

# Dynamische Mikroskopie von Nanostrukturen

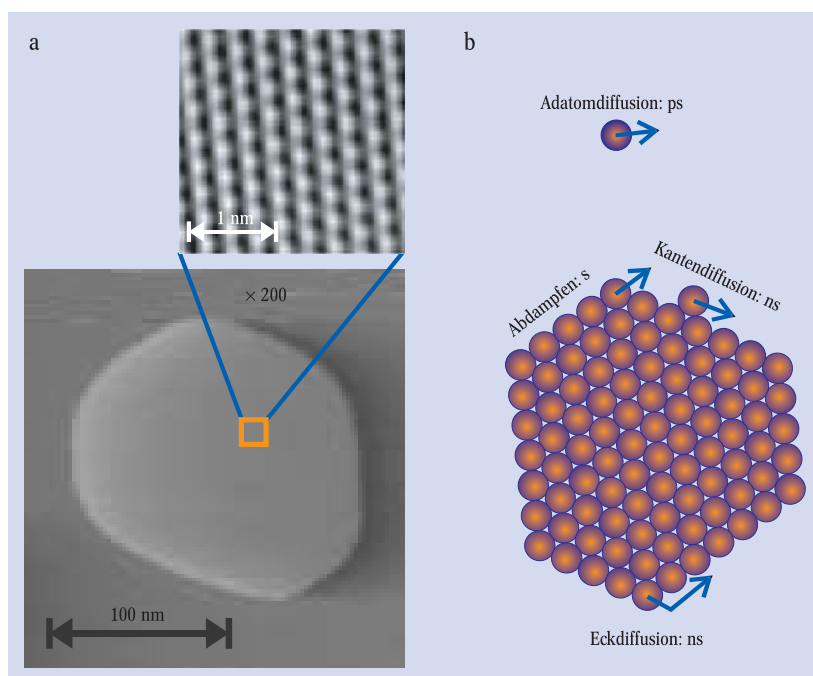
Das Rastertunnelmikroskop macht Bewegung und Zerfall atomarer Inseln sichtbar

Karina Morgenstern

Grundlagenforscher wie Industriephysiker interessieren sich gleichermaßen für die physikalischen Eigenschaften kleiner Strukturen, die aus wenigen bis einigen tausend Atomen bestehen. Kenntnisse über solche Nanostrukturen sind sowohl für neue Konzepte in der Oberflächenphysik von grundlegender Bedeutung, als auch für die kontrollierte Herstellung von Massenprodukten auf der Nanoskala. Da viele dieser Nanostrukturen jedoch allenfalls metastabil sind, lässt sich die gewünschte Information über zugrundeliegende atomare Prozesse nur erhalten, indem man deren zeitliche Entwicklung beobachtet – z. B. mithilfe dynamischer Rastertunnelmikroskope (RTMs).

Alle Strukturen, insbesondere künstlich erzeugte, verändern sich im Laufe der Zeit; sie altern. Zwei Ursachen dafür lassen sich unterscheiden: Zum einen die äußeren Einflüsse und zum anderen das innere Bestreben, einen energetisch günstigeren Zustand, das thermodynamische Gleichgewicht, zu erreichen. Diese zweite Art der Alterung ist ein allgemeines Phänomen; die Veränderungen sind aber in den meisten Fällen so gering, bzw. die Zeitskalen so lang, dass sie im Alltag unbemerkt bleiben. Das wohl bekannteste Beispiel der inneren Alterung stammt aus der Festkörperchemie. Vor gut einem Jahrhundert beschrieb W. Ostwald die „Alterung von Niederschlägen durch Umlösen“ [1], die ihm zu Ehren Ostwald-Reifung genannt wird. Ostwald erbrachte einen quantitativen Nachweis für den Einfluss der Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht. Da bei gegebenem Gesamtvolumen wenige große Partikel eine kleinere Oberfläche haben als viele kleine Partikel, verringert eine Vergrößerung der durchschnittlichen Partikelgröße die Gesamtoberfläche. Im Fall von Quecksilberoxid in Kalilauge begünstigte dieser Effekt die Umwandlung von der gelben (feinkörnigen) Spezies in die rote (grobkörnige). Allgemein bezeichnet die „Ostwald-Reifung“ eine durch Verringerung der Gesamtoberflächenenergie begünstigte Zunahme der durchschnittlichen Partikelgröße.

Die Ausdehnung künstlich erzeugter Strukturen, wie sie beispielsweise bei der Chipherstellung verwendet werden, liegt derzeit im Mikrometerbereich. Mit fortschreitender Miniaturisierung wird bald die Nanometerskala erreicht werden. Herstellung und Charakteri-



**Abb. 1:** Selbst langsame Diffusionsprozesse lassen sich mit dem Rastertunnelmikroskop typischerweise nicht direkt beobachten: ▶ a) Eine monoatomare hohe Adatominsel auf Ag(111) macht während einer zweiminütigen rastertunnelmikroskopischen Aufnahme bei Raumtemperatur einen stabilen Eindruck. Eine Vergrößerung mit atomarer Auflösung zeigt, dass sich die

sie konstituierenden Atome in der Inselmitte tatsächlich auf festen Positionen befinden.

▶ b) Während der Aufnahme finden jedoch viele verschiedene Diffusionsprozesse statt. Basierend auf molekular-dynamisch berechneten Energien ergeben sich für diese bei Raumtemperatur Zeitskalen von Picosekunden bis Sekunden.

sierung von Nanostrukturen stellen neue Anforderungen an die Entwickler, da die derzeit zur Verfügung stehenden Produktions- und Analyseverfahren nicht die erforderliche Genauigkeit aufweisen. Im Vorfeld der Entwicklung neuer Verfahren sollte jedoch geklärt werden, ob eine wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Verwendung von Nanostrukturen gegeben ist: Bleibt eine Struktur über die Lebensdauer des Chips stabil?

Um diese Frage beantworten zu können, muss das Verhalten einzelner Atome und dessen theoretische Beschreibung im Detail verstanden werden. Dieses Verständnis lässt sich dann auch dazu verwenden, Nanostrukturen gezielt herzustellen [2]. Solch künstlich erzeugten Nanostrukturen sind in vielen verschiedenen

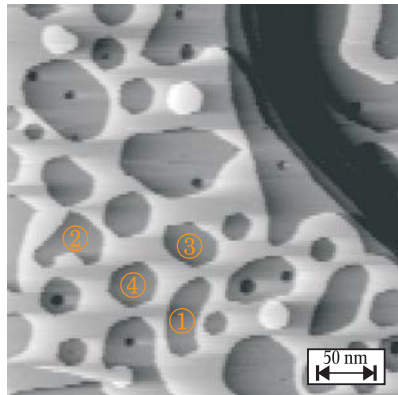
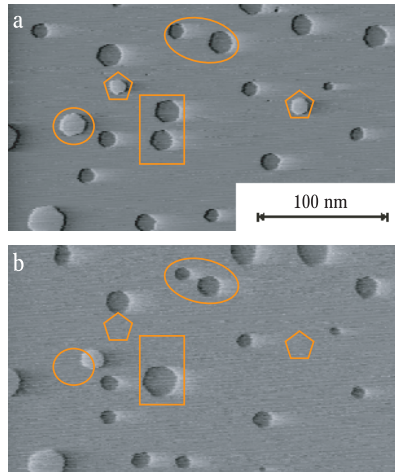
Dr. Karina Morgenstern, Institut für Experimentalphysik, FU Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin – Festvortrag anlässlich der Verleihung des Hertha-Sponer-Preises 2002 auf der 66. Physikertagung in Leipzig.

technologischen Bereichen von praktischer Bedeutung, beispielsweise in der Halbleiterindustrie, in der Metallurgie und in der Katalyse. Aufgrund ihrer neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind sie aber auch von enormem wissenschaftlichem Interesse [3].

Im Folgenden werden anhand einfacher nanoskopischer Modellsysteme Reifungsphänomene auf Oberflächen diskutiert. Zwei grundlegende Reifungsprozesse sind typischerweise für die Entwicklung von Nano-

**Abb. 2:**  
Macht man über einen längeren Zeitraum von einer Oberfläche bei Raumtemperatur RTM-Aufnahmen in regelmäßigen Abständen, so lassen sich Veränderungen feststellen:

- ▶ a) RTM-Bild von Adatominseln und Leerstelleninseln auf Ag(111)
- ▶ b) Dieselbe Stelle der Oberflächen 48 Minuten später; Inseln haben ihre Positionen verändert (Ellipse), Adatominseln sind zerfallen (Fünfeck) und Leerstelleninseln verschmolzen (Rechteck).



**Abb. 3:**  
Während eines Koaleszenz-Ereignisses von Leerstelleninseln auf Ag(111) wurden verschiedene Stufen mit unterschiedlichen Zeitskalen beobachtet (siehe Text).

atominsel macht während der zweiminütigen RTM-Aufnahme einen stabilen Eindruck. In der Tat befinden sich die sie konstituierenden Atome in deren Mitte auch auf festen Positionen (Vergrößerung). Allerdings finden während der Aufnahme eine Vielzahl atomarer Prozesse statt, wie sie in Abbildung 1b skizziert sind. So wechselt ein auf der Terrasse diffundierendes Adatom pro Sekunde etwa  $10^{12}$ -mal seinen Adsorptionsplatz. Auch der langsamste dargestellte Prozess, das Ablösen eines Adatoms von der Stufenkante, ist mit einem RTM typischerweise nicht direkt beobachtbar.

Auf die skizzierten atomaren Prozesse lässt sich jedoch rückschließen, wenn die Veränderung der Inseln als Ganzes unter gut definierten Bedingungen beobachtet wird. Dabei werden etablierte Theorien auf Nanostrukturen angepasst, um mit deren Hilfe atomare Prozesse zu identifizieren und Diffusionsparameter zu bestimmen. Die gut definierten Bedingungen schließen einkristalline Oberflächen und Ultrahochvakuumbedingungen ein.

Die zeitliche Entwicklung von Nanostrukturen wird in Form sogenannter RTM-Filme [4] verfolgt, wobei

die gleiche Stelle der Oberfläche in regelmäßigen Abständen über lange Zeiträume (Minuten bis Tage) abgebildet wird. Abbildung 2 zeigt die erste und die letzte Aufnahme eines solchen Filmes. Vor Beginn des Filmes wurden auf der gut gesäuberten Ag(111)-Oberfläche durch eine Kombination von Ionenätzen und Silber-evaporation Leerstellen- und Adatominseln erzeugt. Innerhalb von fünfzig Minuten haben die Inseln ihre Positionen verändert, sind Adatominseln zerfallen und Leerstelleninseln koalesziert, d. h. verschmolzen.

### Koaleszenz

Verschiedene Stufen mit unterschiedlichen Zeitskalen wurden während eines Koaleszenz-Ereignisses von Leerstelleninseln auf Ag(111) bei Raumtemperatur identifiziert [5] (Abb. 3). Zuerst bricht die schmale Brücke (1) zwischen den beiden Inseln im Subsekundenbereich auf. Dabei bilden sich Hälsen (2), die sich in wenigen Sekunden rückbilden, bis die neue Insel eine elliptische Form hat (3). Die endgültige Relaxation in die Gleichgewichtsform (4), ein gleichseitiges Hexagon mit abgerundeten Ecken, skaliert mit der Inselgröße und dauert bei den größten untersuchten Inseln mehrere Stunden. Detaillierte Untersuchungen zeigen, dass die Bewegung von Atomen entlang des Inselrandes diese Umordnungen dominiert [6].

### Zerfall

Die Entwicklung einer isolierten Adatominsel lässt sich im Rahmen der klassischen Kontinuumtheorie, wie sie im Kontext der Ostwald-Reifung entwickelt wurde, verstehen [7]. Dies zeigt, dass der Zerfall diffusionslimitiert ist. Allerdings folgt der Zerfall von Inseln mit weniger als 5000 Atomen nicht mehr den einfachen Potenzgesetzen, wie sie die Ostwald-Reifungstheorie vorhersagt, sondern zeigt theoretisch erwartete Abweichungen [7].

Um quantitative Informationen über die für den Zerfall von Inseln relevanten atomaren Prozesse zu erhalten, haben wir spezielle Nanostrukturen erzeugt. Die Abbildungen 4a und 4b zeigen zwei dieser geschlossenen Strukturen. Obwohl sich der Weg des einzelnen Atoms nicht verfolgen lässt, limitiert ein wohldefinierter äußerer Rand die Zielpunkte der Atome. Durch diese und ähnliche Strukturen ist es möglich, die Stufenenergie zu  $0,69$  eV/nm, die so genannte Ehrlich-Schwoebel-Barriere (die die Adatomdiffusion über Stufenkanten erschwert) zu  $0,13$  eV und die Aktivierungsbarriere für das Lösen eines Atoms aus einer Stufenkante zu  $0,71$  eV zu bestimmen [8].

Die gewonnenen Resultate werden zur iterativen Berechnung komplexerer Inselanordnungen benutzt, die nicht mehr analytisch lösbar sind (Abb. 4c). Abbildung 4d zeigt die Entwicklung der Inselflächen. Prinzipiell wachsen – wie in der Ostwald-Reifung erwartet – die größeren Inseln auf Kosten der kleineren. In der zweidimensionalen Ostwald-Reifung ist nun in Analogie zur dreidimensionalen Abnahme der Oberfläche die Abnahme der Stufenlänge die treibende Kraft der Reifung. Im Detail sieht man aber Abweichungen (durch Pfeile markiert), die darauf hinweisen, dass die klassische Annahme des *mean-field* (homogene Adatomkonzentration zwischen den Inseln) für diese Inselverteilungen nicht anwendbar ist. Die lokale Natur der Ostwald-Reifung in Inselkonglomeraten wird darum in einem Modell mit paarweiser Wechselwirkung nächster Nachbarn berücksichtigt [9]. Auf diese Weise ist eine

Vorhersage über viele Stunden möglich (vgl. Abb. 4d mit Abb. 4e). Wird die Inselumgebung mitberücksichtigt, eignet sich die Theorie der Ostwald-Reifung also, um die Alterung von Nanostrukturen auf Oberflächen vorherzusagen. Und wenn die Materialkonstanten bekannt sind, ist mithilfe der erweiterten Ostwald-Reifungstheorie auch das Reifungsverhalten bei anderen Elementen oder Legierungen vorhersagbar. Im Umkehrschluss lässt sich nun die notwendige Größe einer Struktur aus einem bestimmten Material hinsichtlich ihrer inneren Stabilität für einen vorgegebenen Zeitraum bestimmen.

### Brownsche Bewegung

Die zufällige Umordnung von Atomen am Rand einer Insel führt zu einer zufälligen Bewegung des Inzelschwerpunktes über die Oberfläche (Abb. 5). Im Prinzip können zwei Prozesse für diese Bewegung verantwortlich sein: Entweder bewegen sich die Atome entlang des Randes der Insel, oder die Atome lösen sich vom Inselrand, diffundieren über die Terrasse und lagern sich schließlich an einen anderen Teil der Insel wieder an. Durch Messung des Diffusionskoeffizienten der Inseln in Abhängigkeit von der Inselgröße und der Temperatur lassen sich die Prozesse prinzipiell unterscheiden und die Aktivierungsenergien bestimmen.

Die fcc(110)-Oberfläche besteht aus dichtgepackten Reihen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abb. 6a). Für diesen Fall erwartet man, dass die Inselbewegung in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung auf Terrassendiffusion basiert. Damit sollte für die Diffusivität  $D_x$  in diese Richtung ein Skalierungsgesetz von

$$D_x \propto e^{-E/kT}/A \quad (1)$$

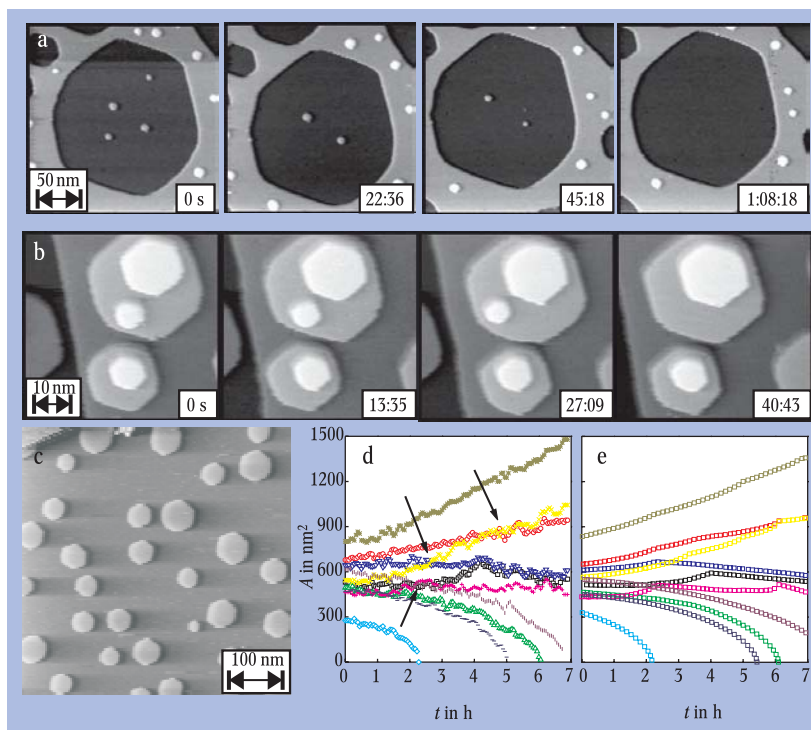
gelten, mit der Aktivierungsenergie  $E$  für die Bewegung einer Insel der Fläche  $A$  [10].

Die Energiebarriere für das Abdampfen vom Inselrand der offenen Stufenkante auf Ag(110) ist mit 0,45 eV deutlich kleiner als die Barriere für Randdiffusion (0,56 eV) [11]. Bei Temperaturen zwischen 175 K und 220 K bewegt sich die Insel in der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung deswegen aufgrund der Terrassendiffusion [10]. Abbildung 6a zeigt die Schwerpunktsbewegung zweier Inseln ähnlicher Größe bei 194 K. Diese Bewegung ist entlang der dicht gepackten Reihen zufällig und unbeschränkt. Die Extremalpositionen unterscheiden sich im geeigneten Zeitintervall um etwa acht atomare Abstände. Die Bewegung senkrecht der dichtgepackten Reihen ist hingegen nicht möglich. Die scheinbare Bewegung um weniger als zwei atomare Abstände reflektiert lediglich eine Umordnung des Inselrandes [10].

Wird nun die Diffusivität  $D$  über  $1/A$  aufgetragen, sieht man, dass das universelle Skalierungsgesetz (Gleichung 1) sowohl in den Experimenten (Abb. 6b) als auch in kinetischen Monte-Carlo-Simulationen (Abb. 6c) gilt. Die Bewegung der Leerstelleninsel wird also in der Tat durch Adatome dominiert, die sich vom Inselrand lösen und über die Terrasse diffundieren. Die Aktivierungsenergie  $E$  der Leerstelleninsel-Bewegung lässt sich nun mithilfe eines Arrhenius-Graphen bestimmen, d. h. indem der bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Vorfaktor halblogarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen wird (Abb. 6d). Die Steigung der Geraden entspricht der Aktivierungsenergie der Leerstelleninselbewegung  $E = (0,42 \pm 0,03)$  eV.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung monoatomar hoher oder tiefer Inseln lässt sich mit dynamischen RTMs beobachten. Dadurch werden Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden atomaren Prozesse und deren Aktivierungsenergien möglich. Zur Interpretation werden dabei etablierte Skalierungstheorien verwendet und an zweidimensionale Strukturen auf der Nanometerskala angepasst. Beispielhaft für (quasi-)isotrope Oberflächen wurde anhand von Ag(111) gezeigt, dass der Zerfall der Inseln diffusionslimitiert und stark umgebungsabhängig ist. Durch gezielte Herstellung von „Nanolabors“ ließen sich die Stufenenergie, die Aktivierungsenergie für das Abdampfen vom Inselrand und die Ehrlich-Schwoebel-



**Abb. 4:**

Um quantitative Informationen über die für den Zerfall von Inseln auf Ag(111) relevanten atomaren Prozesse zu erhalten, wurden spezielle Nanostrukturen erzeugt und über lange Zeiten mit dem RTM beobachtet:

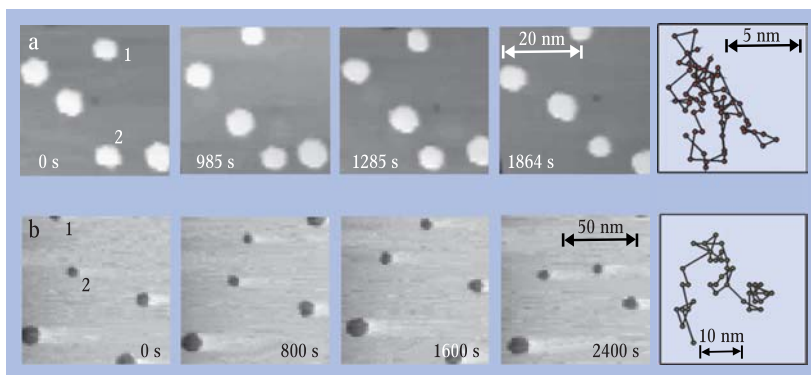
► a) Inselkonglomerat in Leerstelleninsel bei 277 K; Zeit in h:min:s

► b) Adatominseln auf Adatominseln bei 279 K; Zeit in min:s

► c) Konglomerat von Adatominseln

► d) Experimentelle Entwicklung der Inselfläche  $A$  bei Raumtemperatur; die Pfeile markieren Kreuzungspunkte, die in der klassischen „mean field“ Ostwald-Reifungstheorie nicht erklärbar sind.

► e) Theoretisch berechnete Inselentwicklung bei alleiniger Kenntnis der Ausgangsverteilung und Anfangsgröße der Inseln in (d).



**Abb. 5:**

Inselbewegung auf Ag(111): RTM-Bilder und Schwerpunktsbewegung der Inseln 1 und 2

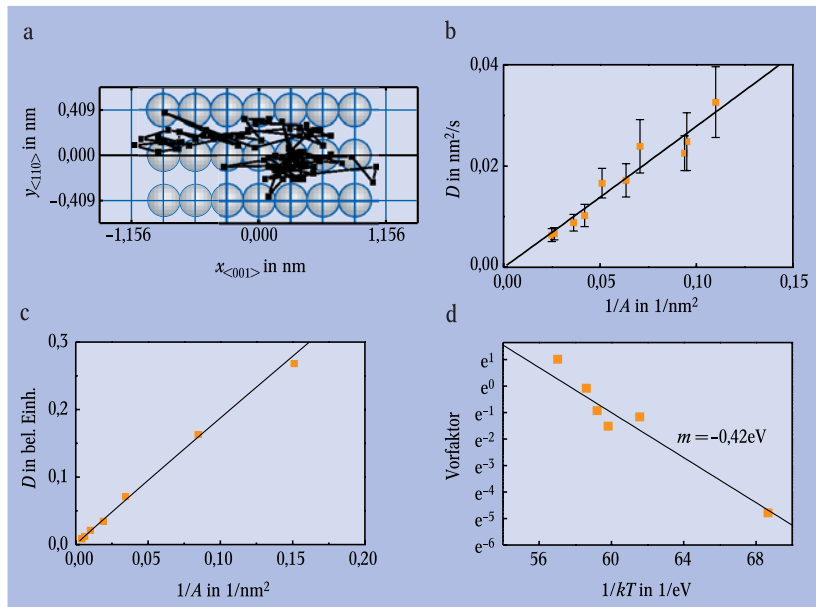
► a) Adatominseln bei 277 K,  $\Delta t = 30$  s

► b) Leerstelleninseln bei Raumtemperatur,  $\Delta t = 100$  s.



Barriere bestimmen. Für Ag(110) als beispielhafte anisotrope Oberfläche wurde gezeigt, dass der Diffusion von Leerstelleninseln eine atomare Terrassendiffusion zugrunde liegt.

In Zukunft sind mehrere Projekte mit dem Ziel geplant, die bisherigen grundlegenden Erkenntnisse auf realistischere, d. h. auf technologisch relevantere Systeme



**Abb. 6:** Bewegung von Leerstelleninseln auf Ag(110):  
 ► a) Schwerpunktsbewegung zweier Inseln mit  $A_1 = 1,6 \text{ nm}^2$  und  $A_2 = 1,5 \text{ nm}^2$  bei 194 K,  $\Delta t = 22 \text{ s}$ , Gitter ist atomares Gitter

► b, c) Diffusivität in Abhängigkeit von der Inselgröße, experimentell bei 194 K (b) und basierend auf kinetischer Monte-Carlo-Simulation bei 300 K (c)  
 ► d) Arrhenius-Graph des Vorfaktors zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

me zu übertragen. Einerseits sollen die an homoepitaktischen Systemen gewonnenen Erkenntnisse auf heteroepitaktische Systeme erweitert werden. Dabei ist insbesondere der stabilisierende oder destabilisierende Einfluss der Gitterfehlpassung auf Reifungsphänomene von Interesse. Andererseits soll auch der Einfluss verschiedener Gase auf das Diffusions- und Zerfallsverhalten untersucht werden, insbesondere von Hauptbestandteilen der Luft (d. h. Sauerstoff und Stickstoff) und aggressiven Umweltgasen wie Schwefelverbindungen. Mit diesen neuen Projekten nähern wir uns dann der eingangs gestellten Frage zur Stabilität von technologisch verwendbaren Nanostrukturen.

### Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung vieler. Danken möchte ich G. Comsa, G. Rosenfeld und M. Eßer, die am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik (IGV) des Forschungszentrums Jülich zu den in diesem Artikel präsentierten Ergebnissen beigetragen haben. Besonderer Dank gilt auch F. Besenbacher und E. Lægsgaard, ohne die die Messungen an der Universität Aarhus nicht möglich gewesen wären.

### Literatur

- [1] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **34**, 495 (1900).
- [2] R. P. Feynman, Eng. Eci. **23**, 22 (1960); F. T. Hong, Molecular Electronics, Plenum, New York 1989; Engineering a Small World: From Atomic Manipulation to Microfabrication, Science **254**, 1269 (1991); K. E. Drexler, Nanosystems: Molecular Machinery Manufacturing and Computation, Wiley, New York 1995; E. Regis, Nano! Remaking the World Atom by Atom, Brown/Bantam 1995.
- [3] W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993); L. N. Lewis, Chem. Rev. **93**, 2693 (1993); Clusters, Science **271**, 877 (1996).
- [4] www.ifa.au.dk/camp/stmmovies.htm und www.physik.fu-berlin.de/~kmorgens/filme.html
- [5] M. Eßer, K. Morgenstern, G. Rosenfeld und G. Comsa, Surf. Sci. **402-404**, 341 (1998).
- [6] D. C. Schlößer, K. Morgenstern, L. K. Verheij, G. Rosenfeld, F. Besenbacher und G. Comsa, Surf. Sci. **465**, 19 (2000).
- [7] K. Morgenstern, G. Rosenfeld und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **76**, 2113 (1996).
- [8] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, E. Lægsgaard, F. Besenbacher und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **80**, 556 (1998).
- [9] K. Morgenstern, G. Rosenfeld und G. Comsa, Surf. Sci. **441**, 289 (1999).
- [10] K. Morgenstern, E. Lægsgaard und F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **86**, 5739 (2001).
- [11] K. Morgenstern, E. Lægsgaard, I. Stensgaard und F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **83**, 1613 (1999).

### Die Autorin

**Karina Morgenstern**, 34, forscht seit 1999 in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Rieder an der FU Berlin. Sie studierte Physik und Informatik an der Universität Bonn und in Knoxville, Tennessee. In Bonn erwarb sie sowohl ein Diplom in Physik als auch in Informatik. Für ihre Dissertation über die Dynamik von Nanostrukturen auf Ag(111) wurde Karina Morgenstern mit dem Günther-Leibfried-Preis des Forschungszentrums Jülich ausgezeichnet. Bevor sie nach Berlin ging, forschte sie als Postdoc an der Universität Aarhus und an der Universität Lausanne. Neben Forschung und Lehre widmet sich die begeisterte Chorsängerin dem Klarinette Spielen. Da sie außerdem hervorragend Ski fährt, konnte sie auf Winterkonferenzen schon so manchen alpenerfahrenen Kollegen abhängen.

