

Dynamische Stufen auf Kristalloberflächen

Vom Mäandern, Aufrauen, Annihilieren, Bündeln und Glätten

Walter Selke

Einzelne Stufen monoatomarer Höhe auf Kristalloberflächen zeigen, ebenso wie Paare und Ensembles solcher Stufen, eine Reihe von interessanten dynamischen und thermischen Eigenschaften. Das reicht vom Mäandern isolierter Stufen bis hin zu Phasenübergängen auf gestuften Oberflächen. Grundlegende Einsichten in diese seit etwa fünfzehn Jahren intensiv untersuchten Phänomene ermöglicht das Zusammenspiel von hochauflösenden experimentellen Methoden mit vielfältigen theoretischen Analysen und Computersimulationen.

Schneidet man einen Festkörper unter einem flachen Winkel relativ zu einer seiner kristallographischen Achsen, so besteht die neue Oberfläche aus einer regelmäßigen Abfolge von Stufen monoatomarer Höhe und Terrassen (Abb. 1, 2a). Diese gestufte oder vizinale¹⁾ Oberfläche weist wenigstens einen höheren Millerschen Index auf.²⁾ Im Gegensatz dazu ist eine niedrigindizierte Oberfläche, die z. B. entsteht, wenn man einen Festkörper parallel zu einer seiner kristallographischen Achsen schneidet, im Idealfall perfekt eben, sie bildet eine einzige Terrasse. In natura wird die perfekte Situation kaum realisiert sein: Auch hier können, verursacht etwa durch eine leichte Fehlorientierung der Schnittebene oder durch Kristallfehler, vereinzelt Stufen auftreten.

Thermische Anregungen bringen es mit sich, dass diese Kristalloberflächen keineswegs statisch sind. Einzelne Atome lösen sich aus den Stufen, die somit zu mäandern beginnen. Mit in der Regel höherem Energieaufwand verbunden, werden sich auch Oberflächenatome von ihren idealen Terrassenplätzen entfernen und über die Oberfläche diffundieren. Erhöht man die Temperatur, so können sowohl Stufen als auch Terrassen Aufrauungsphasenübergänge durchlaufen (Abb. 2b, c). Oberhalb der jeweiligen kritischen Temperatur, T_r^s bzw. T_r^o , werden die Stufen unbegrenzt stark mäandern bzw. die Höhengschwankungen auf der Terrasse beliebig hoch sein.

Im folgenden Überblick werden wir Phänomene behandeln, die mit der thermisch aktivierten Stufendynamik auf atomarer Skala zusammenhängen. Experimentell lassen sich die Effekte heutzutage in Folge immenser Fortschritte in der Ultrahochvakuumtechnik und in der räumlich und zeitlich hochauflösenden Messtechnik recht genau untersuchen. Neben Streu-

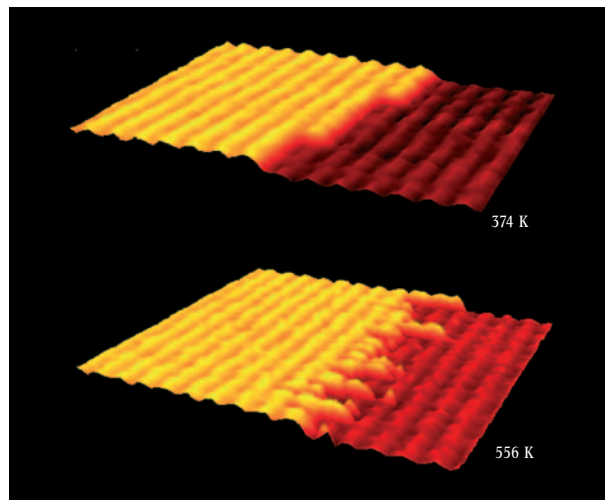


Abb. 1: Das Rastertunnelmikroskop erlaubt es, die Oberflächen von Festkörpern mit atomarer Auflösung abzubilden und damit Stufen und andere Strukturen zu untersuchen. Die STM-Aufnahme zeigt eine Au(110)-Oberfläche mit einer Stufe und zwei „Kinken“ bei 374 K (oben) und mit einer ausgefransten Stufenstruktur bei 556 K (unten) (mit freundlicher Genehmigung von J. W. M. Frenken, Amsterdam).

1) vom engl. „vicinal“ (= benachbart)

2) Die Millerschen Indizes (hkl) einer Ebene ergeben sich aus den Schnittpunkten dieser Ebene mit den kristallographischen Achsen.

methoden liefern direkte Beobachtungen, insbesondere mithilfe des Rasterkraft- und des Rastertunnelmikroskops (scanning tunneling microscope, STM), wichtige Informationen (Abb. 1).

In den vergangenen fünfzehn Jahren sind die morphologischen und dynamischen Eigenschaften von Kristalloberflächen, bei denen Stufen monoatomarer Höhe eine entscheidende Rolle spielen, sowohl im Experiment als auch von Seiten der Theorie intensiv untersucht worden [1–3].

Wir werden uns mit dem faszinierenden Gebiet vertraut machen, indem wir das dynamische Verhalten einzelner Stufen, dann von Stufenpaaren und letztlich von Ensembles von Stufen behandeln. Zunächst identifizieren wir typische, „universelle“ Zeitgesetze, die das Fluktuieren einzelner Stufen beschreiben und von dem atomaren Transportprozess abhängig sind. Bei einem Stufenpaar geht es vorrangig um das Auseinanderdriften oder auch, besteht das Paar aus einer ab- und einer aufsteigenden Stufe, um sein Annihilieren. Stufenensembles schließlich vereinen Eigenschaften isolierter Stufen und von Stufenpaaren. Darüber hinaus zeigen von vizinalen Oberflächen gebildete Stufengitter recht neuartige Phasenübergänge, speziell das Stufenaufrau-

Prof. Dr. Walter Selke, Institut für Theoretische Physik, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 52056 Aachen

en (Abb. 2b) und das Stufenbündeln (Abb. 2d). Getrieben durch das Wechselspiel vieler Stufen ist auch das thermische Glätten künstlich erzeugter Oberflächenmuster, z. B. räumlich periodischer, welliger Störungen der Kristalloberfläche. Dabei ober- und unterhalb von T_r^0 auftretende, wiederum vom Transportprozess abhängige Gesetzmäßigkeiten werden gleichfalls behandelt.

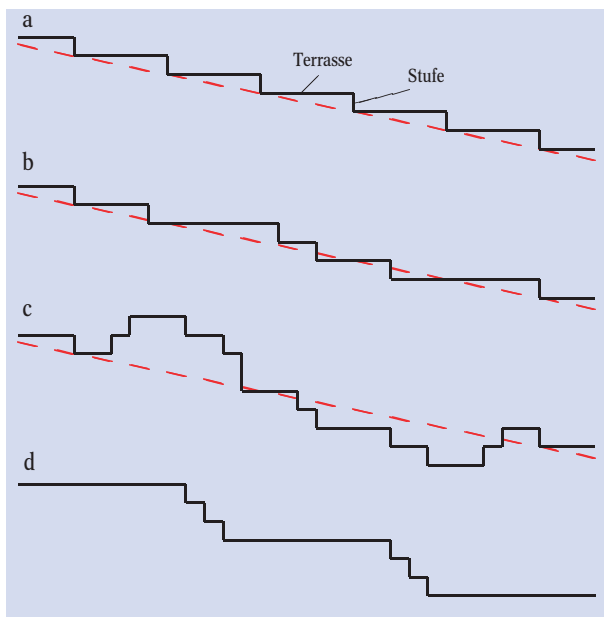


Abb. 2: Schnitte durch vizinale Oberflächen illustrieren schematisch
 ► a) die perfekte Stufenabfolge ($T = 0$),
 ► b) Stufenaufrauen ($T > T_r^0$),
 ► c) Terrassenaufrauen ($T > T_r^0$), und
 ► d) Stufenbündeln. Die gestrichelte Linie deutet die mittlere Neigung der Oberfläche an.

Mögliche technische Anwendungen von Nanostrukturen unter anderem im Bereich der für die Chip-technologie wichtigen Quantendrähte oder beim epitaktischen Wachstum von Nanomustern liegen auf der Hand. In diesem Überblick werde ich mich jedoch auf die Eigenschaften von Nanostrukturen auf Kristalloberflächen aus der Perspektive der Grundlagenforschung konzentrieren.³⁾

Mäandernde Einzelstufen

Wir betrachten zunächst eine einzelne Stufe monatomarer Höhe, welche die obere von der unteren Terrasse einer ebenen, niedrigindizierten Kristalloberfläche trennt, und welche längs einer der hochsymmetrischen Richtungen der Oberfläche orientiert ist (vgl. Abb. 1). Auf den Terrassen mögen sich vernachlässigbar wenige Adatome und Adlöcher befinden, d. h. die Temperatur sei deutlich niedriger als die Aufrauungstemperatur T_r^0 für die Oberfläche.

Die benötigte Energie, um eine ausgedehnte, gerade Stufe auf eine perfekte Oberfläche aufzubringen, wird als Stufenenergie E_s bezeichnet. Sie hängt von dem Material sowie der Orientierung der Oberfläche und der Stufe ab. E_s ist für eine Reihe von Elementen und Verbindungen mithilfe elektronentheoretischer Berechnungen und auch experimentell bestimmt worden. Typischerweise liegt die Stufenenergie pro Gitterplatz in der Größenordnung von 0,1 eV [1, 3, 4].

Thermisch aktiviert mäandert die Stufe, indem sich Atome aus ihr lösen oder sich an sie anlagern. Bei dem Elementarprozess ändert sich an der Stufenposition i

die Stufenauslenkung u_i um eine Gitterkonstante, welche im Folgenden gleich Eins gesetzt wird. Die Stufe ist gerade, wenn u_i konstant ist. Abweichungen hiervon kann man über die zeitabhängige Korrelationsfunktion der Auslenkungen $G_r(t) = \sum_i \langle (u_{i+r}(t) - u_i(0))^2 \rangle / L$ messen; t bezeichnet die Zeit, gemittelt wird über alle L Stufenplätze im thermischen Gleichgewicht oder während des Äquilibrationsprozesses von der geraden zu der fluktuierenden Stufe. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass die Stufenauslenkungen u_i eindeutig definiert sind, dass es also keine „Überhänge“ gibt.

Um das Stufenmäandern zu charakterisieren, ist besonders das asymptotische Langzeitverhalten von $G_{r=0}(t)$ theoretisch und experimentell untersucht worden [2]. Bevor wir dieses diskutieren, wollen wir einige Grundbegriffe erläutern, die Geometrie, Energetik und Kinetik von Stufenfluktuationen kennzeichnen.

Mikroskopische Stufenauslenkungen werden in dem üblichen Slang, der durch Eindeutschung englischer Fachbegriffe entsteht, als „Kinken“ und „Antikinken“ bezeichnet. An einem Kinken (Antikinken) ändert sich die Stufenauslenkung gegenüber derjenigen an dem Nachbarstufenplatz um 1, d. h. $u_{i+1} = u_i + 1 (u_i - 1)$. Wird also an einer lokal geraden Stufe ein Zusatzatom adsorbiert, so entsteht dort ein Kinken-Antikinken-Paar. Beträgt die Differenz der Stufenauslenkungen, $u_{i+1} - u_i$, n Gitterkonstanten, so spricht man von einem Kinken (oder Antikinken) der „Tiefe n “.

Die Energie für einen Kinken der Tiefe 1, E_k , lässt sich ähnlich wie die Stufenenergie elektronentheoretisch berechnen und experimentell bestimmen. Bei vielen der untersuchten Kristalle hat sie einen Wert von einigen wenigen Zehnteln eines Elektronenvolts [3, 4]. In Solid-on-Solid-Modellen (SOS, siehe Infokasten) zur Beschreibung von Stufen und Oberflächen wird in der Regel angenommen, dass ein Kinken der Tiefe n eine Energie nE_k hat. Die Annahme ist für konkrete Materialien nur in Ausnahmefällen eine gute Näherung, jedoch hängt z. B. das Langzeitverhalten von $G_{r=0}(t)$ von solchen Details nicht ab.

Für das Langzeitverhalten der Auslenkungsfluktuationen ist vielmehr der Mechanismus entscheidend, mit

Aufrauen und SOS-Modell

Für eine niedrigindizierte Oberfläche sind die Fluktuationen der Höhenvariablen h unterhalb der Aufrauungstemperatur T_r^0 beschränkt. Für $T > T_r^0$ divergiert $\langle h^2 \rangle$; außerdem verschwindet dort die freie Energie einer zusätzlich auf die Oberfläche aufgebracht Stufe. Es können sich spontan weitere Stufen ausbilden. Diese Eigenschaft der freien Energie einer Stufe führt zu einer Facettierung des Kristalls bei tiefen Temperaturen (Wulff-Konstruktion).

Das Aufrauen lässt sich im Rahmen von Solid-On-Solid-Modellen (SOS) untersuchen. Die „SOS“-Bedingung stellt sicher, dass ähnlich wie an einer Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Festkörpern

(daher „solid-on-solid“) die Höhe der Oberfläche eindeutig festgelegt ist, d. h. jedem Oberflächenplatz (i, j) ist genau eine Höhe, $h(i, j)$, zugeordnet; es gibt keinerlei Überhänge. Wird angenommen, dass die Oberflächenenergie gleich der Zahl der nichtabgesättigten Bindungen zwischen benachbarten Oberflächenatomen ist, so lautet die Hamilton-Funktion des Standard-SOS-Modells

$$H = \varepsilon \sum |h(i, j) - h(i', j')|, \quad (1)$$

wobei ε die Energie einer Bindung ist und die Summe über alle Paare von Nachbarplätzen, (i, j) und (i', j') , läuft. Ein eindimensionales SOS-Modell beschreibt eine Einzelstufe; ε entspricht nun der Kinken-Energie E_k .

3) Eine detaillierte und verständliche Darstellung der Phänomene beim Kristallwachstum aus Sicht der Statistischen Physik bietet [4].

dem die Atome an der Stufe de- und adsorbieren. Idealtypisch kann man drei Transportprozesse unterscheiden [5] (Abb. 3):

- ▶ (i) Stufendiffusion: Die Atome hüpfen längs der Stufe von einem Platz zu einem Nachbarstufenplatz;
- ▶ (ii) Terrassendiffusion: Das Atom durchläuft nach dem Herauslösen aus der Stufe auf einer der beiden angrenzenden Terrassen einen Irrweg (Random Walk), bevor es wieder an der Stufe adsorbiert wird;
- ▶ (iii) Evaporation-Kondensation: Dabei sind Anlagerungs- und Ablösungsstufenplatz unkorreliert, z. B. auf Grund eines Teilchenaustausches mit einem Gas, das den Kristall umgibt.

Für alle drei Transportprozesse folgt mithilfe einer stochastischen Differentialgleichung („Langevin-Gleichung“, ähnlich wie bei Brownschen Teilchen), dass die Auslenkungsfuktuationen einem Potenzgesetz folgen, $G_{r=0}(t) \propto t^a$. Der Wert des Exponenten a charakterisiert den Mechanismus: Er steigt von $1/4$ bei Stufendiffusion über $1/3$ bei Terrassendiffusion auf $1/2$ für die Evaporationskinetik [5, 6]. Die Tatsache, dass a streng positiv ist, besagt, dass die thermalisierte Einzelstufe nicht atomistisch glatt, sondern rau ist. Die Langevin-Beschreibung ist eine Kontinuumsnäherung für unendlich ausgedehnte Stufen. Ihre Vorhersagen lassen sich in Simulationen und Experimenten überprüfen [2, 7].

Simulationsdaten zur Stufendynamik sind über einen „lokalen effektiven Exponenten“ $a_{\text{eff}}(t)$ recht anschaulich interpretierbar, $a_{\text{eff}} = d(\ln G_{r=0}(t))/d(\ln t)$. Der Zusammenhang mit a ist offensichtlich. Monte-Carlo-Simulationen von SOS-Modellen für die verschiedenen Transportprozesse zeigen nun, dass jeweils im Wesentlichen drei Zeitskalen zu unterscheiden sind: Anfangs macht sich die Stufensteifigkeit noch nicht bemerkbar, die Auslenkungen fluktuieren diffusiv, und $a_{\text{eff}} \approx 1$. Auf Grund der Stufensteifigkeit nähert sich a_{eff} in der Tat rasch dem von der Langevin-Theorie für die jeweilige Dynamik vorhergesagten charakteristischen Wert von a . Für große Zeiten kommt schließlich zum Tragen, dass die simulierten Stufen eine endliche Länge L haben. Bei Stufen- und Terrassendiffusion sättigt $G_{r=0}(t)$, und der effektive Exponent geht gegen Null. Bei Evaporationskinetik kann die gesamte Stufe einen Random Walk ausführen, dessen Diffusionskoeffizient proportional zu $1/L$ ist. Folglich steigt a_{eff} asymptotisch wieder auf 1. Aus den Simulationsergebnissen schließen wir, dass die Langevin-Theorie das Langzeitverhalten unendlich ausgedehnter Stufen korrekt beschreibt.

Varianten zur Terrassendiffusion sind sowohl simuliert als auch mithilfe von wahrscheinlichkeitstheoretischen Random-Walk-Rechnungen untersucht worden. Danach gilt $a = 1/3$ auch dann, wenn die auf der Terrasse diffundierenden Atome mit der Stufe elastisch wechselwirken. Ebenso charakterisiert der Zahlenwert die Auslenkungsfuktuationen bei Oberflächendiffusion. Andererseits beeinflussen unbewegliche Defekte auf den Terrassen, an denen die Oberflächenatome reflektiert werden, zumindest den effektiven Exponenten. a_{eff} tendiert auf den untersuchten Zeitskalen zu Werten, die etwas niedriger als $1/3$ sind und von der Defektkonzentration abhängen. Die Langzeitasymptotik ist noch ungeklärt [7].

Ausgelöst wurden die skizzierten theoretischen Untersuchungen zu den Stufenfluktuationen durch experimentelle Sequenzen von STM-Aufnahmen, mit denen es gelang, $G_{r=0}(t)$ zu bestimmen [2]. Entsprechende aufwändige Messungen wurden zuerst vor etwa zehn

Jahren an Kupfer- und Goldoberflächen durchgeführt [8]. Bei einer Au(110)-Oberfläche mit festgehaltener Zahl von Kinken zwischen zwei durch Verunreinigungen fixierten (gepinnten) Stufenplätzen ermittelte ein Amsterdamer Team um J. W. M. Frenken $a = 1/2$, bei der Kupferoberfläche Cu(1119) erhielt die Jülicher Arbeitsgruppe um M. Giesen und H. Ibach $a = 1/4$. Dabei wurde a aus einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Daten bzw. aus einem direkten Fit eines Potenzgesetzes an die Daten abgeschätzt. Weitere Untersuchungen an diesen und anderen Kristalloberflächen ergaben, dass die beiden Werte, $1/2$ und $1/4$, in der Tat obere

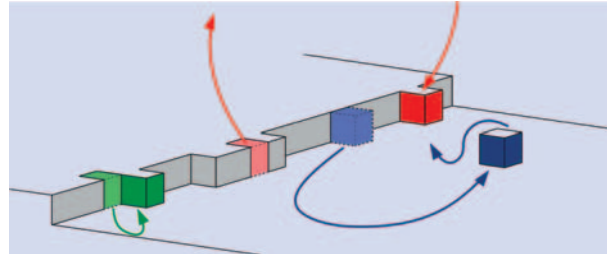


Abb. 3: Schematische Darstellung einer Einzelstufe mit den drei im Text besprochenen Transportprozessen: Stufen- (grün), Terrassendiffusion (blau) und Evaporationskinetik (rot).

und untere Schranken für die aus Messungen extrahierten Exponenten darstellen, in Übereinstimmung mit der Theorie. Es ist zu beachten, dass experimentell mehrere Transportprozesse gleichzeitig wirken können und die für Diffusionen längs der Stufe oder auf den Terrassen relevanten Aktivierungsenergien sich bei unterschiedlichen Temperaturen verschieden stark auswirken. So lässt sich vermutlich die beobachtete Temperaturabhängigkeit in den gemessenen Exponenten erklären. Interessanterweise ist der Wert $a = 1/3$ experimentell bisher nicht wirklich nachgewiesen worden. Außer an den skizzierten Gründen könnte dies auch daran liegen, dass Atome von Nachbarstufen die Dynamik entscheidend beeinflussen, siehe das folgende Kapitel.

Bei den STM-Experimenten ist selbstverständlich sorgfältig darauf zu achten, dass die intrinsischen, thermischen Stufenfluktuationen nicht in Folge der bewegten Tunnelspitze verzerrt werden. Tatsächlich lassen sich unter geeigneten experimentellen Bedingungen Stufen auf Kristalloberflächen mittels des STM gezielt stark ausbuchen. Einem Team um R. Berndt (damals Lausanne, heute Kiel) gelangen vor nahezu zehn Jahren solche Stufenmanipulationen erstmals auf einer Silberoberfläche, Ag(110).

Bemerkenswert ist ebenfalls die räumliche Struktur der Auslenkungsfuktuationen. Fourier-Analysen der Stufenauslenkungen zeigen, dass für größere Zeiten beim Mäandern langwellige Anregungen, die „Kapillarwellen“, dominieren. Bei der Evaporationskinetik gilt dies sogar schon für kleine Zeiten, während bei der Stufendiffusion offenkundig zuerst kurzwellige Fluktuationen auftreten [5, 7].

Stufenpaare und Stufenwechselwirkungen

Wir betrachten nun zwei aufsteigende und ursprünglich gerade, parallele Stufen jeweils monoatomarer Höhe auf einer ebenen Kristalloberfläche mit vernachlässigbarer Dichte von Adatomen und Adlöchern auf den Terrassen, $T < T_f^0$ (Abb. 4a).

Aus energetischen Gründen lässt sich ein Kreuzen der beiden thermisch mäandrierenden Stufen ausschlie-

ßen, bei dem eine Doppelstufe und sogar überhängende Terrassen entstünden. Dadurch wird die Entropie des Stufenpaares gegenüber der Entropie zweier unbegrenzt fluktuierender Einzelstufen reduziert. Mit kleinerem mittleren Stufenabstand verstärkt sich offenbar der Effekt. Die dadurch bewirkte „entropische Abstoßung“ der beiden Stufen erhöht die freie Energie und lässt sich formal als eine effektiv repulsive Wechselwirkung zwischen den Stufen interpretieren [4].

Die entropische Abstoßung fällt mit dem Stufenabstand d proportional zu $1/d^2$ ab. Dasselbe Potenzgesetz gilt für die Energien von direkten repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Stufen, E_{sw} , insbesondere für elastische und dipolare Wechselwirkungen. Die elastische Energie resultiert aus den durch die Stufen verursachten Verzerrungen des Kristallgitters. Dipolare Kräfte entstehen, wenn an den Stufenatomen elektrische Polarisationen auftreten. Stufenwechselwirkungsenergien sind experimentell untersucht und quantifiziert worden. Dabei wird beispielsweise die Verteilung der Terrassenbreiten auf vizinalen Oberflächen oder die Kristallform bei Facettenbildung ausgewertet [1, 3].

Werden die Stufen nicht durch den Transportmechanismus, insbesondere durch Stufendiffusion, oder durch ein externes „Pinning-Potential“ z. B. an den Rand-

$a = 1/2$. Andererseits ist es möglich, dass ein von der höheren Stufe abgelöstes Atom daran gehindert wird, sich an der unteren Stufe anzulagern (hohe „Schwoebel-Ehrlich-Energiebarriere“), und stattdessen dort reflektiert wird. Bei kleinem Stufenabstand wird dann der Readsorptionsplatz an der Ausgangsstufe relativ nahe der Anfangsposition liegen. Die Auslenkungsfuktuationen ähneln denen einer Einzelstufe bei Stufendiffusion, mit $a = 1/4$. Die Effekte liefern eine weitere mögliche Erklärung, warum es bisher nicht gelang, den Exponenten für Terrassendiffusion einer Einzelstufe, $a = 1/3$, experimentell eindeutig nachzuweisen.

Ein Stufenpaar kann ebenso von einer auf- und einer absteigenden Stufe gebildet werden (Abb. 4b). Ein solches Stufenpaar wird sich möglicherweise im Verlaufe der Zeit annihilieren. Dies kann in zwei Schritten geschehen: Zunächst entstehen Kontaktpunkte zwischen den beiden mäandernden Stufen, die zu einer Inselbildung führen. Die Inseln selbst können thermisch instabil sein, schrumpfen und sich letztlich auflösen. Stabilität und Dynamik von Inseln monoatomarer Höhe sind selbst Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Forschung [2, 10].

Einige der skizzierten Charakteristika, von den Stufenwechselwirkungen bis hin zum Annullieren, bestimmen auch das thermische Verhalten von Ensembles von Stufen oder Stufengittern und sind in dem Zusammenhang experimentell überprüft und bestätigt worden.

Stufenensembles und vizinale Oberflächen

Stufenensembles sind an zahlreichen interessanten Phänomenen beteiligt. Wir wollen hier drei davon auswählen: Das Stufenaufrauen sowie das Stufenbündeln auf vizinalen Oberflächen und das thermische Glätten von Kristalloberflächen.

► a) Eine unendlich ausgedehnte Einzelstufe ist, wie beschrieben, im thermischen Gleichgewicht atomar rau, mit divergierenden Auslenkungsfuktuationen. Repulsive direkte Stufenwechselwirkungen, E_{sw} , können jedoch auf einer gestuften, vizinalen Oberfläche dafür sorgen, dass die Fluktuationen beschränkt bleiben. Besonders interessant ist nun der Befund, dass es eine wohldefinierte Temperatur T_r^s für eine Phasenumwandlung an der Oberfläche gibt, bei der das regelmäßige Stufengitter der vizinalen Oberfläche sozusagen schmilzt [11], (s. Abb. 2b).

Experimentell und quantitativ ist das *Stufenaufrauen* insbesondere für eine Reihe von (11*n*)-Metalloberflächen, z. B. Kupfer, Nickel und Silber, untersucht worden, wobei mit wachsendem n ($= 3, 5, \dots$) der mittlere Stufenabstand zu- und T_r^s abnimmt [11].

Theoretische Beschreibungen dieses unkonventionellen Phasenübergangs auf einer vizinalen Oberfläche gehen von Modellen aus, für die T_r^s in Abhängigkeit von der Kinkenenergie E_k und der Stufenwechselwirkungsenergie E_{sw} ermittelt wird. Gilt $E_{sw} \ll E_k$, so lässt sich die kritische Temperatur analytisch berechnen. Sie geht gegen Null, wenn E_{sw} verschwindet. Bei beliebigen Energieparametern können die Modelle mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen untersucht werden [11].

Die Modellrechnungen legen nahe, dass das Stufenaufrauen zu der bekannten „Kosterlitz-Thouless-Universalitätsklasse“ gehört, wie auch Phasenübergänge in anderen zweidimensionalen Systemen, z. B. Magneten mit zweikomponentigem Ordnungsparameter („XY-Modell“) und Kristallen. Dies geht auf eine Arbeit von H. van Beijeren im Jahre 1977 zurück, in der er ein SOS-Modell für die Oberfläche eines kubisch-raum-

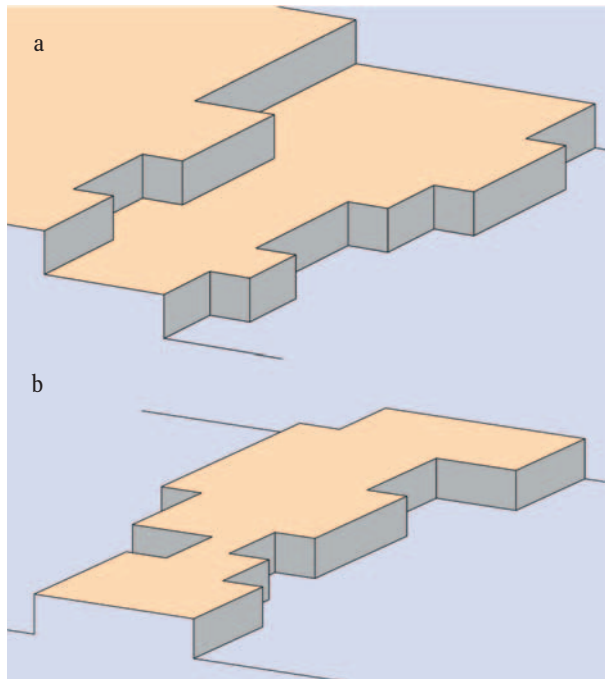


Abb. 4: Stufenpaare können durch zwei aufsteigende Stufen (a) oder eine ab- und eine aufsteigende Stufe (b) gebildet werden.

punkten der Stufe (das also die räumliche Lage der Stufe fixiert) daran gehindert, so wird das Stufenpaar auf Grund von repulsiven Wechselwirkungen auseinander driften. Der mittlere Abstand, $d(t)$, unendlich ausgedehnter Stufen genügt in Folge der entropischen Repulsion einem Potenzgesetz, $d \propto t^b$. Bei Oberflächen- oder Terrassendiffusion ist $b = 1/5$, bei Evaporationskinetik gilt $b = 1/4$ [5–7]. Für sehr kurze Stufen vergrößert sich b auf $1/3$ bzw. $1/2$. Auch dies lässt sich mit Random-Walk-Analysen verstehen.

Die Auslenkungsfuktuationen innerhalb einer Stufe werden insbesondere bei Terrassendiffusion durch die zweite Stufe stark beeinflusst [6]. Dienen die beiden Stufen einander wechselseitig als Teilchenreservoir, so werden Korrelationen zwischen Ablösungs- und Anlagerungsplätzen an den beiden einzelnen Stufen erheblich reduziert, wie bei der Evaporationskinetik mit

zentrierten Kristalls exakt löste. Es handelt sich um einen recht subtilen Phasenübergang, dessen Nachweis schwierig ist. In Streuexperimenten, z. B. Heliumstreuung, geben Linienformanalysen Hinweise auf ihn [11]. Er charakterisiert gleichermaßen das Stufen- und Terrassenaufrauen. Wie üblich ist jedoch ein Wechsel in eine andere Universalitätsklasse möglich, wenn weitere Wechselwirkungen neue Symmetrien einführen.

► b) Unter *Stufenbündeln* („step bunching“) verstehen wir einen Phasenübergang auf vizinalen Oberflächen, der durch kurzreichweitig attraktive Stufenwechselwirkungen verursacht wird. Statt einer flachen „Stufentreppe“ mit Terrassen einer festen Breite, die durch Stufen der Höhe 1 getrennt sind, entsteht dabei eine Folge von Treppenabschnitten aus jeweils mehreren benachbarten Stufen, unterbrochen durch entsprechend breitere Terrassen, vergleiche Abb. 2a und 2d. Der Effekt ist in

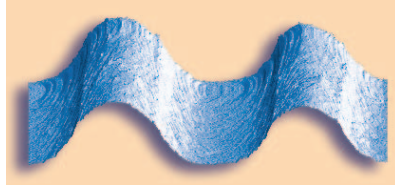


Abb. 5: STM-Aufnahme einer eindimensionalen periodischen Korrugation mit einer Wellenlänge von einigen Mikrometern auf einer Au(111)-Oberfläche (das Goldsubstrat ist nicht gezeigt) (Quelle: H. P. Bonzel und S. Surnev in [6]).

jüngerer Zeit detailliert für Si(113) untersucht worden [12]. Sowohl Streuexperimente als auch STM-Messungen zeigen, dass bei tiefen Temperaturen Stufen, die durch eine leichte Fehlorientierung der Siliziumoberfläche entstehen, spontan und stabil zusammenrücken und sich so bündeln. Bei höheren Temperaturen laufen die Stufen aus Entropie-Gründen auseinander. Die physikalische Ursache für die Energieabsenkung bei kleinen Stufenabständen scheint noch nicht zweifelsfrei geklärt zu sein. Sie wird auf eine Reorientierung lokaler Bindungen der Atome an der Stufe zurückgeführt.

Ein Modell von sich nicht kreuzenden Stufen mit attraktivem Potential bei kleinen Abständen lässt sich auf ein exakt lösbares Modell, das „Calogero-Sutherland-Modell“, abbilden und erlaubt so, den Phasenübergang zum Stufenbündeln bei tiefen Temperaturen zu beschreiben [13].

► c) Stufeneigenschaften beeinflussen wesentlich den thermischen Ausheilungsprozess, der einsetzt, wenn Kristalloberflächen verletzt worden sind. Offensichtlich will man aus technologischer Sicht oft ein *thermisches Glätten* bei einer artifiziiell (nano-)strukturierten Oberfläche vermeiden und wendet dabei allerlei Kunstgriffe an. Andererseits handelt es sich beim thermischen Ausgleich von Störungen um einen theoretisch und experimentell interessanten Prozess [4].

Recht starke Aufmerksamkeit hat das Ausheilen von welligen Störungen fester Periode λ auf einer niedrigindizierten Oberfläche gefunden [1, 4, 6, 14]. Wie bei einem Wellblechdach soll dabei die Modulation nur längs einer Richtung, der x -Richtung, auftreten (Abb. 5). Wenn z. B. durch Randbedingungen verursachte verzerrende Effekte senkrecht zur Modulationsrichtung vernachlässigt werden können, dann wird das Glätten durch ein eindimensionales Höhenprofil $h(x,t)$ beschrieben, mit der Wellenlänge λ und der Amplitude h_A als charakterisierende Größen. Man spricht auch von einer eindimensionalen periodischen Korrugation. Im thermischen Gleichgewicht stellt sich ein flaches Profil ein.

Entsprechende Korrugationen mit Wellenlängen zwischen wenigen Nano- und mehreren Mikrometern sind auf Metallen und Halbleitern lithographisch oder durch Ionen-Beschuss erzeugt und untersucht worden. Die Messungen ergaben, dass das Terrassenaufrauen einen entscheidenden Einfluss auf das Ausheilen hat [1, 4, 6].

Für $T > T_r^0$ nimmt das Höhenprofil $h(x,t)$ eine Sinusform an. Die Amplitude h_A fällt exponentiell mit der Zeit ab, $h_A \propto \exp(-at)$; die inverse Relaxationszeit a genügt einem Potenzgesetz $a \propto \lambda^{-m}$. Für $T < T_r^0$ dagegen besteht die Tendenz zu einer Profilverbreiterung an den Extrema der periodischen Störung: Es werden sogar facetierte oder trapezartige Profile beobachtet.

Makroskopisch wird der Glättungsprozess von einem Zusammenspiel der neigungsabhängigen freien Energie der Oberfläche, $F = F(dh/dx)$, und der gleichfalls neigungsabhängigen Beweglichkeit, $\mu = \mu(dh/dx)$, bestimmt [15]. In beide Größen gehen mikroskopische Stufeneigenschaften ein. So tragen zur Beweglichkeit μ vorwiegend die im Vergleich zu den Terrassenatomen relativ schwach gebundenen Stufenatome bei. Eine größere Stufendichte erhöht die freie Energie F , die zudem von den Stufenwechselwirkungen abhängt.

Oberhalb des Terrassenaufrauens, $T > T_r^0$, lässt sich mithilfe der beiden Größen problemlos eine makroskopische Theorie herleiten [15]. Die auf anderem Wege bereits vor mehr als vier Jahrzehnten von W. W. Mullins aufgestellten Differentialgleichungen unterscheiden drei Transportprozesse beim Glätten:

- (i) Oberflächendiffusion, bei der Terrassen- und Stufenatome auf Nachbarplätze hüpfen,
- (ii) Evaporationskinetik und
- (iii) Volumendiffusion, bei der Oberflächenatome über Leerstellen im Kristall wieder zurück an die Oberfläche auf weiter entfernte Plätze diffundieren können. Die drei Varianten entsprechen in offensichtlicher Weise den Transportmechanismen beim Mäandern von Einzelstufen. Aus den Differentialgleichungen folgt, dass Sinusprofile ihre Form mit einer zeitlich exponentiell abklingenden Amplitude beibehalten. Die inverse Relaxationszeit a genügt dem obigen Potenzgesetz mit $m = 2, 3$ und 4 für Evaporationskinetik, Volumen- und Oberflächendiffusion [4, 15].

Wie die Experimente so bestätigen auch Monte-Carlo-Simulationen an SOS-Modellen die Vorhersagen der makroskopischen Theorie für $T > T_r^0$ [6, 9].

Unterhalb des Terrassenaufrauens, $T < T_r^0$, weist die freie Energie für die ebene Oberfläche, $F(dh/dx=0)$, eine Unstetigkeit in der Ableitung auf, die mathematische Komplikationen mit sich bringt [4, 15]. Physikalisch herrscht an den Profilextrema, $dh/dx=0$, ein subtiler Wettstreit zwischen einer von der freien Energie favorisierten Facettenbildung und einer Profilverschlingung, welche von der (in Folge der abnehmenden Stufendichte verringerten) Beweglichkeit favorisiert wird. Die Profilverbreiterung setzt sich durch, wenn die Beweglichkeit μ bei $dh/dx=0$ hinreichend hoch ist. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Stufen, welche die obersten und untersten Terrassen der periodischen Korrugation begrenzen, mäandern, sich dann auflösende Inseln bilden, und die Stufen sich so annihilieren. Das Mäandern kann durch die entropische Repulsion zu den Nachbarstufen unterstützt werden. Die Abplattungstendenz wird verstärkt, wenn durch eine leichte Fehlorientierung der Oberfläche senkrecht zu der Modulationsrichtung weitere Stufen auf den Extremalterrassen generiert werden, welche die Beweglichkeit dort zusätzlich erhöhen.

Die Details der Profilentwicklung $h(x,t)$ hängen wiederum entscheidend von dem Transportprozess ab [6, 9, 14, 15]. Außer bei den eindimensionalen periodischen Korngrenzen ist das thermische Äquilibrieren auch bei einer Reihe anderer Nanostrukturen auf Kristalloberflächen experimentell, theoretisch und mithilfe von Simulationen untersucht worden [1, 6, 9, 15].

Schlussbemerkungen

In dem Überblick sind in jüngerer Zeit theoretisch und experimentell untersuchte dynamische Eigenschaften von Stufen auf Kristalloberflächen beschrieben worden. Insbesondere wurden das Mäandern von Einzelstufen, das Auseinanderdriften und Annihilieren von Stufenpaaren sowie das Aufrauen, Bündeln und Glätten von Stufenensembles behandelt. Die Stufengitter der vizinalen Oberflächen zeigen damit neue Arten von Phasenübergängen, die man im Volumen nicht kannte, die aber jetzt durch ein schönes Zusammenspiel von Experiment, Theorie und Simulation zumindest in ihren Grundzügen verstanden sind.

Die theoretischen Beschreibungen und Analysen basieren teilweise auf makroskopischen Ansätzen und recht einfachen Modellen. Dennoch liefern sie eine physikalisch sinnvolle Grundlage zur Interpretation von Experimenten. Trotz der generell erfreulichen Situation gibt es bei Detailfragen noch Klärungsbedarf. Exemplarisch seien genannt: In welcher Weise lassen sich die verschiedenen Zeitskalen des Stufenfluktuiertens und der Inselauflösung in eine Theorie des Ausheilens einbeziehen? Welchen physikalischen Ursprung hat eine attraktive kurzreichweitige Stufenwechselwirkung? Außerdem wären zusätzliche materialspezifische Modellierungen und anschließende molekulardynamische sowie kinetische Monte-Carlo-Simulationen [16] sicher nützlich.

Experimentell ist selbstverständlich zu erwarten, dass mit noch besseren Messtechniken weitere Details der behandelten Effekte aufgeklärt werden können. So wäre es z. B. erstrebenswert, weitere Zeitskalen beim Stufenmäandern zu erfassen und die Phasenübergänge beim Stufenaufrauen und -bündeln detaillierter zu charakterisieren. Dies ist aber leichter angeregt als getan.

Danksagung

Zahlreiche Kollegen und Mitarbeiter haben mir durch aktive Kooperationen, Diskussionen und Informationen wesentlich geholfen, die Physik von Stufen auf Kristalloberflächen besser zu verstehen. Ihnen allen sei an dieser Stelle sehr herzlich gedankt. Einen Teil der Kooperationen ermöglichten dankenswerterweise

die AvH-Stiftung, der DAAD und die DFG. H. P. Bonzel und J. W. M. Frenken danke ich für die hier abgedruckten STM-Aufnahmen und K. Binder für konstruktive Vorschläge zum Artikel.

Literatur

- [1] H.-C. Jeong und E. D. Williams, Surf. Sci. Reports **34**, 171 (1999)
- [2] M. Giesen, Prog. Surf. Sci. **68**, 1 (2001)
- [3] H. P. Bonzel, Phys. Reports **385**, 1 (2003); Interface Sci. **9**, 21 (2001)
- [4] A. Pimpinelli und J. Villain, Physics of Crystal Growth, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [5] A. Pimpinelli, J. Villain, D. E. Wolf, J. J. Metois, J. C. Heyraud, I. Elkinani und G. Uimin, Surf. Sci. **295**, 143 (1993); N. C. Bartelt, T. L. Einstein und E. D. Williams, Surf. Sci. **312**, 411 (1994)
- [6] P. M. Duxbury und T. J. Pence (Hrsg.), Dynamics of Crystal Surfaces and Interfaces, Plenum Press, New York (1997)
- [7] F. Szalma, W. Selke und S. Fischer, Physica **A294**, 313 (2001); M. Bisani und W. Selke, Surf. Sci. **437**, 137 (1999)
- [8] L. Kuipers, M. S. Hoogeman und J. W. M. Frenken, Phys. Rev. Lett. **71**, 3517 (1993); M. Giesen-Seibert, R. Jentjens, M. Poensgen und H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **71**, 3521 (1993)
- [9] W. Selke und P. M. Duxbury, Phys. Rev. **B52**, 17468 (1995)
- [10] M. Pleimling und W. Selke, J. Phys. **A33**, L199 (2000); K. Binder, Physica **A319**, 99 (2003)
- [11] J. Lapujoulade, Surf. Sci. Reports **20**, 191 (1994)
- [12] K. Sudo und H. Iwasaki, J. Phys. C **15**, S3241 (2003)
- [13] M. Lässig, Phys. Rev. Lett. **77**, 526 (1996)
- [14] J. Erlebacher, M. J. Aziz, E. Chason, M. B. Sinclair und J. A. Floro, Phys. Rev. Lett. **84**, 5800 (2000)
- [15] H. Spohn, J. Phys. I (France) **3**, 69 (1993); J. Hager und H. Spohn, Surf. Sci. **324**, 365 (1995)
- [16] A. Karim, M. Rusanen, I. T. Koponen, T. Ala-Nissila und T. S. Rahman, Surf. Sci. **554**, L113 (2004)

Der Autor

Walter Selke ist Professor für Theoretische Physik an der RWTH Aachen. Nach Promotion bei H.-J. Mikeska in Hannover, Postdoc-Aufenthalt an der Cornell-University und in Boston sowie Habilitation in Saarbrücken (spätere Umhabilitation nach Köln) forschte er an der damaligen KFA Jülich und am IBM-Forschungslaboratorium Rüschlikon. 1996 wurde er nach Aachen berufen. Sein wissenschaftliches Hauptinteresse gilt der Statistischen Physik mit Anwendungen insbesondere in den Bereichen Magnetismus und Oberflächenphysik.

