

einfluss. In der Hauptsache entstehen dabei als Folge der mechanischen Deformation Leerstellenagglomerate<sup>9</sup>, die bei Temperung als Leerstellenquellen wirksam sind. Demzufolge konnte auch an ungetemperten eine höhere Leitfähigkeit als an ge-

temperten Proben beobachtet werden, woraus sich eine erhöhte Kationenleerstellenkonzentration in ungetemperten Kristallen ergibt, die eine verringerte Beweglichkeit der Edelgasatome verursacht<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> F. FRÖHLICH u. P. GRAU, Phys. Stat. Sol. **8**, 917 [1965].

<sup>10</sup> F. W. FELIX u. M. MÜLLER, wird veröffentlicht.

## Untersuchung zur Keimbildung von Gold auf NaCl-Einkristallspaltflächen im Ultrahochvakuum

H. SCHMEISSER und M. HARSDORFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1896—1905 [1970] ; eingegangen am 24. Juli 1970)

The present paper presents the results of an investigation of the nucleation process during the formation of evaporated gold films on UHV cleaved rocksalt single crystals. The dependence of the nucleation rate and the sticking coefficient on the substrate temperature and deposition rate has been studied in detail. The results are interpreted in terms of a kinetic nucleation model. It is shown that this interpretation based upon atomistic considerations is successful and allows to determine the main model parameters, such as the binding energy of the single atom to the substrate or the activation energy of surface diffusion. An upper limit can be given for the jump distance of the single atom.

Untersuchungen des Epitaxieverhaltens von Goldaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden im UHV hatten u. a. das wesentliche Ergebnis, daß für die Ausbildung der Orientierungseigenschaften dem Keimbildungsprozeß eine entscheidende Bedeutung zukommt. Eine mittlere Schichtdicke von weniger als 20 Å reicht bereits aus, die Eigenschaften der Schicht vorzugeben und das Kondensat bei weiterer Bedampfung weitgehend unabhängig von den experimentellen Parametern eigengesetzlich weiterwachsen zu lassen<sup>1</sup>. Um zu einem umfassenden Verständnis der an der Schichtentstehung beteiligten Prozesse zu gelangen, ist es daher notwendig, die Vorgänge während des frühesten Wachstumsstadiums zu untersuchen.

Die Bemühung um das Verständnis dieser Prozesse hat zur Formulierung verschiedener Theorien geführt, die sich in der Art der Beschreibung grundsätzlich unterscheiden: Einerseits wird eine phänomenologische Beschreibung auf Grund der Thermodynamik versucht<sup>2,3</sup>, während andererseits rein

mikroskopisch-atomische Betrachtungen durchgeführt werden<sup>4,5,6,7</sup>.

Auch die bisherigen experimentellen Ergebnisse auf diesem Gebiet unterscheiden sich erheblich. Während z. B. INUZUKA und UEDA<sup>8</sup> praktisch überhaupt keine Abhängigkeit der Keimdichte von Zeit, Aufdampftrate und Unterlagetemperatur gefunden haben, berichtet POPPA von einer Variation über mehrere Größenordnungen<sup>9</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird das früheste Wachstumsstadium an der Substanzkombination Au/NaCl unter den sauberen Bedingungen des Ultrahochvakuums untersucht. Das gewonnene experimentelle Material wird anschließend mit den Aussagen der kinetischen Keimbildungstheorie verglichen.

### I. Durchführung der Untersuchungen

Die Experimente wurden in derselben UHV-Aufdampfanlage durchgeführt wie die bereits zitierten Epitaxieexperimente von ADAM. Die Beschreibung

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. HARSDORFF, Institut für Angewandte Physik, D-2000 Hamburg 36, Jungiusstraße 11.

<sup>1</sup> R. W. ADAM, Z. Naturforsch. **23 a** 1526 [1968].

<sup>2</sup> R. BECKER u. W. DÖRING, Ann. Phys. **24**, 719 [1935].

<sup>3</sup> J. P. HIRTH u. G. M. POUND, Condensation and Evaporation, Pergamon Press, London 1963.

<sup>4</sup> J. FRENKEL, Z. Phys. **26**, 117 [1924].

<sup>5</sup> G. ZINSMEISTER, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1966.

<sup>6</sup> G. ZINSMEISTER, Thin Solid Films **2**, 497 [1968].

<sup>7</sup> M. HARSDORF, Z. Naturforsch. **23 a**, 1253 [1968].

<sup>8</sup> T. INUZUKA u. R. UEDA, Surface Sci. **8**, 445 [1967].

<sup>9</sup> H. POPPA, J. Appl. Phys. **38**, 3883 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der wesentlichen Merkmale dieser Apparatur findet sich in <sup>1</sup>.

Da die verwendete Apparatur keine Möglichkeit bietet, die Schicht während des Wachstums zu beobachten, wurde eine „Momentaufnahmetechnik“ verwendet, um die zeitliche Entwicklung der Schicht aufzulösen. Dabei wird bei einer konstanten Kombination von Aufdampfrate und Unterlagetemperatur eine Serie von Schichten hergestellt, deren Bedampfungszeiten in kleinen Schritten variiert werden. Eine solche Serie gibt die zeitliche Entwicklung einer Schicht wieder, die bei dieser Parameterkombination aufgedampft wird. Um Veränderungen beim Belüften zu vermeiden, wurden die Schichten unmittelbar im Anschluß an die Goldbedampfung im UHV mit einer ca. 200 Å dicken Kohledeckschicht überdampft<sup>10</sup>, nach dem Belüften von der NaCl-Unterlage abgelöst und im Elektronenmikroskop\* untersucht. Von den Präparaten wurden an verschiedenen Stellen elektronenmikroskopische Bilder aufgenommen, anhand derer die im weiteren beschriebenen Messungen durchgeführt wurden.

### 1. Wachstumsstadien einer Goldaufdampfschicht auf NaCl

Die Auswertung der Bildserien bestätigt zunächst das bekannte Ergebnis, daß das Wachstum der Gold-Aufdampfschichten auf Steinsalz in drei charakteristischen Stadien erfolgt: Zunächst erscheinen während des Keimbildungsstadiums statistisch über die Unterlage verteilt Anhäufungen von Aufdampfmateriale. Die Dichte dieser kleinen Kristallite wächst während des Keimbildungsstadiums mit der Zeit an.

Im zweiten Stadium, dem Koaleszenzstadium, dominiert der Prozeß des Zusammenwachsens benachbarter Aggregate. Das führt zur Bildung einer zusammenhängenden Schicht, die aber noch Lücken aufweist, die im dritten Stadium aufgefüllt werden, so daß schließlich eine geschlossene Schicht entsteht. In Abb. 1 sind typische Phasen dieser Wachstumsstadien gezeigt.

Für die vorliegende Untersuchung ist besonders das erste Stadium interessant. In Abb. 2 ist dieses Stadium zeitlich weiter aufgelöst. Die Bildserie zeigt deutlich die zeitliche Zunahme der Keimdichte. Im

Teilbild e) ist der Verlauf der Keimdichte  $N$  mit der Zeit quantitativ dargestellt. Es zeigt sich, daß dieser Verlauf innerhalb der Fehlergrenzen zeitlinear ist. Wie die Experimente zeigen, ist die Steigung der  $N(t)$ -Kurve in charakteristischer Weise abhängig von den experimentellen Parametern, Unterlagetemperatur  $T$  und Aufdampfrate  $N_D$ . Diese Abhängigkeit wurde im Temperaturintervall von  $T = 270^\circ\text{C}$  bis  $450^\circ\text{C}$  und im Aufdampfatenbereich von  $N_D = 0,45 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  bis  $N_D = 53 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  systematisch untersucht.

## 2. Keimbildungsrate

### a) Meßverfahren

Eine wesentliche Größe, die den Keimbildungsprozeß beschreibt, ist die Keimbildungsrate  $J$ , d. i. die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit neu gebildeten stabilen Aggregate. — Ein Aggregat ist als „stabil“ zu bezeichnen, wenn seine Wahrscheinlichkeit, wieder zu zerfallen, vernachlässigbar klein ist gegen die Wahrscheinlichkeit zu wachsen (vgl. Abschnitt II.2). Um die Keimbildungsrate zu bestimmen, wird, wie oben geschildert, eine Serie von „Momentaufnahmen“ bei einer bestimmten Parameterkombination ( $T, N_D$ ) hergestellt. Durch Auszählen der Aggregate auf den elektronenmikroskopischen Bildern wird dann die Keimdichte  $N$  in Abhängigkeit von der Bedampfungszeit  $t_D$  bestimmt, der Bereich des linearen Anstiegs aufgesucht und das Steigungsmaß in diesem Bereich bestimmt. Es ist

$$J = dN/dt. \quad (1)$$

Diese Beziehung ist nicht trivial; denn während  $J$  die Bildung stabiler, in vielen Fällen submikroskopischer Aggregate beschreibt, gibt  $dN/dt$  die Zunahme der im elektronenmikroskopischen Bild sichtbaren Keime an. Die kleinsten stabilen Keime sind u. U. Anhäufungen von wenigen Atomen, die kleinsten sichtbaren Aggregate enthalten jedoch bei der routinemäßig erreichten Meßgrenze von 20 Å bei Gold bereits größenordnungsmäßig 100 Atome. Daher sind  $J$  und  $dN/dt$  nur dann gleich, wenn sich während des betreffenden Wachstumsstadiums die Dichte der im Elektronenmikroskop nicht nachgewiesenen Keime nicht ändert.

Dies ist aber gerade eine Aussage der kinetischen Keimbildungstheorie, derzufolge eine merkliche Bildung von Aggregaten einer bestimmten Größe erst dann erfolgt, wenn die Dichte aller kleineren Aggregate ihren Sättigungswert erreicht hat (vgl. 5).

<sup>10</sup> L. BACHMANN u. H. HILBRAND, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1966.

\* Philips EM 200.

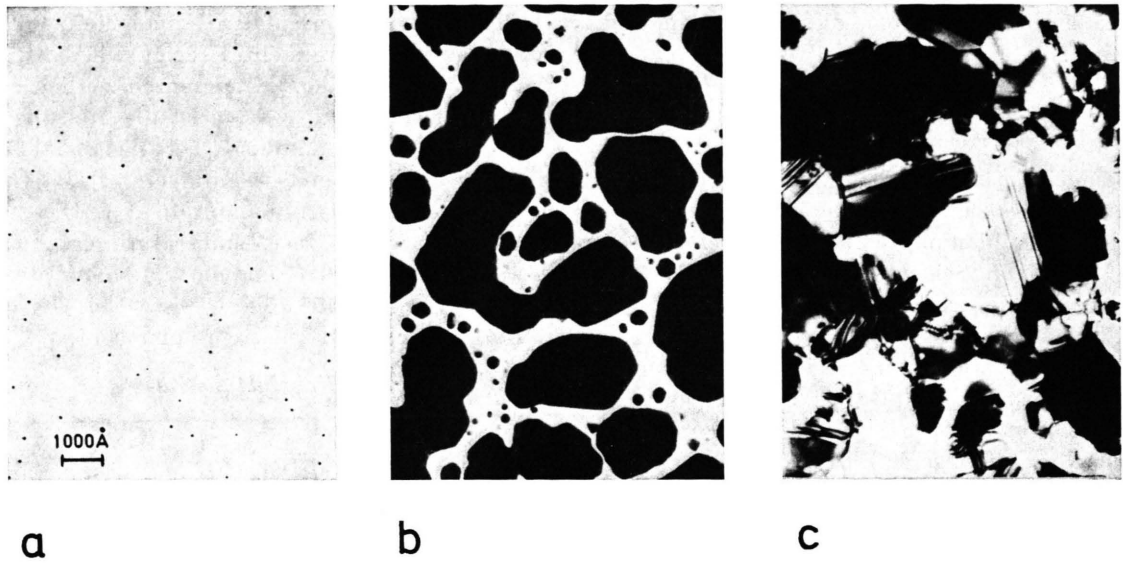


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der drei typischen Schichtbildungsstadien (Keimbildung, Koaleszenz, Auffüllung).

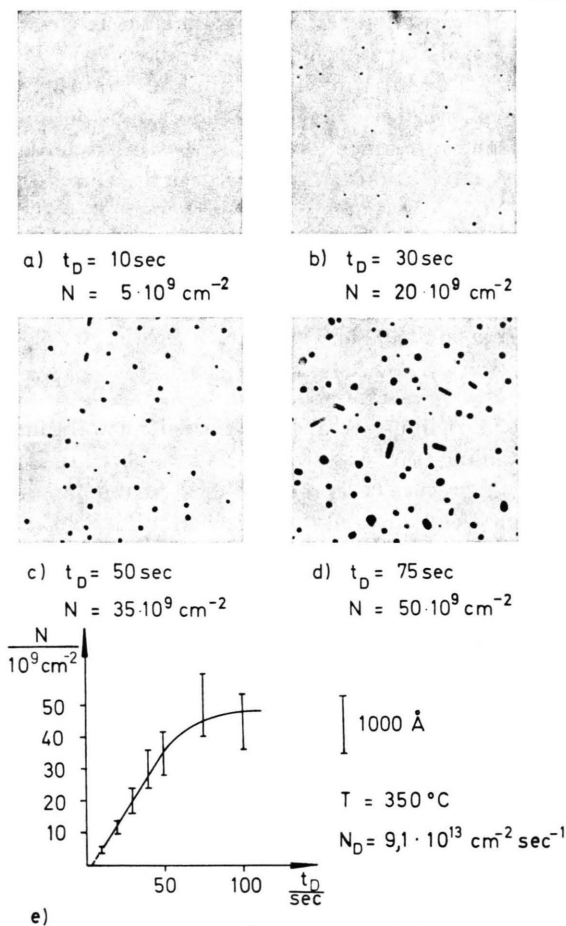


Abb. 2. Zeitliche Änderung der Keimdichte im Keimbildungsstadium.

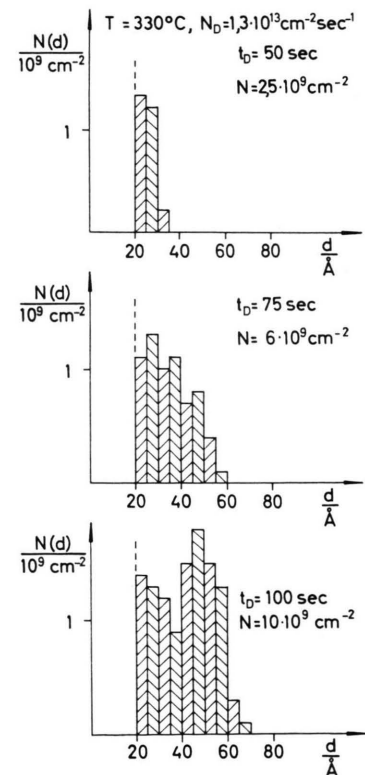


Abb. 3. Keimgrößenverteilung im Keimbildungsstadium

Eine Stütze für die Richtigkeit dieser Annahme liefert die Analyse der Größenverteilung der sichtbaren Keime: Die Histogramme in Abb. 3 zeigen, daß sich trotz wachsender Gesamtkemddichte die

Dichte der Keime unmittelbar über der Sichtbarkeitsschwelle praktisch nicht ändert.

Daraus kann geschlossen werden, daß dies auch für die Dichte der Keime unterhalb der Sichtbarkeitsschwelle gilt, daß also die Beziehung (1) gilt und daß daher die Messung in der geschilderten Weise durchgeführt werden darf.

Bei den Messungen stellte es sich heraus, daß neben den Parametern  $T$  und  $N_D$  auch der spezielle Spaltflächenbereich, auf dem die Schicht entsteht, einen wesentlichen Einfluß auf das Keimbildungsverhalten ausübt. Es zeigte sich, daß z. B. die Dichte der beim Spalten entstandenen Spaltstufen, die bei der nachfolgenden Bedampfung dekoriert werden, einen erheblichen Einfluß auf die Keimdichte hat<sup>11</sup>. Es wurden auf stark gestörten Oberflächen mehr als doppelt so hohe Keimdichten gemessen, als auf stufenfreien bei gleichen Aufdampfparametern. Diese Unterschiede lassen sich nicht als bloße statistische Streuung erklären, da die jeweils untersuchten Flächenbereiche so groß sind, daß der mittlere statistische Fehler kleiner als 10% ist.

Da eine statistische Keimbildung, wie sie dem später diskutierten Modell zugrunde liegt, nur auf einem ungestörten Oberflächenbereich zu erwarten ist, wurden nur solche elektronenmikroskopischen Bilder, auf denen keine Dekoration zu erkennen war, bei der Auswertung berücksichtigt. Die damit erfaßten Bereiche, die nach BETHGE<sup>11</sup> ungestört und daher für die vorliegende Untersuchung einzig interessant sind, ließen sich auf praktisch allen Präparaten in genügender Ausdehnung (Größenordnung  $10^{-7} \text{ cm}^2$ ) finden, so daß diese Auswahl nicht zur Unterdrückung von experimentellem Material geführt hat. Ausgewertet wurden insgesamt 1000 elektronenmikroskopische Bilder von über 300 Präparaten. Die auf diese Weise ermittelten Keimdichten waren auf ca. 20% reproduzierbar. Für die auf der Basis dieser Keimdichtewerte ermittelten Werte der Keimbildungsrate ist ein relativer Fehler von 15% typisch. Dieser Fehler ist an die Meßpunkte in den folgenden Diagrammen angeheftet.

#### b) Meßergebnisse

Die Abhängigkeit der Keimbildungsrate von den Aufdampfparametern  $T$  und  $N_D$  ist in den Abbn. 4, 5 zusammengefaßt. Aus den Diagrammen erkennt

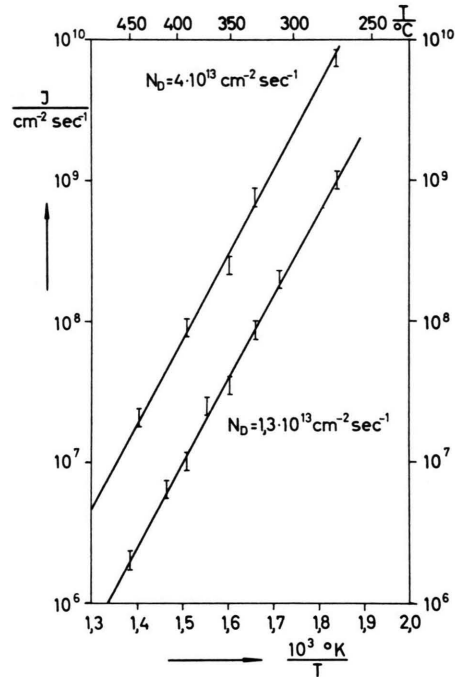


Abb. 4. Abhängigkeit der Keimbildungsrate von der Unterlagetemperatur (Parameter: Aufdampfrate).

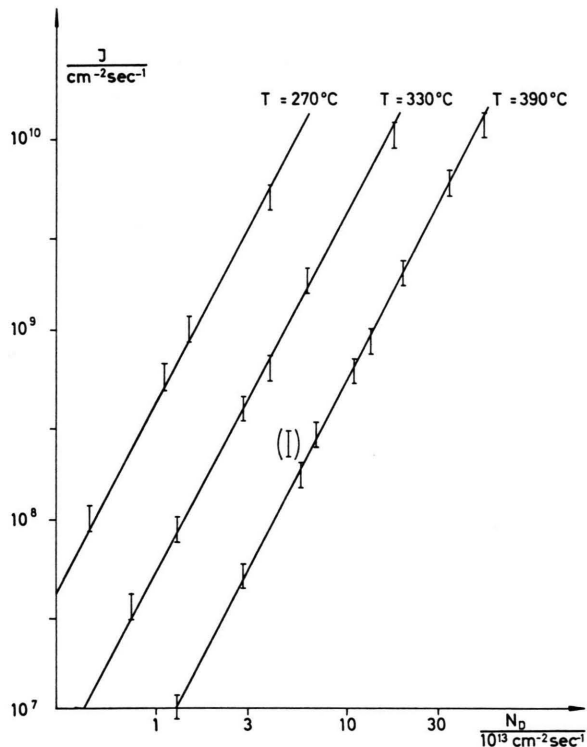


Abb. 5. Abhängigkeit der Keimbildungsrate von der Aufdampfrate (Parameter: Unterlagetemperatur).

<sup>11</sup> H. BETHGE, W. KELLER, Z. Naturforsch. 15a, 271 [1960].



man, daß die Keimbildungsrate dem Quadrat der Aufdampftrate proportional ist und daß darüber hinaus ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Keimbildungsrate und der reziproken absoluten Unterlagetemperatur besteht.

Die Kombination der Ergebnisse beider Messungen ergibt, daß für den Logarithmus der Keimbildungsrate gilt:

$$\lg\left(\frac{J}{\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}}\right) = A + 2\lg\left(\frac{N_D}{\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}}\right) + \frac{B}{T}. \quad (2)$$

Aus den Messungen erhält man

$$A = -28, \quad B = 5,9 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{K}. \quad (3)$$

### 3. Kondensationskoeffizient

#### a) Meßverfahren

Eine zweite Größe, die den Keimbildungsprozeß beschreibt, ist der Kondensationskoeffizient  $\alpha$ . Der Kondensationskoeffizient beschreibt die Erscheinung, daß zu Beginn der Kondensation nur ein Teil des zum Schichtwachstum angebotenen Materials auf der Unterlage kondensiert. Der Kondensationskoeffizient ist durch:

$$\alpha = \frac{N_D - N_\uparrow(t)}{N_D} \quad (4)$$

definiert. Dabei bezeichnet  $N_\uparrow$  die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit wiederverdampfenden Atome.

Die Differenz  $N_D - N_\uparrow$  ist gerade die zeitliche Änderung der Anzahl der pro Flächeneinheit kondensierten Atome. Daher gibt  $(N_D - N_\uparrow) m_1$  \*\* die zeitliche Änderung der auf die Flächeneinheit bezogenen Massenbelegung an. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erhält man für (4):

$$\alpha = \frac{dm(t)}{dt} \frac{1}{N_D m_1}. \quad (5)$$

Zur Messung des Haftkoeffizienten ist es also notwendig, die zeitliche Änderung der Massenbelegung aufzunehmen. Auch hier wurde wieder eine „Momentaufnahmetechnik“ verwendet. Zur Messung der Massenbelegung diente bei Präparaten mit einer mittleren Belegung von mehr als  $50 \cdot 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$  (s. Anm. 12) die Röntgen-Fluoreszenzmethode.

Im Zusammenhang mit den Keimbildungsexperimenten wurde der Kondensationskoeffizient  $\alpha_0'$  im frühesten elektronenmikroskopisch beobachtbaren

Stadium untersucht (der Kondensationskoeffizient  $\alpha_0$  zu Beginn der Kondensation ist nicht beobachtbar, da sich das Wachstum noch im submikroskopischen Bereich abspielt). Die Massenbelegungen der Schichten liegen in diesem Stadium um mehr als eine Größenordnung unter der o. a. Grenze. Um sie dennoch auswerten zu können, wurde ein „geometrisches“ Verfahren zur Massenbestimmung entwickelt.

Bei diesem Verfahren wird vorausgesetzt, daß sich die Gestalt der Keime beim Wachstum nicht verändert (gleichmäßiges dreidimensionales Wachstum). Dann ist die Masse der Aggregate proportional zur dritten Potenz ihres Durchmessers. Für die Massenbelegung gilt dann die Beziehung:

$$m = C N \bar{d}^3. \quad (6)$$

Der Eichfaktor konnte im Anschluß an die Röntgen-Fluoreszenzmessungen zu  $C = 6,5 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt werden.

Zur Messung von  $\alpha_0'$  wird anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der ersten, sichtbare Keime zeigenden Schichten  $N$  und  $\bar{d}^3$  bestimmt und dann gemäß (6) die Massenbelegung berechnet. Aus den so gewonnenen Werten wird  $\alpha_0'$  gemäß

$$\alpha_0' = \frac{\Delta m}{\Delta t_D} \cdot \frac{1}{N_D m_1}$$

erhalten.

Dieses Verfahren ist mit einem erheblichen Fehler behaftet. Neben den in (6) eingehenden direkten Meßwerten spielt hier auch der nur schätzbare Fehler bei der Extrapolation des Eichfaktors eine wesentliche Rolle. Es erscheint sinnvoll, die so gemessenen Werte für  $\alpha_0'$  bis auf einen Faktor zwei genau anzugeben.

#### b) Meßergebnisse

Da sich der Kondensationskoeffizient mit dem mittleren Keimdurchmesser ändert, ist es notwendig, die Werte bei konstanter Keimgröße zu betrachten. Die in den folgenden Diagrammen zusammengestellten Meßergebnisse sind auf einen mittleren Keimdurchmesser von  $\bar{d} = 30 \text{ Å}$  bezogen. Die Diagramme zeigen, daß der Anfangshaftkoeffizient proportional zur Aufdampftrate ansteigt und daß der Logarithmus von  $\alpha_0'$  der reziproken absoluten Unterlagetemperatur proportional ist.

\*\*  $m_1$  = Masse des Goldatoms.

<sup>12</sup> Dies entspricht einer mittleren Bedeckung von einer Monoschicht.

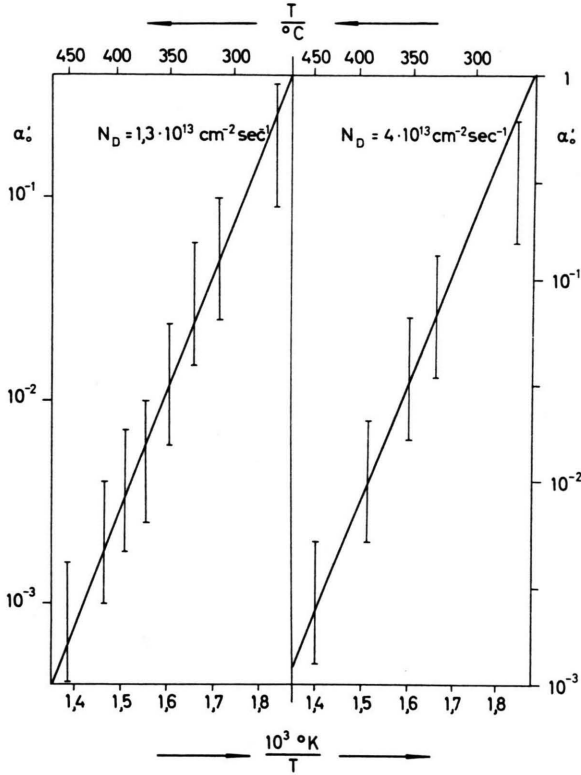


Abb. 7. Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten im frühesten beobachtbaren Stadium von der Aufdampftrate (Parameter: Unterlagetemperatur).

Auch hier lassen sich die Ergebnisse beider Messungen kombinieren. Es ergibt sich die experimentell ermittelte Beziehung:

$$\lg \alpha_0' = A' + \lg \left( \frac{N_D}{\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}} \right) + \frac{B'}{T}. \quad (7)$$

Die Konstanten ergeben sich aus der Messung zu

$$A' = -25, \quad B' = 5,6 \cdot 10^3 \text{ °K}. \quad (8)$$

## II. Deutung der experimentellen Ergebnisse

### 1. Kinetisches Keimbildungsmodell

Die Deutung der Versuchsergebnisse soll auf der Basis der von ZINSMEISTER aus der Frenkelschen Kondensationstheorie entwickelten kinetischen Keimbildungstheorie erfolgen<sup>4,5,6,7</sup>. In diesem Modell wird der Kondensationsprozeß durch ein System von stochastischen Gleichungen beschrieben

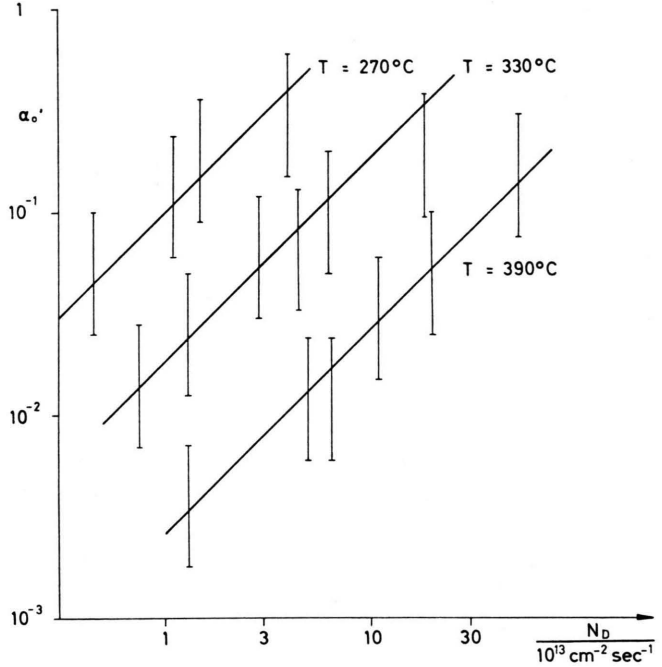


Abb. 6. Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten im frühesten beobachtbaren Stadium von der Unterlagetemperatur (Parameter: Aufdampftrate).

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= N_D - \frac{N_1}{\tau_1} - 2K_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i=2}^{n_{\max}} K_i N_i \\ &\quad + 2 \frac{N_2}{\tau_2} + \sum_{i=3}^{n_{\max}} \frac{N_i}{\tau_i}, \\ \frac{dN_2}{dt} &= K_1 N_1^2 - K_2 N_1 N_2 - \frac{N_2}{\tau_2} + \frac{N_3}{\tau_3}, \\ \frac{dN_3}{dt} &= K_2 N_1 N_2 - K_3 N_1 N_3 - \frac{N_3}{\tau_3} + \frac{N_4}{\tau_4}, \\ &\vdots \\ \frac{dN_n}{dt} &= K_{n-1} N_1 N_{n-1} - K_n N_1 N_n - \frac{N_n}{\tau_n} + \frac{N_{n+1}}{\tau_{n+1}}, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (9)$$

In diesem Gleichungssystem sind die  $N_i$  die Konzentrationen der Aggregate aus  $i$  Atomen, die  $K_i$  die Stoßfaktoren, die die Wahrscheinlichkeit angeben, daß pro Zeit- und Flächeneinheit ein  $i$ -atomiges Aggregat von einem Einzelatom gestoßen wird und sich vergrößert. Die  $\tau_i$  sind die Zeitkonstanten für den Zerfall eines  $i$ -atomigen Aggregats durch Abdissoziation eines Einzelatoms;  $\tau_1$  ist die mittlere Verweilzeit eines Einzelatoms.

Die Stoßfaktoren ergeben sich aus der Diffusionsgeschwindigkeit und dem Wirkungsquerschnitt

(vgl. 5, 7) zu:

$$K_i = \sigma_i v_{\text{diff}} = (a/\tau_0) (d_i + d_1) \exp \{-E_p/kT\}. \quad (10)$$

Hierin bedeutet  $a$  die Sprungweite beim Einzelatomplatzwechsel,  $d_i$  den Durchmesser des  $i$ -lings und  $E_p$  die Anregungsenergie für den Platzwechsel des Einzelatoms. Dabei ist vorausgesetzt, daß nur die Einzelatome beweglich sind. Dementsprechend ist im Stoßfaktor für die Einzelatome die mittlere Relativgeschwindigkeit einzusetzen:

$$K_1 = \sigma_1 v_{\text{rel}} = \frac{8}{\pi} (a/\tau_0) d_1 \exp \{-E_p/kT\}. \quad (11)$$

Die Zeitkonstanten  $\tau_i$  der Rückzerfälle ergeben sich gemäß

$$\tau_i = \tau_0 \exp \{E_i/kT\} \quad (12)$$

aus der Schwingungsdauer der thermischen Oberflächen-schwingung  $\tau_0 = h/kT$  und der Bindungsenergie eines Einzelatoms in einem  $i$ -atomigen Aggregat  $E_i$  (für  $E_1$  ist die Adsorptionsenergie eines einzelnen Atoms an die Unterlage einzusetzen).

Mit wachsender Keimgröße nehmen die Zerfallszeitkonstanten zu, so daß von einer bestimmten Keimgröße an die Zerfallsterme  $N_k/\tau_k$  vernachlässigbar werden gegen die Wachstumsterme

$$K_k N_1 N_k.$$

Die Differentialgleichungen vereinfachen sich dann zu:

$$\frac{dN_k}{dt} = K_{k-1} N_1 N_{k-1} - K_k N_1 N_k.$$

Im Fall sehr großer Bindungsenergien zwischen den Einzelatomen wird bereits der Zwilling so langlebig, daß sämtliche Rückzerfälle vernachlässigt werden können. In diesem Fall vereinfacht sich das Gleichungssystem (9) zu

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= N_D - \frac{N_1}{\tau_1} - 2K_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i=2}^{n_{\max}} K_i N_i, \\ \frac{dN_2}{dt} &= K_1 N_1^2 - K_2 N_1 N_2, \\ \frac{dN_3}{dt} &= K_2 N_1 N_2 - K_3 N_1 N_3, \\ &\vdots \\ \frac{dN_n}{dt} &= K_{n-1} N_1 N_{n-1} - K_n N_1 N_n, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (13)$$

## 2. Keimbildungsrate

Auf Grund des Gleichungssystems (9) läßt sich die Keimbildungsrate angeben. Die Keimbildungs-

rate ist die Bildungsrate der kleinsten stabilen Aggregate. Ein Aggregat ist dann „stabil“, wenn der oben geschilderte Fall vorliegt, daß  $N_k/\tau_k \ll K_k N_1 N_k$  ist. — In Abhängigkeit von der Anzahl  $n$  der im kleinsten stabilen Keim enthaltenen Atome erhält man für die Keimbildungsrate  $J_n$  verschiedene Ausdrücke. Durch vollständige Induktion nach  $n$  bestätigt man die Gültigkeit der Beziehung:

$$J_n = \prod_{i=1}^{n-1} K_i \cdot \prod_{j=2}^{n-1} \tau_j \cdot N_1^n. \quad (14)$$

Zu Beginn der Kondensation ist die Einzelatomkonzentration im wesentlichen durch das Gleichgewicht von Aufdampfrate  $N_D$  und Wiederverdampfung  $N_1/\tau_1$  bestimmt. Nach einer sehr kurzen Auffüllzeit von der Größenordnung  $\tau_1$  gilt für die Einzelatomkonzentration:

$$N_1 = N_D \tau_1. \quad (15)$$

Durch Einsetzen in (14) findet man, daß die Keimbildungsrate sich aufspalten läßt in

$$J_n = f(T) \cdot N_D^n. \quad (16)$$

Das heißt die Potenz mit der sich die Keimbildungsrate über der Aufdampfrate ändert, ist gerade die Anzahl der im kleinsten stabilen Keim enthaltenen Atome. Im vorliegenden Fall läßt sich aus der in Abb. 4 gezeigten quadratischen Abhängigkeit schließen, daß der kleinste stabile Goldkeim auf NaCl bereits der Atomzwilling ist. Daher wird der Kondensationsvorgang durch das vereinfachte Gleichungssystem (13) beschrieben. Die Keimbildungsrate ist die Bildungsrate von Atomzwillingen:

$$J = K_1 N_1^2. \quad (17)$$

Mit den oben angegebenen Beziehungen für  $K_1$  und  $N_1$  erhält man daraus

$$J = (8/\pi) a d_1 \tau_0 N_D^2 \exp \{(2E_1 - E_p)/kT\}. \quad (18)$$

Ein Vergleich mit den Meßergebnissen (Beziehung 2) zeigt zunächst die qualitative Übereinstimmung zwischen dem unter der Bedingung  $n_{\text{stab}} = 2$  abgeleiteten theoretischen Ausdruck und dem Experiment. Darüber hinaus läßt sich anhand von (18) die Energiegröße  $2E_1 - E_p$  bestimmen. Mit dem Wert für  $B$  aus (3) ergibt sich:

$$2E_1 - E_p = 1,18 \text{ eV}. \quad (19)$$

Ein weiterer Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß die Konstante  $A$  aus (3)

gleich  $\lg \left( \frac{8}{\pi} \frac{a d_1}{\text{cm}^2} \frac{\tau_0}{\text{sec}} \right)$  ist, daß also

$$(8/\pi) a d_1 \tau_0 = 10^{-28} \text{ cm}^2 \text{ sec} \quad (20)$$

ist.

Neben der qualitativen Übereinstimmung und dem zunächst nicht überprüfbareren Energiewert ist gerade das letzte Ergebnis ein starkes Argument für die Konsistenz der durchgeführten theoretischen Betrachtung, denn der gemessene Wert für den Vorfaktor steht in überzeugender Übereinstimmung mit der Abschätzung, die man erhält, wenn man für  $a$ ,  $d_1$ ,  $\tau_0$  plausible Werte einsetzt ( $\tau_0 = 10^{-13}$  sec,  $a$ ,  $d_1$  einige  $10^{-8}$  cm).

### 3. Kondensationskoeffizient

Wenn, wie im vorliegenden Fall, bereits der Atomzwillings stabil ist, kann man aus der ersten Gl. (13) den Anfangskondensationskoeffizienten berechnen<sup>13</sup>:

$$\alpha_0' = \frac{N_D - N_1}{N_D} = (1/N_D) \left( \frac{dN_1}{dt} + 2 K_1 N_1^2 + N_1 \sum_{i=2}^{n_{\max}} K_i N_i \right). \quad (21)$$

Das Auffüllstadium mit Einzelatomen ist, wie bereits erwähnt, experimentell nicht zugänglich. Der untersuchte Bereich ist der, in dem die Beziehung  $N_1 = N_D \tau_1$  gilt. Anhand der ersten Gl. (13) läßt sich der Gültigkeitsbereich dieser Näherung abschätzen. Voraussetzung für die Gültigkeit ist, daß

$$N_1/\tau_1 \gg 2 K_1 N_1^2 + N_1 \sum_{i=2}^{n_{\max}} K_i N_i \quad (22)$$

ist. Die linke Seite dieser Ungleichung gibt den von der Oberfläche wiederverdampfenden Anteil an, während die rechte Seite den kondensierenden Anteil wiedergibt. Die obige Ungleichung ist also gleichbedeutend mit der Forderung

$$\alpha_0' \ll 1. \quad (23)$$

Wie ein Blick auf die Meßergebnisse zeigt, ist diese Bedingung aber stets erfüllt, so daß die Näherung als gültig angesehen werden kann. Unter dieser Bedingung führt die Lösung des Gleichungssystems (13) für die Gleichgewichtskonzentrationen der ein-

zelnen Aggregatsgrößen, unabhängig von  $i$ , zu der Beziehung<sup>14</sup>

$$K_i \bar{N}_i = K_1 \bar{N}_1 \quad (\text{vgl. 5}). \quad (24)$$

Die Berücksichtigung dieser Beziehung und der Ausdrücke für  $K_1$  und  $N_1$  in (21) führt für den Kondensationskoeffizienten zu:

$$\alpha_0' = \frac{8}{\pi} a d_1 \tau_0 (n_{\max} + 1) N_D \exp \{ (2 E_1 - E_p)/k T \} \quad (25)$$

in den Experimenten wurde  $n_{\max}$  durch die Wahl eines konstanten mittleren Keimdurchmessers konstant gehalten.

Der Vergleich mit den Meßergebnissen zeigt auch hier zunächst die qualitative Übereinstimmung: Es ist  $\alpha_0'$  proportional zur Aufdampfrate und der Logarithmus von  $\alpha_0'$  ist der reziproken absoluten Unterlagetemperatur proportional.

Aus der Konstanten  $B'$  aus (8) läßt sich ein zweiter, unabhängiger Wert für die Energiegröße  $2 E_1 - E_p$  bestimmen. Es ergibt sich in diesem Fall:

$$2 E_1 - E_p = 1,12 \text{ eV}. \quad (26)$$

Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem aus der Keimbildungsratenmessung erhaltenen erscheint ausreichend, um als Stütze für die Konsistenz dieser Modellvorstellung zu dienen.

Auch hier läßt sich zur Kontrolle der Vorfaktor bestimmen. Der Wert der Konstanten  $A'$  aus (8) liefert, wie der Vergleich von (7) mit (25) zeigt:

$$(8/\pi) a d_1 \tau_0 (n_{\max} + 1) = 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ sec}. \quad (27)$$

In Verbindung mit dem in (20) angegebenen Wert für  $(8/\pi) a d_1 \tau_0$  folgt daraus ein  $n_{\max}$  in der Größe von tausend. Auch dieser Wert befindet sich in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der Abschätzung, die für einen Keimdurchmesser von 30 Å bei einem  $d_1$  von 3 Å und dichtester Kugelpackung der Atome in den Keimen  $n = 740$  liefert.

Die Messung von  $\alpha_0'$  läßt noch eine andere Auswertung zu. Nach ZINSMEISTER<sup>6</sup> werden die individuellen  $K_i$  durch ein über alle Keimgrößen gemitteltes  $K$  ersetzt, das entsprechend dem Wachstum der Keime streng genommen von der Zeit ab-

<sup>13</sup> Die rechte Seite von (21) gibt genau genommen den Anteil des Kondensationskoeffizienten an, der von der heterogenen Kondensation Au-NaCl herrührt. Der gesamte Kondensationskoeffizient enthält neben diesem Anteil noch einen Beitrag, der die homogene Kondensation Au-Au auf schon gebildeten Goldkeimen be-

schreibt. Im Anfangsstadium der Kondensation, d.h., bei sehr geringer Bedeckung der Unterlage mit Goldkeimen sind diese direkten Treffer vernachlässigbar, so daß (21) den Anfangskondensationskoeffizienten angibt.  
<sup>14</sup> Der obere Querstrich bezeichnet hier wie im folgenden die Gleichgewichtskonzentrationen der  $N_i$ .



hängig ist, dessen Zeitabhängigkeit aber hier nicht in die Betrachtung eingeht. Es läßt sich dann schreiben:

$$2 K_1 N_1^2 + N_1 \sum_{i=2}^{n_{\max}} K_i N_i = N_1 K N^+. \quad (28)$$

Dabei gibt  $N^+$  die gesamte Aggregatdichte  $N + N_0$  an, wobei  $N_0$  die Dichte der unsichtbaren Keime ist. Mit der Definition der  $K_i$  und  $N_1 = N_D \tau_1$  erhält man:

$$N^+ K N_1 = N^+ a (\bar{d}^+ + d_1) \exp \{ (E_1 - E_p) / k T \} N_D. \quad (29)$$

Dabei ist  $\bar{d}^+$  der über alle Aggregate gebildete mittlere Aggregatdurchmesser. Bei der Umformung ist, wie der Vergleich von (28) und (29) zeigt, das doppelte Auftreten des Terms  $K_1 N_1^2$  vernachlässigt worden. Dies ist zulässig, da das Produkt  $K_i \bar{N}_i$  für alle  $i$  gleich ist. Bei einer Sichtbarkeitsschwelle von größenordnungsmäßig 100 Atome enthaltenden Aggregaten liegt der Fehler bei dieser Vernachlässigung unterhalb von 1%.

Daraus ergibt sich  $\alpha_0'$  gemäß (21) zu:

$$\alpha_0' = N^+ a (\bar{d}^+ + d_1) \exp \{ (E_1 - E_p) / k T \}. \quad (30)$$

Die Beziehungen (21) und (30) sind natürlich trotz ihrer formalen Verschiedenheit physikalisch identisch, da  $N^+$  und  $\bar{d}^+$  von  $N_D$  und  $T$  abhängig sind.

Um auch den in den elektronenmikroskopischen Bildern nicht sichtbaren Teil berücksichtigen zu können, wird das bereits erwähnte Ergebnis der Theorie benutzt, daß im Gleichgewicht  $K_i \bar{N}_i = K_j \bar{N}_j$  ist. Unter Verwendung dieses Ergebnisses erhält man für das Produkt  $N^+ (\bar{d}^+ + d_1)$  bei  $\bar{d} = 30 \text{ \AA}$  (vgl. Anhang):

$$N^+ (\bar{d}^+ + d_1) \approx N \cdot 60 \text{ \AA}. \quad (31)$$

Damit ergibt sich aus (30):

$$\alpha_0' = N \cdot 60 \text{ \AA} \cdot a \exp \{ (E_1 - E_p) / k T \}. \quad (32)$$

In Abb. 8 ist  $\lg (\alpha_0' / N \cdot 60 \text{ \AA}^2)$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Aus der Steigung der sich ergebenden Geraden läßt sich  $E_1 - E_p$  zu

$$E_1 - E_p = 0,33 \text{ eV} \quad (33)$$

bestimmen. Dieser Wert stimmt zufriedenstellend mit den von HENNING<sup>15-17</sup> ermittelten Werten (0,28 eV bei Berechnung auf Grund eines Insel-

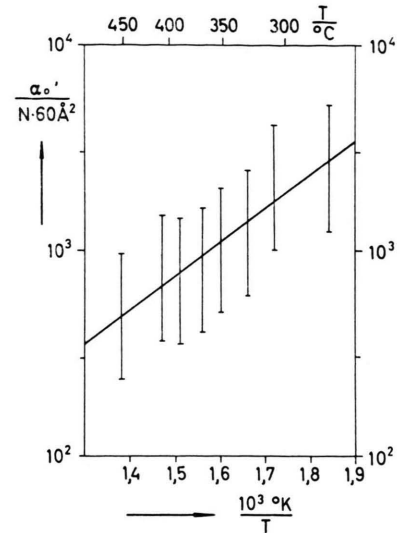


Abb. 8. Kondensationskoeffizient im frühesten beobachtbaren Stadium bezogen auf Keimdichte und mittleren Keimdurchmesser  $\bar{d} = 30 \text{ \AA}$  in Abhängigkeit von der Unterlagetemperatur.

modells, 0,33 eV bei Verwendung eines Stufenmodells) überein.

Der Ordinatenschnitt liefert die Sprungweite beim Einzelatomplatzwechsel. Es ergibt sich formal  $a = 2,6 \text{ \AA}$ , wegen der weiten Fehlergrenzen muß jedoch auf eine solch genaue Angabe verzichtet werden. Es bleibt die Information

$$a < 10 \text{ \AA}.$$

Das heißt, der Platzwechsel erfolgt über Distanzen von der Größenordnung der Gitterkonstante des Unterlagekristalls.

### III. Anhang

#### Berücksichtigung der nicht sichtbaren Aggregate

Das ZINSMEISTER-Modell in der hier diskutierten Näherung liefert die Verteilungsfunktion der verschiedenen Aggregatgrößen implizit über die Beziehung  $K_i \bar{N}_i = K_j \bar{N}_j$ . Mit der Definition der  $K_i$  folgt daraus:

$$\frac{\bar{N}_i}{\bar{N}_j} = \frac{d_j + d_1}{d_i + d_1}. \quad (34)$$

Die sukzessive Lösung des Gleichungssystems (13) unter der Bedingung  $N_1 = \text{const} = N_D \tau_1$  zeigt,

<sup>15</sup> C. A. O. HENNING, Surface Sci. **9**, 277 [1968].

<sup>16</sup> C. A. O. HENNING, Surface Sci. **9**, 296 [1968].

<sup>17</sup> C. A. O. HENNING, Surface Sci. **12**, 308 [1968].

daß die Konzentration einer bestimmten Aggregatgröße erst dann von Null merklich verschieden ist, wenn alle kleineren Aggregate ihre Gleichgewichtskonzentration nahezu erreicht haben<sup>5</sup>. Wird nun die Folge der Werte  $\{\bar{N}_i\}$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, \infty$  durch eine stetige Funktion  $\bar{N}(d)$  ersetzt, so hat nach (34) diese Verteilungsfunktion die Form

$$\bar{N}(d) = \frac{\text{const}}{d + d_1}. \quad (35)$$

Mit (35) soll nun das Produkt  $N^+(\bar{d}^+ + d_1)$  bestimmt werden:

Durch Gewichtung mit der Verteilungsfunktion erhält man für den Mittelwert  $\bar{d} + d_1$  des Keimdurchmessers zwischen zwei Größenschranken:

$$\begin{aligned} \bar{d} + d_1 &= \frac{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \bar{N}(d) (d + d_1) dd}{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \bar{N}(d) dd} \\ &= \frac{d_{\max} - d_{\min}}{\ln[(d_{\max} + d_1)/(d_{\min} + d_1)]}. \end{aligned} \quad (36)$$

Das Integral über die Verteilungsfunktion liefert die Dichte der Keime zwischen diesen Größenschranken:

$$\begin{aligned} N &= \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \bar{N}(d) dd = \text{const} \cdot \\ &\cdot \ln[(d_{\max} + d_1)/(d_{\min} + d_1)]. \end{aligned} \quad (37)$$

$\bar{d}^+ + d_1$  läßt sich auffassen als Mittelwert aus den Mittelwerten des unsichtbaren und des sichtbaren

Anteils:

$$\bar{d}^+ + d_1 = \frac{N_0(\bar{d}_0 + d_1) + N(\bar{d} + d_1)}{N_0 + N}. \quad (38)$$

Dabei ist  $N_0$  die Dichte der nicht sichtbaren Keime und  $\bar{d}_0 + d_1$  der entsprechende Mittelwert. Mit (38) ergibt sich für das Produkt  $N^+(\bar{d}^+ + d_1)$ :

$$N^+(\bar{d}^+ + d_1) = N^+ \cdot \frac{N_0(\bar{d}_0 + d_1) + N(\bar{d} + d_1)}{N_0 + N}. \quad (39)$$

Da  $N^+ = N_0 + N$  ist, folgt daraus:

$$N^+(\bar{d}^+ + d_1) = N(\bar{d} + d_1) \left[ 1 + \frac{N_0(\bar{d}_0 + d_1)}{N(\bar{d} + d_1)} \right]. \quad (40)$$

Das ist aber, wie der Vergleich mit (36) und (37) zeigt, gerade:

$$N^+(\bar{d}^+ + d_1) = N(\bar{d} + d_1) \left[ 1 + \frac{d_{\text{krit}} - d_1}{d_{\max} - d_{\text{krit}}} \right],$$

wobei  $d_{\text{krit}}$  die Sichtbarkeitsschwelle angibt.

Unter den vorliegenden Bedingungen

$$(d_{\text{krit}} = 20 \text{ \AA}, \quad d_1 = 3 \text{ \AA}, \quad \bar{d} = 30 \text{ \AA})$$

gilt:

$$N(\bar{d} + d_1) \left[ 1 + \frac{d_{\text{krit}} - d_1}{d_{\max} - d_{\text{krit}}} \right] \approx 2 N \bar{d}. \quad (41)$$

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danken wir für sein förderndes Interesse und für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung der Untersuchungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte die Durchführung der Arbeit durch die Bereitstellung von Geräten.