines (3d) Clusters auf der Oberfläche:



Cluster Oberfläche: $A = a \cdot N^{2/3}$

(z.B. halbkugelförmiger Cluster: $N = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 n_{Me}$; $a = (2\pi)^{1/3} \cdot (3/n_{Me})^{2/3}$)

Freie Energie des Clusters enthält Oberflächenenergie γA :

$$\Delta G(N) = N(\tilde{\mu}_\infty - \tilde{\mu}_s) + \gamma a N^{2/3}$$

$\tilde{\mu}_s$ \equiv elektrochemisches Potential von Me^{z+} Ion in Lösung

$\tilde{\mu}_\infty$ \equiv elektrochem. Potential von Me Atom in Kristallinnerem

Gleichgew. potential: $\tilde{\mu}_\infty = \tilde{\mu}_s$

Überspannung: $\tilde{\mu}_\infty - \tilde{\mu}_s = ze_0 \eta$

Keimbildung nahe dem Gleichgewicht

Bildung eines (3d) Clusters auf der Oberfläche:

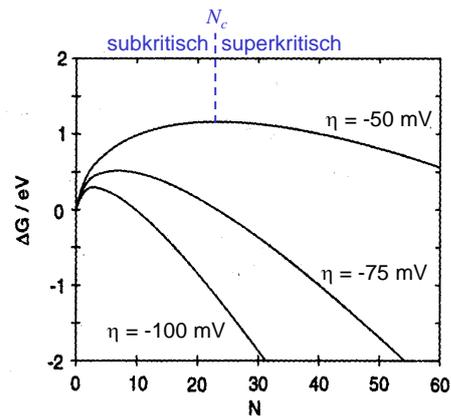
$$\rightarrow \Delta G(N) = Nze_0\eta + \gamma a N^{2/3}$$

Maximum bei $N_c = -\left(\frac{2\gamma a}{3ze_0\eta}\right)^{1/3}$

\rightarrow kritische freie Energie (Aktivierungsenergie) für Keimbildung:

$$\Delta G_c = \frac{4\gamma^3 a^3}{27z^2 e_0^2 \eta^2} \propto \eta^{-2}$$

2D Cluster: $\Delta G_c \propto \eta^{-1}$



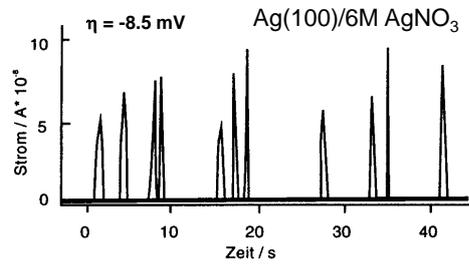
Keimbildung nahe dem Gleichgewicht

Experimenteller Nachweis

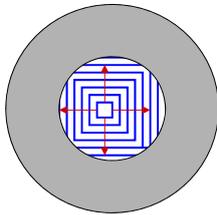
Elektrochemische Ag Abscheidung

Keimbildung auf defektfreier Oberfläche (Kapillarmethode):

- stochastisches Verhalten
- quantitative Übereinstimmung:
 $\ln k_{nuc} \propto \Delta G_c \propto \eta^{-1}$
- Form der Strompulse abhängig von Position des Clusters



R. Kaishev, E.B. Budewski, Contemp. Phys. 8 (1967) 489



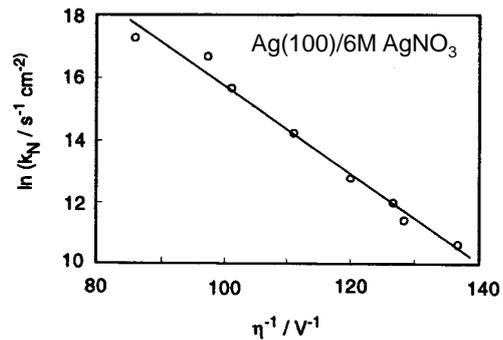
Keimbildung nahe dem Gleichgewicht

Experimenteller Nachweis

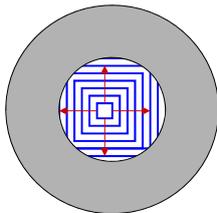
Elektrochemische Ag Abscheidung

Keimbildung auf defektfreier Oberfläche (Kapillarmethode):

- stochastisches Verhalten
- quantitative Übereinstimmung:
 $\ln k_{nuc} \propto \Delta G_c \propto \eta^{-1}$
- Form der Strompulse abhängig von Position des Clusters



R. Kaishev, E.B. Budewski, Contemp. Phys. 8 (1967) 489

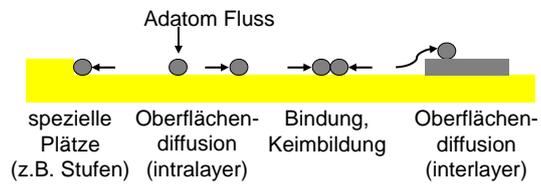


Keimbildung fern vom Gleichgewicht

Kinetische Theorie:

Betrachte Raten der elementaren Prozesse:

- Adatom Abscheidung/Auflösung
- Oberflächendiffusion
- Clusterbildung
- Clusterzerfall



→ zeitliche Änderung der Anzahl (metastabiler) Cluster aus i Atomen:

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{formation,i} n_{i-1} - k_{decay,i} n_i$$

$i > i_{crit}$: Clusterwachstum > Clusterzerfall

Lösung des Systems aus $i_{crit}+1$ Gleichungen

→ Oberflächenkonzentration superkritischer (d.h. stabiler) Cluster hängt ab von:

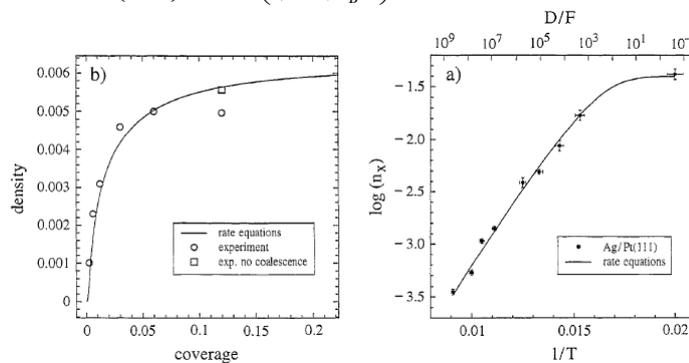
- Adatom Fluss
- Oberflächendiffusion

Keimbildung

Mikroskopischer Verlauf der Keimbildung (für $i = 1$)

- bis ca. $\theta < 0.1$ ML Zunahme der Inseldichte bis auf Sättigungswert, ab dann Einfangen aller Adatome durch existierende Inseln
- Sättigungs-Inseldichte abhängig von Oberflächendiffusion (D_{ad}), Fluss s , Bindungsenergie E_i des kritischen Clusters und Temperatur T :

$$n_x \propto \left(\frac{D_{ad}}{s}\right)^{-\chi} \cdot \exp\left(\frac{E_i}{(i+2)k_B T}\right) \quad \text{mit Skalensexponent } \chi = \frac{i}{i+2}$$



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

2D Wachstum

Keimbildung und Wachstum von (2d) Clustern an "aktiven Plätzen"

Zahl superkritischer Keime:

$$M(t) = M_0 \cdot [1 - \exp(-k_n t)]$$

$M_0 \equiv$ Zahl aktiver Plätze

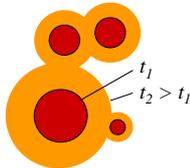
$k_n \equiv$ Keimbildungsrate

Grenzfälle:

- „spontane“ Keimbildung: $k_n \cdot t \gg 1 \rightarrow M(t) \approx M_0$
- „progressive“ Keimbildung: $k_n \cdot t \ll 1 \rightarrow M(t) \approx k_n \cdot M_0 \cdot t$

Einfaches Modell für Wachstumsrate $v_{2D}(t)$:

- kreisförmige Cluster
- Wachstum nur an Clusterrand mit Wachstumsrate k_{2D}



2D Wachstum

Keimbildung und Wachstum von (2d) Clustern an "aktiven Plätzen"

„spontane“ Keimbildung:

$$v_{2D}(t) = \frac{2\pi M_0 k_{2D}^2}{\rho} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\pi M_0 k_{2D}^2}{\rho^2} t^2\right)$$

$$\frac{v_{2D}(t)}{v_{\max}(t)} = \frac{t}{t_{\max}} \cdot \exp\left(-\frac{t^2 - t_{\max}^2}{2t_{\max}^2}\right)$$

„progressive“ Keimbildung:

$$v_{2D}(t) = k_n M_0 \frac{k_{2D}^2}{\rho} \cdot t^2 \cdot \exp\left(-\frac{k_n M_0 \pi k_{2D}^2}{3\rho^2} t^3\right)$$

$$\frac{v_{2D}(t)}{v_{\max}(t)} = \frac{t^2}{t_{\max}^2} \cdot \exp\left(-2\frac{t^3 - t_{\max}^3}{3t_{\max}^3}\right)$$

