

# Keimbildung und Wachstum kritischer Keim, mikroskopische kinetische Theorie

Klaus Seiffert

08.01.2009

- **Einleitung**
- Experimentelle Untersuchungen
- Keim und Inselbildung
- Wachstumstheorie
- Aussagen anhand eines Beispiels
- Weiteres Wachstum und alternative Beschreibung
- Einschränkungen der Theorie
- Zusammenfassung

# Bedeutung von Keimbildung und Wachstum

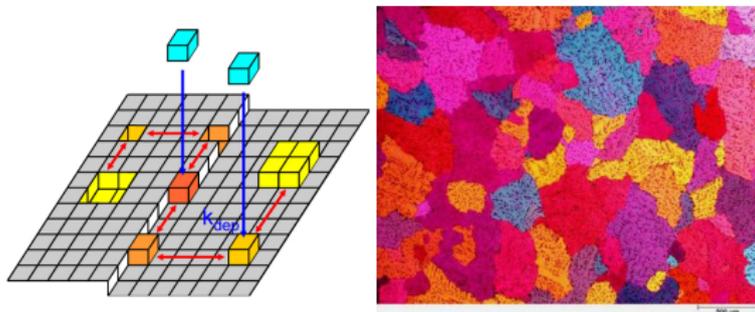


Abbildung: Atomares Wachstum und Korngrenzen [1], [2]

- Makrostruktur durch Mikrostruktur gegeben
- Wachstum durch Umgebungsparameter beeinflussbar

- Einleitung
- **Experimentelle Untersuchungen**
- Keim und Inselbildung
- Wachstumstheorie
- Aussagen anhand eines Beispiels
- Weiteres Wachstum und alternative Beschreibung
- Einschränkungen der Theorie
- Zusammenfassung

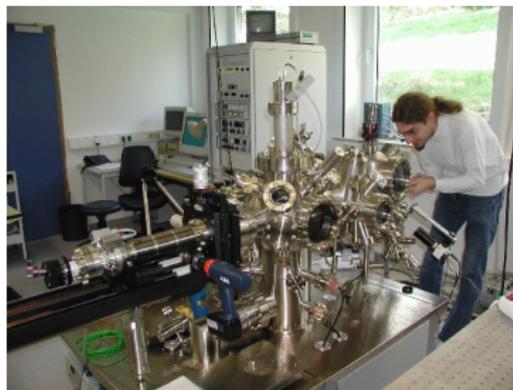
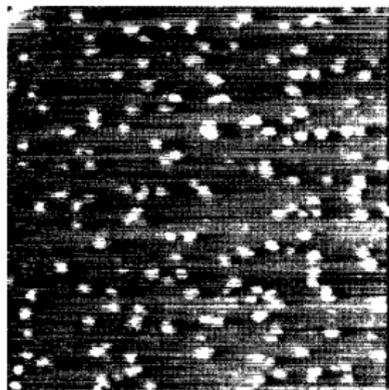


Abbildung: STM-Aufnahme Silber auf Platin(1 1 1)Oberfläche [4], [5]

- Scannen der Oberfläche durch Rastertunnelmikroskopie
- Atomare Auflösung
- Fluss und Temperatur als Parameter
- Probleme: Unterbrechungen, Reifung

- Einleitung
- Experimentelle Untersuchungen
- **Keim und Inselbildung**
- Wachstumstheorie
- Aussagen anhand eines Beispiels
- Weiteres Wachstum und alternative Beschreibung
- Einschränkungen der Theorie
- Zusammenfassung

# Atome auf der Oberfläche

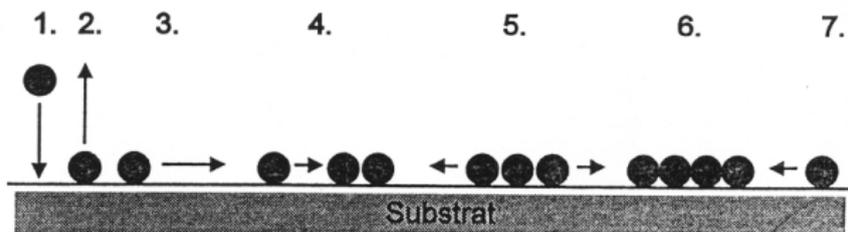


Abbildung: [3]

1. Aufdampfen
- (2. Abdampfen)
3. Diffusion
4. Keimbildung
5. Auflösung von Keimen
6. Bildung stabiler Inseln
7. Anlagerung an stabile Inseln

# Keim und Inselbildung

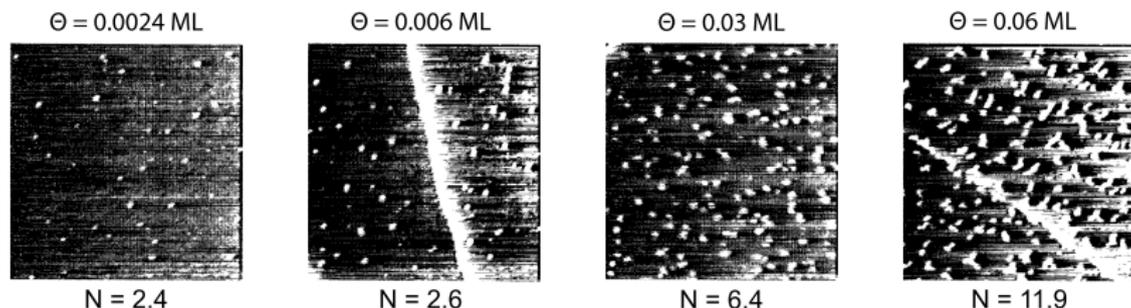


Abbildung: STM-Aufnahmen Silber auf Platin(1 1 1)Oberfläche [4]

- auftreten einzelner Atome, Dichte  $N_1$
- Random-Walk-Prozess
- Treffen von Atomen: Keimbildung
- Anlagerung weiterer Atome
- Inselbildung
- Inseln bedecken Fläche  $\Theta$

# Inselbildung in Abhängigkeit von der Zeit

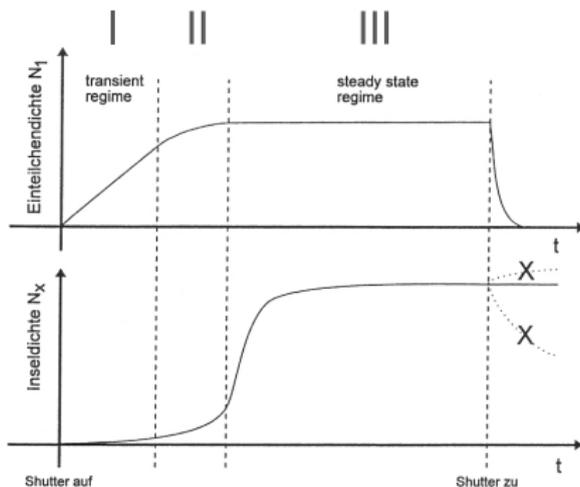


Abbildung: [3]

- I transient regime
  - auftreten einzelner Atome, Dichte  $N_1$
  - linearer Anstieg der Einzelteilchendichte
- II Keim- und Inselbildung
- III steady state regime
  - Einzelteilchendichte konstant
  - Sättigungsinseldichte



- Keim Zusammenschluss mehrerer Atome
- Keim kann wieder zerfallen
- Inseln sind stabil
- Abgrenzung zur Insel durch ein weiteres Atom

- Einleitung
- Experimentelle Untersuchungen
- Keim und Inselbildung
- **Wachstumstheorie**
- Aussagen anhand eines Beispiels
- Weiteres Wachstum und alternative Beschreibung
- Einschränkungen der Theorie
- Zusammenfassung

## Randbedingungen der Theorie

- Wachstum einer Atomlage
- perfekte Oberfläche
- nur einzelne Atome mobil
- keine Abdampfung
- keine Reifungsprozesse

Theorie der Skalengleichungen liefert die Sättigungsinseldichte  $N_{Sätt}$  in Abhängigkeit von

- der Bedeckung  $\Theta$
- dem Fluss  $R$
- der Temperatur  $T$

Anlagerung an Keime:

- Atom diffundiert über die Oberfläche

$$\text{Diffusionskoeffizient } D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$$

- statistisch befinden sich dort  $N_j$  Inseln aus  $j$  Atomen  
→ Walker sieht  $D \cdot N_j$  Inseln pro Sekunde
- Inseln haben endliche Ausdehnung: Korrekturterm  $\sigma_j$   
→ Lebenszeit eines Walkers:  $\tau = \frac{1}{\sigma_j D N_j}$   
→ Einzelteilchendichte nimmt ab mit der Rate:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{N_1}{\tau} = N_1 \sigma_j D N_j$$

Abspaltung von Keimen:

- Wahrscheinlichkeit zur Abspaltung eines Atoms  $\gamma_j$

# Ratengleichungen



Ratengleichungen:

- Beschreibung des Entstehens und Vergehens von Keimen

Einzelteilchendichte:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \underbrace{R}_{\text{Fluss}} - \underbrace{\sigma_1 DN_1^2}_{\text{Keimbildung}} - \underbrace{N_1 \sum_{j \geq 1} \sigma_j DN_j}_{\text{Aggregation}} + \underbrace{\gamma_2 N_2}_{\text{Auflösung}} + \underbrace{\sum_{j \geq 2} \gamma_j N_j}_{\text{Abspaltung}}$$

Keimdichte:

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = \underbrace{N_1 \sigma_{j-1} DN_{j-1}}_{\text{Wachstum}} - \underbrace{N_1 \sigma_j DN_j}_{\text{Vergrößerung}} - \underbrace{\gamma_j N_j}_{\text{Abspaltung}} + \underbrace{\gamma_{j+1} N_{j+1}}_{\text{Auflösung}}$$

# Skalengleichung

- Ratengleichungen erlauben keine einfachen Aussagen  
→ selbstkonsistente Lösung nötig
- weitere Annahmen nötig:
  - Betrachtung des Systems im 'steady state regime'
  - Idee des kritischen Keimes
  - lokales Gleichgewicht der Inselgrößen zueinander

Verwenden der Waltongleichung:

- Dichte der sich bildenden Cluster

$$N_i \propto N_1^i \cdot \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)$$

→ Skalengleichung:

$$N_{\text{Sätt}} \propto \left(\frac{D}{R}\right)^{-\chi} \cdot \exp\left(\frac{E_i}{(i+2)kT}\right) \text{ mit Skalensexponent } \chi = \frac{i}{i+2}$$

$$N_{\text{Sätt}} \propto R^\chi \cdot \exp\left(\frac{E_i + iE_d}{(i+2)kT}\right) \text{ mit } D \propto \left(\exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)\right)^{-\chi}$$

- Einleitung
- Experimentelle Untersuchungen
- Keim und Inselbildung
- Wachstumstheorie
- **Aussagen anhand eines Beispiels**
- Einschränkungen der Theorie
- Zusammenfassung

# Aussage der Skalengleichungen

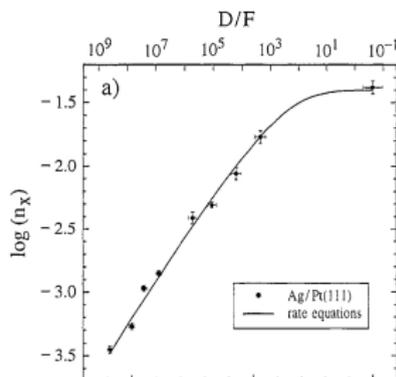


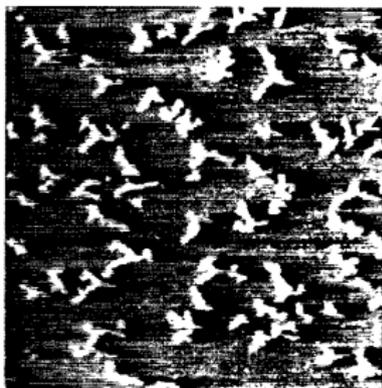
Abbildung: Ag/Pt(1 1 1) experimentell und berechnet,  $\Theta = 0.12$  [4]

- skalierendes Verhalten von  $N_{Sätt}$  mit R und T
- Arrheniusverhalten: lineare Bereiche

## Silber auf Platin (1 1 1) Oberfläche

- gut beobachtbar
- 75K - 110K
- Mobile Phase besteht aus einzelnen Atome
- oberhalb von 110K Oswaldreifung
- Übereinstimmung von Theorie und Experiment

- Einleitung
- Experimentelle Untersuchungen
- Keim und Inselbildung
- Wachstumstheorie
- Aussagen anhand eines Beispiels
- **Weiteres Wachstum und alternative Beschreibung**
- Einschränkungen der Theorie
- Zusammenfassung



T = 95 K



T = 110 K

Abbildung: Ag/Pt (1 1 1),  $\Theta = 0.12$ , 95 K und 110 K [4]

Weiteres Wachstum:

- nach Ausbildung der einzelnen Inseln
- weitere Atome treffen vorhandene Inseln
- weiteres Wachstum der Inseln
- Zusammenwachsen (hier: Ausbilden von Y-Strukturen)

# Kinetische Monte-Carlo Simulationen

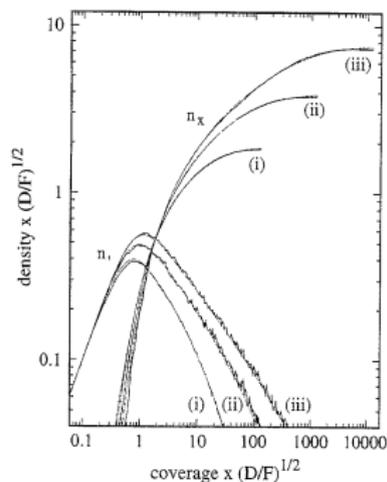
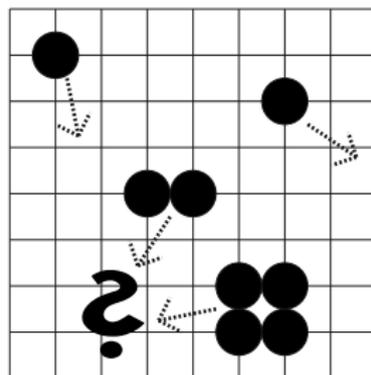


Abbildung: Ratengleichungen und KMC Simulation, (i)  $D/F = 10^5$ , (ii)  $D/F = 10^7$ , (iii)  $D/F = 10^9$  [4]

- Computersimulation
- diskrete Berechnung für jedes Atom, keine Mittelung
- nur nähere Umgebung eines Atoms berücksichtigt
- Überprüfung mit Experiment: sehr gute Ergebnisse
- 'in-situ' Betrachtung möglich
- experimentell schwierige Bedingungen simulierbar

- Einleitung
- Experimentelle Untersuchungen
- Keim und Inselbildung
- Wachstumstheorie
- Aussagen anhand eines Beispiels
- **Einschränkungen der Theorie**
- Zusammenfassung

# Probleme: Beweglichkeit der Dimere



- Beweglichkeit von Keimen verletzt Annahme der Theorie
- Diffusion: Diffusionsenergie sehr viel kleiner Dissoziationsenergie
- Dimerdiffusionsenergie muss etwa gleich der für Monomere sein
- Dimerdiffusion spielt normalerweise keine Effekte, bevor Dimerdissoziation auftritt

# Probleme: Oswaldreifung

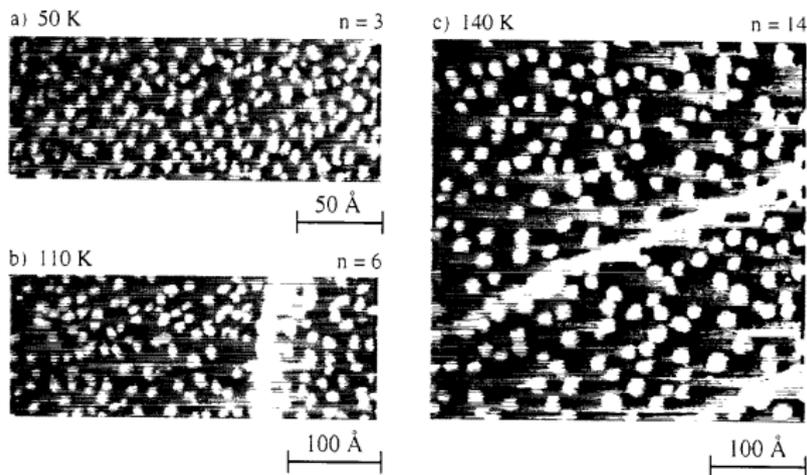


Abbildung: Ag/Pt (1 1 1) [4]

- Änderung des Systems nach Wegfallen des Flusses
- kleinere Inseln dissoziieren leichter  
→ Verteilungsfunktion der Inseldichten schmaler und höher
- Temperaturabhängig
- durch sehr tiefe Temperaturen stark eingeschränkt
- Effekt auf die Keim und Inselbildung nicht vernachlässigbar

- Einleitung
- Experimentelle Untersuchungen
- Keim und Inselbildung
- Wachstumstheorie
- Aussagen anhand eines Beispiels
- Einschränkungen der Theorie
- **Zusammenfassung**

- Aufbringen von Atomen auf Oberfläche → Wachstumsphasen
  - Einzelatome
  - Keimbildung
  - Sättigungsinseldichte
- Verhalten gut durch mikroskopische kinetische Theorie beschrieben
- Anzahl und Verteilung der Inseldichten beeinflussbar
- kleinere Inseldichten:
  - höhere Temperatur
  - niedrigeren Fluss

-  [1] <http://www.ieap.uni-kiel.de/solid/ag-magnussen/seminar1/online-material/Grundlagen.pdf>
-  [2] <http://www.physik.uni-kiel.de/solid/ag-mueller/Archiv/101108.pdf>
-  [3] S. Günther, Dissertation, Universität Ulm, 1995
-  [4] H. Bruhn, Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation, Ecole Polytechnique Fédérale der Lausanne, Lausanne Schweiz, 1998
-  [5] <http://www.physik.uni-marburg.de/of/introduction/stm.html>