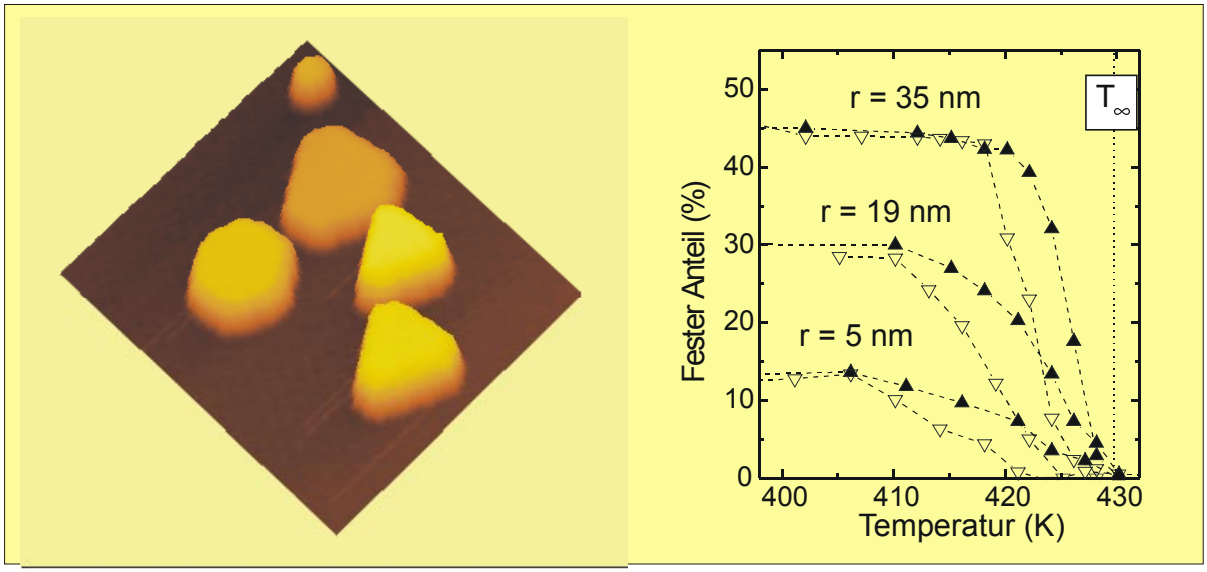
# Charakterisierung des Schmelzverhaltens selbstorganisierter Indium-Nanostrukturen auf $WSe_2$-Substraten




## Dissertation

vorgelegt von


## Markus Dippel


Konstanz, Dezember 2000


Universität Konstanz
Mathematisch - Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

# Charakterisierung des Schmelzverhaltens selbstorganisierter Indium-Nanostrukturen auf $WSe_2$-Substraten

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz
Fachbereich Physik

vorgelegt von

**Markus Dippel**

Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2001
Referent: Prof. Dr. G. Schatz
Referent: Priv. Doz. Dr. J. Boneberg

# Inhaltsverzeichnis

**1. Einleitung ..... 5**

**2. Theoretische Grundlagen ..... 9**

2.1 Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur ..... 9

2.2 Unterkühlungseffekte ..... 13

**3. Experimentelle Methoden und Einrichtungen ..... 15**

3.1 Die UHV-Apparatur PAC-SAU ..... 15

3.2 Augerelektronen-Spektroskopie (AES) ..... 17

3.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ..... 18

3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM) ..... 19

3.5 Gestörte γγ-Winkelkorrelation (PAC) ..... 22

**4. Experimentelle Vorbereitungen ..... 27**

4.1 Eichung des Tunnelmikroskops ..... 27

*4.1.1 Laterale Eichung ..... 27*

*4.1.2 Eichung der vertikalen (z-) Auslenkung ..... 28*

4.2 Eichung der Dampfrate des Indiumverdampfers ..... 29

4.3 Temperaturmessung ..... 31

4.4 Präparation der radioaktiven $^{111}$In-Sonden ..... 32

**5. Experimente zum Schmelzverhalten ..... 35**

5.1 Präparation der $WSe_2$-Substrate ..... 35

5.2 PAC-Experimente an Indiumfilmen auf $WSe_2$ ..... 36

*5.2.1 Herstellung der $^{111}$In-dotierten Indiumfilme ..... 36*

*5.2.2 PAC-Experimente zum Schmelzverhalten der Indiumfilme ..... 37*

5.3 PAC-Experimente an Indiumnanostrukturen auf $WSe_2$ ..... 43

*5.3.1 Inselradius r = 35 nm ..... 44*

*5.3.2 Inselradius r = 19 nm ..... 50*

*5.3.3 Inselradius r = 5 nm ..... 55*

**6. Vergleich zwischen Experiment und Theorie ..... 59**

6.1 Korrelation zwischen Schmelzamplitude und Inselradius ..... 60

6.2 Korrelation zwischen Schmelztemperatur und Inselradius ..... 64

*6.2.1 Vergleich der Schmelzkurven mit den theoretischen Vorhersagen ..... 64*
*6.2.2 Anpassung durch Verkleinerung des Parameters $\sigma_{sl}$ ..... 66*
*6.2.3 Gleichzeitige Anpassung aller Schmelzkurven ..... 70*
*6.2.4 Auswertung durch Vergleich mit Monte Carlo-Simulationen ..... 71*

**7. Zusammenfassung und Ausblick ..... 75**

**8. Anhang ..... 79**

**9. Literatur ..... 81**

# 1. Einleitung

Aus dem Alltag ist jedem der Begriff des Schmelzpunktes einer Substanz vertraut. Man verbindet damit die Vorstellung von einer wohldefinierten thermodynamischen Größe, die insbesondere nicht von extensiven Zustandsvariablen, wie z. B. der Menge an schmelzender Substanz abhängt. Nicht umsonst verwendet man bei der Kalibrierung von Thermometern und Thermoelementen die exakt bekannten Schmelzpunkte verschiedenster Substanzen als Temperaturfixpunkte.

Dieses Bild des Schmelzpunktes als ein Fixpunkt auf der Temperaturskala hat seine Berechtigung in der makroskopischen Welt. Es muß aber modifiziert werden, wenn das untersuchte Objekt Abmessungen im Nanometerbereich besitzt. Experimentell zeigt sich, daß für kleine Teilchen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auftritt, d. h. sie schmelzen, bevor die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ erreicht ist. Der Effekt ist hierbei um so größer, je kleiner die untersuchten Teilchen sind. Diesen Effekt macht man sich schon heute bei der Herstellung gesinterter Proben zunutze, indem man als Ausgangsmaterialien extrem feinkörnige Pulver verwendet (siehe z. B. /Ska98/, /HanV93/). Aufgrund der reduzierten Schmelztemperatur tritt der Phasenübergang bereits deutlich früher auf und der Prozeß kann bei geringeren Temperaturen und Drucken ablaufen. Auch für die Entwicklung der Elektronik ist dieser Effekt von Interesse, wenn die Miniaturisierung der verwendeten Bauelemente mit der momentanen Geschwindigkeit fortschreitet. Die Abmessungen der zur Zeit herstellbaren kleinsten Komponenten liegen in der Gegend von 300 nm, und es wird erwartet, daß die 100 nm-Schwelle bereits im Jahre 2005 unterschritten wird.

Bei der oben beschriebenen größenabhängigen Schmelzpunkterniedrigung handelt es sich um ein altbekanntes Phänomen. Bereits am Anfang dieses Jahrhunderts gab es erste theoretische Überlegungen /Paw09/, die das Auftreten dieses Effektes für kleine Teilchen voraussagen. Nachdem die notwendigen Fortschritte in der Vakuumphysik erzielt und neue Oberflächenuntersuchungsmethoden entwickelt worden waren, konnte der Effekt erstmals Mitte der 50er Jahre experimentell an metallischen Nanostrukturen aus Blei, Zinn und Bismut, deponiert auf verschiedenen Einkristalloberflächen, nachgewiesen werden /Tak54/. Das entscheidende Kriterium, nach dem diese Materialien ausgesucht worden waren, war eine experimentell leicht erreichbare niedrige Schmelztemperatur. Daher war es naheliegend, als eines der nächsten Materialien das Element Indium zu untersuchen, dessen Volumenschmelzpunkt $T_\infty$ bei 429.75 K liegt (siehe z. B. /PócB69/, /BoiP69/, /Coo72/ oder /BerC74/).

Allen diesen frühen Pionierarbeiten ist gemeinsam, daß der Phasenübergang der Nanostrukturen vom festen in den flüssigen Aggregatzustand mittels Elektronenbeugung – teils in Transmissions- und teils in Reflexionsgeometrie – untersucht wurde. Man richtete einen monoenergetischen Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche und detektierte das bei Temperaturerhöhung einsetzende Verschwinden der Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm, das unmittelbar mit dem Verschwinden der langreichweitigen Ordnung in den schmelzenden Inseln korreliert war. Problematisch blieb bei dieser Art von Experimenten der Einfluß des Elektronenstrahls auf die Temperatur der Probe, da dieser je nach Intensität einen nicht unwesentlichen Energiebetrag im System deponiert.

Eine weniger in das System eingreifende Untersuchungsmethode wurde 1982 von Cheyssac und Mitarbeitern vorgestellt /CheK82/. Hierbei wird die zu untersuchende Oberfläche mit Photonen des sichtbaren Spektralbereichs bestrahlt und die reflektierte Intensität detektiert. Man macht sich den Effekt zunutze, daß sich die Reflektivität des deponierten Materials beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand sprunghaft ändert. Das Schmelzen der Nanostrukturen manifestiert sich in diesem Fall in einer sprunghaften Änderung der an der Oberfläche reflektierten Strahlungsintensität. Für Anwendungsbeispiele der Methode auf das Schmelzverhalten von Pb-Nanostrukturen siehe z. B. /CheK88/, /KofC89/ und /KofC94/.

In den vergangenen Jahren hat sich die Anzahl an experimentellen Methoden, die zur Untersuchung von Schmelzprozessen eingesetzt werden, deutlich erhöht. So untersuchten z. B. Peters und Mitarbeiter mittels in-situ Röntgenbeugung an Pb-Nanostrukturen sowohl die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Inselradius als auch das Auftreten von Schmelzprozessen an der Oberfläche der Inseln /PetC97/, /PetC98/. Lai und Mitarbeiter verwendeten ein Raster-Nanokalorimeter, um die Größenabhängigkeit des Schmelzpunktes und der latenten Schmelzwärme von Sn-Nanopartikeln zu untersuchen /LaiG96/. Die Methode der Photofragmentation wurde von Schmidt und Mitarbeitern angewandt, um an einem Strahl freier ionisierter $Na_{139}^{+}$-Cluster die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und hieraus die „Schmelztemperatur“ der Cluster zu bestimmen /SchK97/.

Mit der gestörten γγ-Winkelkorrelation (PAC = perturbed angular correlation) wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode aus der nuklearen Festkörperphysik zur Untersuchung des Schmelzverhaltens von Nanostrukturen angewandt. Als zu untersuchendes Material bietet sich aus mehreren Gründen das Element Indium an. Zum einen besitzt es einen experimentell leicht zu handhabenden niedrigen Schmelzpunkt und einen extrem niedrigen Dampfdruck. Zum anderen handelt es sich bei der von uns verwendeten „ PAC-Sonde“ um das radioaktive Isotop $^{111}$In. Hierdurch ist gewährleistet, daß Nanostrukturen und PAC-Sondenatome chemisch identisch sind und letztere beim Einbringen in das zu untersuchende System keine

Fremdatome darstellen. Schließlich ist noch zu beachten, daß die zu untersuchende Substanz im festen Aggregatzustand keine kubische Kristallstruktur besitzen darf, da bei der PAC-Messung als Schmelzkriterium das Verschwinden des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort des PAC-Sondenatoms verwendet wird. In Kristallen mit kubischer Symmetrie ist die PAC-Sonde auch im festen Zustand keinem EFG ausgesetzt. Man kann also prinzipiell nicht unterscheiden, ob sich das Sondenatom in einer festen kubischen oder in einer flüssigen Umgebung befindet. Auch diese essentielle Anforderung wird von dem Element Indium erfüllt, da es in einer tetragonalen Struktur kristallisiert.

In den Experimenten wurden zunächst auf einem $WSe_2$-Substrat die Indium-Nanostrukturen hergestellt. Diese wurden anschließend mit $10^{-4}$ Monolagen (ML) an radioaktiven $^{111}$In-Sondenatomen dotiert, die sich in den Inseln auf regulären Gitterplätzen einbauen. Im nächsten Schritt wurde mit dem Tunnelmikroskop (STM = scanning tunneling microscope) die Größenverteilung der Inseln bestimmt. Danach wurde in einer Reihe von PAC-Messungen das Schmelzverhalten der Probe charakterisiert.

Das experimentell ermittelte Schmelzverhalten soll mit den Voraussagen der Theorie verglichen werden. Daher wird im zweiten Kapitel auf die verschiedenen existierenden Theorien und ihre jeweiligen Vorhersagen eingegangen. Kapitel 3 ist einer kurzen Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Oberflächenanalysemethoden gewidmet. Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit den umfangreichen Vorarbeiten, die den eigentlichen Schmelzexperimenten vorausgingen. Hier wird u. a. näher auf die bei der Temperaturmessung anfallenden Probleme eingegangen. Kapitel 5 beinhaltet eine Zusammenfassung der Schmelzexperimente, die mit verschiedenen Inselgrößenverteilungen durchgeführt wurden. In Kapitel 6 werden die im Experiment ermittelten Daten mit den Vorhersagen der Theorien verglichen.

# 2. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. Im ersten Abschnitt (2.1) wird die Abhängigkeit des Schmelzpunktes kleiner Teilchen von der Teilchengröße anhand verschiedener Modelle diskutiert, der zweite Teil (2.2) beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung von Unterkühlungseffekten.

## 2.1 Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur

Führt man einem Festkörper Energie in Form von Wärme zu, so erhöht sich seine Temperatur so lange, bis die Schmelztemperatur erreicht ist. Von diesem Moment an bleibt sie jedoch, trotz andauernder Wärmezufuhr, konstant. Der Festkörper beginnt statt dessen zu schmelzen, und die zugeführte Wärme wird ausschließlich dazu verwendet, den energetisch günstigeren Kristallverband aufzulösen. Erst wenn der Festkörper vollständig geschmolzen ist, kann sich bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur (der Schmelze) weiter erhöhen. Dieses Szenario ist jedem von uns vertraut, denn das Schmelzen von festen Körpern stellt einen der am häufigsten im Alltagsleben auftretenden Phasenübergänge dar. Trotzdem existiert derzeit noch keine allgemein akzeptierte Theorie, die diesen Vorgang auf einer mikroskopischen Längenskala quantitativ beschreiben kann.

Aus Sicht der Thermodynamik handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung, charakterisiert durch Unstetigkeiten in den ersten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Daher ändern sich am Schmelzpunkt einige physikalische Größen, wie z. B. die Entropie und das Volumen nicht kontinuierlich sondern sprunghaft.

Diese Beschreibung gilt nur für einen unendlich ausgedehnten Festkörper. Sobald das untersuchte System endliche Abmessungen besitzt, muß das bisherige Modell dahingehend erweitert werden, daß auch der Einfluß der Festkörperoberfläche berücksichtigt wird. Dies führt dazu, daß die Schmelztemperatur keine Materialkonstante mehr darstellt, sondern von der Größe des schmelzenden Objektes abhängt. So gilt z. B. für sphärische Teilchen, daß mit abnehmendem Radius die Schmelztemperatur sinkt – kleine Objekte schmelzen also früher als große. Aus diesem Grund macht auch die Angabe einer einzigen „Volumenschmelztemperatur“ $T_\infty$ keinen Sinn mehr. Statt dessen soll im folgenden durch die Bezeichnung $T_r \equiv T_M(r)$ verdeutlicht werden, daß die Schmelztemperatur eine Funktion des Teilchenradius ist. Für makroskopische Objekte ist dieser Effekt äußerst klein und daher praktisch nicht nachweisbar. Teilchen, deren Abmessungen im nm-Bereich liegen, weisen jedoch z. T. Schmelzpunkterniedrigungen von bis zu 100 K auf.

Man kann sich das Zustandekommen dieses Effektes verdeutlichen, indem man bei variabler Teilchengröße das Verhältnis der Zahl der Oberflächenatome $N_O$ zur Anzahl der Atome im Volumen $N_V$ berechnet. So ist z. B. für eine Kugel $N_O$ proportional zum Radius r im Quadrat, während $N_V$ mit der dritten Potenz von r skaliert. Das Verhältnis $N_O / N_V$ steigt also mit abnehmendem Radius r stark an und der Anteil an Teilchen, die sich an der Oberfläche befinden, erhöht sich drastisch. Diese Oberflächenatome zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Koordinationszahl erniedrigt ist, sie also von weniger Nachbaratomen umgeben und somit weniger stark gebunden sind als Atome im Inneren der Kugel. Mit abnehmendem Kugelradius gewinnt diese schwach gebundene Randzone immer mehr an Bedeutung, was zu einem Absinken der insgesamt im Kristall gespeicherten Bindungsenergie und somit zu einer Reduktion der Schmelztemperatur führt.

Um diesen Effekt quantitativ zu beschreiben, ging Takagi von der Modellvorstellung eines festen kugelförmigen Teilchens vom Radius r aus, das sich bei einer Temperatur $T_r$ im thermodynamischen Gleichgewicht mit der es umgebenden (unterkühlten) Flüssigkeit befindet /Tak54/. Diese Situation ist in Abb. 2.1 a) skizziert:

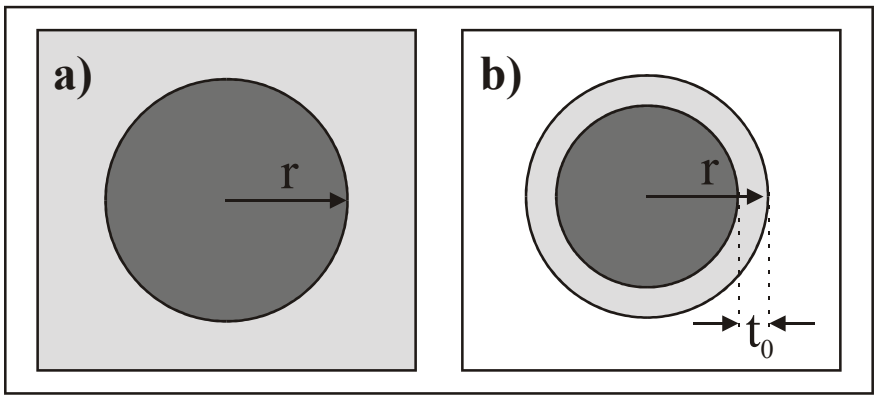



*Abb. 2.1:* *Zwei verschiedene Modellvorstellungen zum Schmelzen kugelförmiger Teilchen:*
*a) festes kugelförmiges Teilchen vom Radius r, umgeben von Flüssigkeit /Tak54/,*
*b) festes kugelförmiges Teilchen vom Radius ($r-t_0$), umgeben von einer flüssigen Kugelschale der Dicke $t_0$ /Wro67/.*

Sei $T_r$ die Gleichgewichtstemperatur, $\Delta U$ und $\Delta S$ die Änderungen der inneren Energie bzw. Entropie (bezogen auf die Einheitsmasse) am Schmelzpunkt sowie dA der Verlust an Oberfläche, der auftritt, wenn eine Masse dm des Teilchens vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgt dann

$$\Delta U \cdot dm - T_r \cdot \Delta S \cdot dm - \sigma_{sl} \cdot dA = 0 \,, \tag{2.1}$$

wobei $\sigma_{sl}$ die Grenzflächenspannung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit darstellt.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß $\Delta U$ und $\Delta S$ nicht von der Temperatur abhängen, läßt sich eine entsprechende Gleichung für die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ aufstellen:

$$\Delta U \cdot dm - T_\infty \cdot \Delta S \cdot dm = 0 \tag{2.2}$$

Ersetzt man in dieser Gleichung die Änderung der inneren Energie $\Delta U$ durch die molare Schmelzwärme L beim Phasenübergang, so ergibt sich:

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T_\infty} = \frac{L}{T_\infty} \tag{2.3}$$

Einsetzen von (2.3) in (2.1) liefert schließlich einen Ausdruck für die gesuchte Erniedrigung des Schmelzpunktes $\Delta T \equiv T_\infty - T_r$:

$$\frac{\Delta T}{T_\infty} = \frac{T_\infty - T_r}{T_\infty} = \frac{\sigma_{sl}}{L}\frac{dA}{dm} \tag{2.4}$$

Die Schmelzpunkterniedrigung $\Delta T$ ist direkt proportional zu dem Ausdruck $\sigma_{sl}\, dA$ und somit zur Abnahme der Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit beim Schmelzvorgang. Im Spezialfall eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius r und der spezifischen Dichte $\rho$ gilt:

$$m = \tfrac{4}{3}\,\pi\, r^3 \cdot \rho\,, \quad A = 4\,\pi\, r^2 \quad \text{und somit} \quad \frac{dA}{dm} = \frac{2}{\rho \cdot r} \tag{2.5}$$

Einsetzen von (2.5) in (2.4) liefert schließlich das gesuchte Endergebnis für die Schmelzpunkterniedrigung $\Delta T$ eines kugelförmigen Teilchens mit Radius r:

$$\boxed{\frac{\Delta T}{T_\infty} = \frac{T_\infty - T_r}{T_\infty} = \frac{2 \cdot \sigma_{sl}}{\rho \cdot L \cdot r}} \tag{2.6}$$

Es zeigt sich, daß in diesem Spezialfall die Schmelzpunkterniedrigung $\Delta T$ umgekehrt proportional zum Teilchenradius r ist. Dieses Verhalten ist auch schon in früheren theoretischen Arbeiten vorhergesagt worden, siehe z. B. /Fre30/.

Auf das Schmelzverhalten metallischer Nanostrukturen, die auf einem Substrat durch Selbstorganisation entstehen, ist dieses Modell jedoch nicht uneingeschränkt anwendbar, da man nicht davon ausgehen kann, daß sich diese Teilchen mit einer größeren Flüssigkeitsmenge im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

In einem realistischeren Modell gingen Reiss und Mitarbeiter von einem festen Teilchen aus, das sich in einer Gasatmosphäre befindet /ReiW48/. Wenn man annimmt, daß das Schmelzen an der Oberfläche des Teilchens einsetzt, dann ergibt sich die in Abb. 2.1 b) skizzierte Situation: Ein festes Teilchen vom Radius (r - t), umgeben von einer dünnen flüssigen Kugelschale der Dicke t. Die Autoren berechneten die Gleichgewichtstemperatur

dieses Systems für den Fall, daß die Flüssigkeitsschicht infinitesimal dünn ist. Hanszen wies erstmals darauf hin, daß eine Behandlung dieses Problems mit den Methoden der Gleichgewichtsthermodynamik nur erfolgen kann, wenn die Dicke der Flüssigkeitsschicht einen kritischen Wert $t_0$ nicht unterschreitet. Ansonsten macht es aufgrund der atomistischen Struktur der Materie physikalisch keinen Sinn mehr, von einer Flüssigkeit zu reden /Han59/. Für den Schmelzpunkt $T_r$ dieses Systems ergibt sich der folgende leicht modifizierte Ausdruck:

$$\boxed{\frac{T_\infty - T_r}{T_\infty} = \frac{2}{L}\left\{\frac{\sigma_{sl}}{\rho_s (r - t_0)} + \frac{\sigma_{lv}}{r}\left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l}\right)\right\}} \qquad (2.7)$$

mit $\sigma_{lv}$: Grenzflächenspannung an der Grenzfläche flüssig/gasförmig,
$\rho_l$: spezifische Dichte der Substanz im flüssigen Zustand und
$t_0$: minimale Dicke der flüssigen Kugelschale.

Wenn die Temperatur einer anfangs festen Kugel mit Radius r auf $T = T_r$ erhöht wird, kann sich erstmals auf der Oberfläche eine flüssige Schicht der kritischen Dicke $t_0$ ausbilden, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem verbleibenden festen Kern vom Radius $(r - t_0)$ befindet. Jede weitere Temperaturerhöhung zerstört das bestehende Gleichgewicht wieder, und die flüssige Schicht dehnt sich auf Kosten des festen Kerns aus. Ein kleinerer Kern besitzt aber nach (2.7) eine noch niedrigere Schmelztemperatur, d. h. es kann sich kein Gleichgewichtszustand mehr einstellen - der Schmelzvorgang kommt erst zum Erliegen, wenn der Kern komplett geschmolzen ist. Jede Erhöhung der Temperatur über $T = T_r$ hinaus führt also automatisch zum Schmelzen des ganzen kugelförmigen Teilchens.

Die Größen $\sigma_{sl}$ und $t_0$ werden durch Anpassen der Theoriefunktion an die Meßdaten ermittelt. Setzt man für die restlichen Variablen in (2.7) die Literaturwerte ein, dann erhält man eine Gleichung, die das Schmelzverhalten von kugelförmigen Indiumteilchen beschreibt:

$$\boxed{T_r = 429.75 - 48 \cdot \left\{\frac{\sigma_{sl}}{0.01132 \cdot (r - t_0)} - \frac{1}{r}\right\}} \qquad (2.8)$$

Hierbei wird die Schmelztemperatur $T_r$ in K, die Längen r und $t_0$ in nm und die Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ in N/m angegeben. An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß sich die Zahlenwerte in der Gleichung (2.8) von denjenigen unterscheiden, die Berman und Mitarbeiter in ihrer Gleichung [3] angegeben haben /BerC74/. Der Grund für die Abweichung ist, daß die Autoren fälschlicherweise für die Temperatur die Einheit °C gewählt haben. Somit sind auch die in besagter Veröffentlichung angegebenen Werte für $\sigma_{sl}$ und $t_0$ fehlerbehaftet. Eine neuerliche Auswertung der betreffenden Daten mit der korrigierten Theoriefunktion liefert die Werte $\sigma_{sl} = 43(6) \cdot 10^{-3}$ N/m und $t_0 = 2.0(3)$ nm.

## 2.2 Unterkühlungseffekte

Die Vorgänge, die bei der Rekristallisation einer unterkühlten Flüssigkeit ablaufen, lassen sich qualitativ in zwei verschiedene Prozesse zerlegen: Keimbildung und Wachstum /Tur50/. Ist erst einmal ein Keim vorhanden, verläuft das anschließende Wachstum sehr rasch, weshalb die Keimbildung der geschwindigkeitsbestimmende Faktor bei der Kristallisation ist.

Makroskopische Metallproben enthalten in der Regel eine Vielzahl an Fremdatomen und Verunreinigungen, die beim Abkühlen der Schmelze als Nukleationskeime dienen. Aufgrund dieser sogenannten heterogenen Keimbildung wird man normalerweise bei der Untersuchung von Volumenproben keinerlei Unterkühlungseffekte feststellen können. Die Situation ändert sich dramatisch, wenn die untersuchten Systeme Abmessungen im nm-Bereich besitzen. Die Wahrscheinlichkeit, in einer isolierten Metallinsel ein Fremdatom, und somit einen Kristallisationskeim zu finden, ist direkt proportional zum Inselvolumen. Es ist offensichtlich, daß bei der hohen Reinheit der verwendeten Aufdampfmaterialien, der Herstellung der Proben im Ultrahochvakuum und der enormen Anzahl an Inseln ein nicht unerheblicher Anteil davon keine derartigen Nukleationszentren enthalten wird. In diesem Fall kann allein durch homogene Nukleation ein Wachstumskeim entstehen.

Homogene Nukleation bedeutet, daß sich in der Schmelze laufend aufgrund thermischer Fluktuationen kleine kristalline Bereiche ausbilden. Nach (2.6) existiert zu jeder Temperatur ein eindeutig definierter, kritischer Radius $r_c$ und somit eine kritische Teilchengröße, die sich mit der umgebenden Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Größere Teilchen sind stabil und können als Wachstumskeime wirken. Kleinere Teilchen hingegen sind thermisch instabil und schmelzen sofort wieder. Mit sinkender Temperatur nimmt auch die kritische Keimgröße ab, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß der kritische Keim durch thermische Fluktuationen entsteht, erhöht sich. Irgendwann wird die Zahl an Keimen groß genug, um ein Erstarren der Schmelze zu induzieren.

Quantitativ ergibt sich für die Rate, mit der aufgrund thermischer Fluktuationen in der unterkühlten Flüssigkeit eine feste Kugel mit kritischem Radius entsteht, der folgende Ausdruck /TurF49/:

$$I = A \exp\left\{ - K\sigma^3 / \left(\Delta F_v\right)^2 k\Theta \right\} \quad \text{mit} \tag{2.9}$$

$$A = n\left(kT / h\right)\exp\left\{ - \Delta F_A / k\Theta \right\} \tag{2.10}$$

Hierbei bezeichnet

- I die Anzahl der entstehenden Keime pro Sekunde und $cm^3$,
- n die Anzahl an Atomen in der Flüssigkeit (pro Einheitsmasse),
- K einen Faktor, der von der geometrischen Form des Keims abhängt,

$\sigma$ die Grenzflächenenergie pro $cm^2$ an der Grenzfläche fest-flüssig,

$\Delta F_v$ die Differenz der freien Energien pro $cm^3$ zwischen der festen und flüssigen Phase (für ein unendlich großes System) und

$\Delta F_A$ den Betrag an freier Energie, der benötigt wird, um ein Atom durch die Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit zu transportieren.

Ein Vergleich der im Rahmen der Experimente beobachteten Unterkühlungen mit den Vorhersagen dieses Modells läßt sich allerdings kaum durchführen, da wesentliche Parameter, die in die obigen Gleichungen eingehen, nicht bekannt sind.

# 3. Experimentelle Methoden und Einrichtungen

Dieses Kapitel beschreibt die physikalischen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden sowie die benötigten apparativen Einrichtungen. Im ersten Abschnitt (3.1) wird die verwendete UHV-Apparatur vorgestellt. Mit der Augerelektronen-Spektroskopie (3.2), der Beugung niederenergetischer Elektronen (3.3) und der Tunnelmikroskopie (3.4) wird dann zunächst auf die „konventionellen" Oberflächenanalysemethoden eingegangen. Dem schließt sich eine Einführung in die „kernphysikalische" Methode der gestörten γγ-Winkelkorrelation (3.5) an.

## 3.1 Die UHV-Apparatur PAC-SAU

Die UHV-Apparatur PAC-SAU (perturbed angular correlation surface analysis unit) besteht aus vier separaten Kammern, die L-förmig angeordnet sind und zum Teil durch Ventile voneinander abgetrennt werden können. Schematisch ist die Anordnung des Kammersystems in Abb. 3.1 dargestellt. Die zu untersuchenden Kristalle werden auf Probentellern befestigt, die mittels eines Transfersystems durch die Kammern transportiert werden können. Die Probenteller werden hierzu mit Hilfe eines Bajonettverschlusses auf den fahrbaren Manipulatoren befestigt, das Umsetzen von einem Manipulator auf einen anderen geschieht mit Hilfsmanipulatoren (drehbaren „Greifern"), die an den verschiedenen Kreuzungspunkten des Kammersystems angebracht sind.

Die Schleusenkammer wird mittels einer Kombination aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpen evakuiert und dient hauptsächlich dazu, neue Proben und radioaktives Sondenmaterial in die Hauptkammern einzuschleusen, ohne hierzu das Ultrahochvakuum brechen zu müssen. Der Basisdruck in dieser Kammer liegt bei ca. $3 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Die benachbarte Präparationskammer enthält, zusätzlich zu der oben beschriebenen Pumpenkombination, noch eine Titansublimationspumpe. Diese Kammer dient ausschließlich der Probenpräparation und ist mit einer Sattelfeld-Sputterkanone, einem Massenspektrometer zur Gasanalyse sowie einer Elektronenstoßheizung zur Erzeugung hoher Temperaturen bis zu 3000 K ausgestattet. Außerdem verfügt die Kammer über mehrere widerstandsbeheizte Verdampferschiffchen, die mit dem jeweils benötigten Aufdampfmaterial gefüllt werden, sowie über die zur Dampfratenkontrolle benötigten Quarzmonitore. Der Basisdruck in dieser Kammer liegt bei $2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

In der größten Vakuumkammer, dem Meßrezipienten, sind die zur Oberflächenanalyse benötigten Vorrichtungen untergebracht. Sie enthält ein Augerelektronen-Spektrometer, eine

3-Gitter-LEED-Optik und eine Meßposition innerhalb eines „Glaszylinders“, in welche die Probe zur Aufnahme der PAC-Spektren gefahren wird. Auch diese Kammer ist mit mehreren Verdampferschiffchen und Quarzmonitoren sowie zusätzlich einem Elektronenstrahl-verdampfer zur Deposition hochschmelzender Materialien ausgerüstet. Ein drehbares Probenlager bietet Platz für bis zu zehn Proben. Durch die Kombination aus Ionengetter- und Titansublimationspumpen läßt sich in dieser Kammer ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichen.

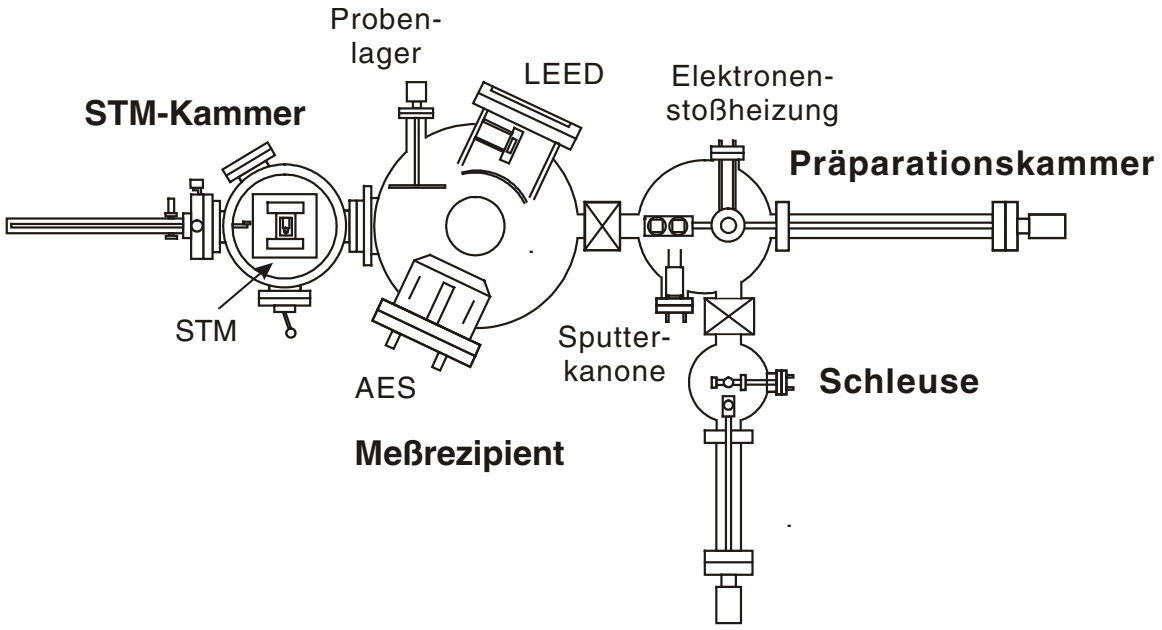



*Abb. 3.1: Schema der verwendeten UHV-Apparatur PAC-SAU.*

Um die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente durchführen zu können, mußte das in unserer Arbeitsgruppe bereits vorhandene Tunnelmikroskop, das zuvor allerdings nur unter Atmosphärenbedingungen eingesetzt worden war, in das Kammersystem integriert und an das bestehende Probentransfersystem angepaßt werden. Hierzu wurde das STM in einer separaten Vakuumkammer untergebracht, die direkt mit dem Meßrezipienten verbunden ist. Bei dem Tunnelmikroskop handelt es sich um einen Eigenbau, der in den feinmechanischen Werkstätten der Universität Konstanz nach Plänen zusammengesetzt wurde, die am Lehrstuhl von Prof. Leiderer entwickelt und erfolgreich getestet worden waren /Mug96/, /Mug97/. Die wesentlichen Konstruktionsmerkmale sind eine kompakte Bauweise und die Verwendung eines Trägheitsantriebs zur Grobannäherung der Spitze. Die integrierte Wirbelstrom-dämpfung verringert die Anfälligkeit des Systems gegenüber mechanischen Schwingungen drastisch und erlaubt so die Aufnahme von STM-Bildern auch bei laufenden Turbo-molekularpumpen. Nähere Informationen zu STM und STM-Kammer finden sich bei /Mai98/ und /Ret98/.

## 3.2 Augerelektronen-Spektroskopie (AES)

Um die chemische Zusammensetzung einer Substanz zu bestimmen, benötigt man eine elementspezifische Analysemethode. In vielen Fällen bietet sich hier die Spektroskopie angeregter Atome an, die durch Emission von Röntgenstrahlung in den Grundzustand übergehen. Zur Untersuchung von Oberflächen ist diese Methode jedoch ungeeignet, da Röntgenquanten in Materie eine zu große Reichweite besitzen (1000 Å für Photonen der Energie 1 keV in Silber). Daher tragen zum Meßsignal fast ausschließlich Röntgenquanten bei, die aus dem Inneren des Festkörpers stammen.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn man statt dessen die Elektronen spektroskopiert, die aufgrund des mit der Röntgenemission konkurrierenden Augereffekts ausgesandt werden. Die Reichweite dieser niederenergetischen Elektronen (20-2000 eV) beträgt im Festkörper nur etwa 10 Å. Deshalb tragen in diesem Fall zum Meßsignal nur Elektronen bei, die aus den äußersten Schichten des Festkörpers stammen. Abb. 3.2 zeigt schematisch den Entstehungsmechanismus der Augerelektronen.

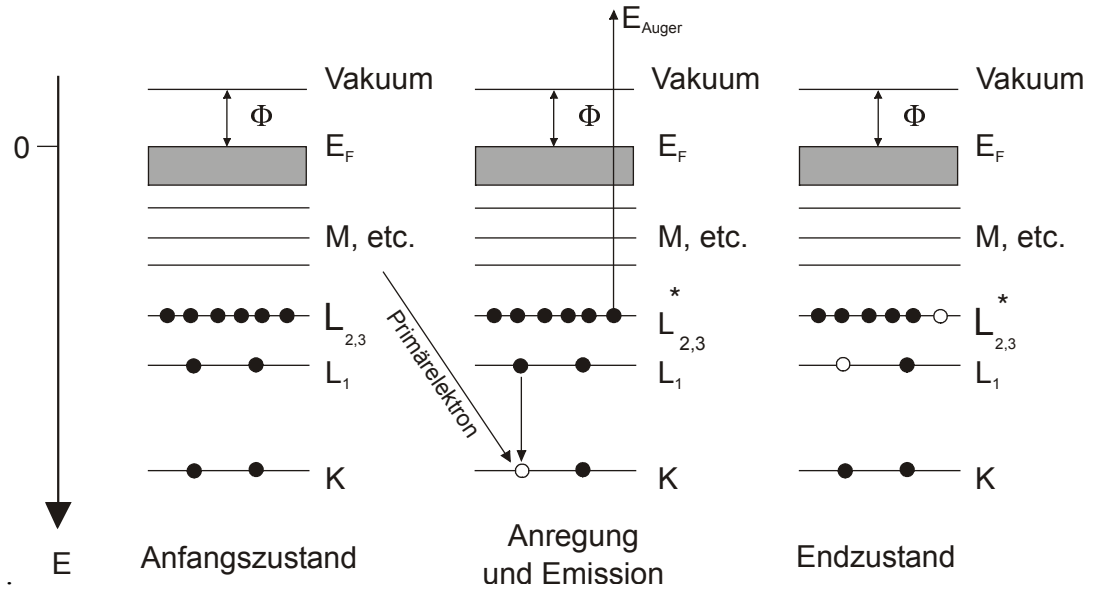



*Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Augerprozeß.*

Zunächst wird aus einer inneren Schale des Atoms ein Elektron herausgeschlagen (z. B. durch Elektronenstoß). Das entstandene „Loch“ wird durch ein äußeres Elektron wieder aufgefüllt. Die bei dem Übergang freiwerdende Energie kann in Form von Strahlung abgegeben (Röntgenquant) oder auf ein drittes Elektron übertragen werden, welches dann das Atom mit einer definierten, für das Element typischen kinetischen Energie verläßt (Augerelektron). Die Quantenausbeute für Elektronenemission sinkt mit wachsender Kern-

ladungszahl Z des Atoms stark ab, so daß bei den schwereren Elementen (Z > 35) die Emission von Röntgenstrahlung der dominierende Prozeß ist /HakW87/.

Zur Anregung der Oberflächenatome dient eine Elektronenkanone, und zur Untersuchung der entstehenden Sekundärelektronen verwenden wir einen Zylinderanalysator (CMA = cylindrical mirror analyzer). Die Primärelektronen treffen mit einer Energie von 3 keV auf die Probenoberfläche. Wählt man den Einfallswinkel des Elektronenstrahls kleiner als 90 Grad, erhöht sich die Oberflächenempfindlichkeit der Methode. Ein Teil der emittierten Sekundärelektronen gelangt in den CMA. Durch Variation eines elektrischen Feldes zwischen zwei Zylindern werden die Elektronen entsprechend ihrer kinetischen Energie gefiltert. Zum Nachweis werden sie anschließend auf einen Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron) fokussiert. Um das Signal / Rauschverhältnis zu verbessern, bedient man sich zusätzlich der Lock-In-Technik, indem man der Analysatorspannung am CMA eine kleine Wechselspannung überlagert. Man erhält so das differenzierte Energiespektrum dN(E)/dE. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Methode findet man bei /SeaB83/ und /ErtK85/.

Der ganze Meßvorgang wird vollautomatisch über einen Computer gesteuert. Auch die Auswertung der Spektren erfolgt auf diese Art und Weise. Zur qualitativen Analyse eines Spektrums vergleicht man Energie und Form der auftretenden Linien mit tabellierten Referenzspektren /DavD78/. Hierdurch lassen sie sich bestimmten chemischen Elementen zuordnen. Die quantitative Analyse wird u. a. dadurch erschwert, daß weitere Parameter eingehen, die von der untersuchten Kombination aus Adsorbat und Substrat abhängen. Hierfür wurde ein Computerprogramm entwickelt, welches in /Kra91/ näher beschrieben ist.

## 3.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Um die Struktur von Einkristallen zu bestimmen, bedient man sich in erster Linie der Beugung von Röntgenstrahlen: Bei Bestrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht treten unter ganz bestimmten Richtungen relativ zum einfallenden Strahl scharfe Beugungsmaxima auf, deren Positionen mittels der Laueschen Beugungstheorie berechnet werden können.

Diese rein volumensensitive Analysemethode verwandelt sich in eine ausgesprochen oberflächenempfindliche Technik, wenn man anstatt Röntgenquanten niederenergetische Elektronen (20 eV bis 2000 eV) wählt. Nach der de Broglie-Relation

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \text{ bzw. } \lambda\,[\text{Å}] = \sqrt{\frac{150}{E[\text{eV}]}} \tag{3.1}$$

besitzen Elektronen in diesem Energiebereich Wellenlängen von der Größenordnung atomarer Abstände. Berücksichtigt man außerdem die geringe Eindringtiefe der Elektronen in den Festkörper von nur wenigen Ångström, so wird klar, daß die Beugung langsamer

Elektronen (LEED = low energy electron diffraction) ein geeignetes Mittel zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen darstellt. Abb. 3.3 zeigt schematisch den Aufbau der von uns verwendeten 3-Gitter-Reverse-View LEED-Optik.

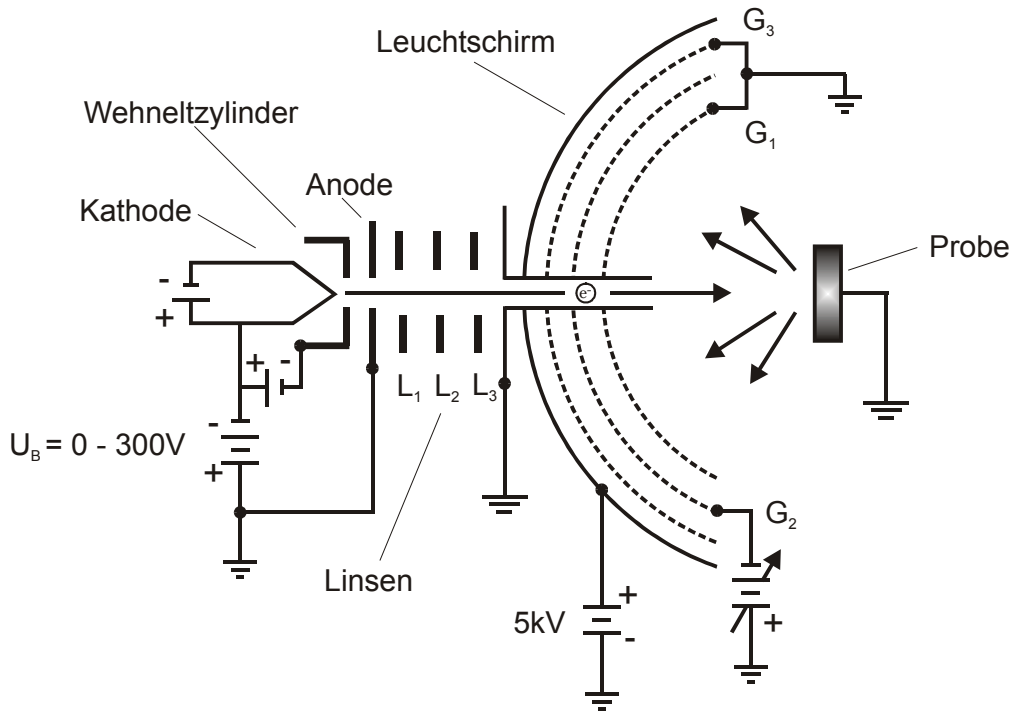



*Abb. 3.3: Schema der verwendeten 3-Gitter-LEED-Optik.*

Mittels einer zentralen Kanone wird ein Strahl monoenergetischer Elektronen erzeugt, der senkrecht auf die zu untersuchende Probenoberfläche trifft. Die elastisch gestreuten Elektronen durchlaufen zwischen der Probe und dem ersten Gitter einen feldfreien Raum. Anschließend werden sie durch Anlegen einer Spannung von 1-10 kV nachbeschleunigt, um auf einem Leuchtschirm das Beugungsbild sichtbar zu machen. Dieses spiegelt die Symmetrie der Oberfläche im reziproken Raum wider. Durch Erhöhen der Energie der Primärelektronen läßt sich ihre Wellenlänge verringern. Hierdurch erscheinen höhere Beugungsordnungen auf dem Schirm, und die schon vorhandenen wandern in Richtung des zentralen (00)-Reflexes. Zur späteren Auswertung kann das Bild mittels einer CCD-Videokamera aufgezeichnet und am Computer digitalisiert werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet man bei /Brü80/ und /HenG91/.

## 3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Das Rastertunnelmikroskop (STM = scanning tunneling microscope) wurde Anfang der achtziger Jahre von Binnig und Rohrer entwickelt. Es hat in den letzten Jahren in den unterschiedlichsten Bereichen der physikalischen Grundlagenforschung Einzug gehalten und

ist aus der modernen Oberflächenphysik nicht mehr wegzudenken. Die technologische Bedeutung des Tunnelmikroskops spiegelt sich auch in der Tatsache wider, daß Binnig und Rohrer für ihre Entdeckung bereits im Jahre 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden.

Das Funktionsprinzip eines Tunnelmikroskops ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die wichtigsten Komponenten eines STM sind eine feine Metallspitze, die – eingesetzt als lokale Sonde – die zu untersuchende Oberfläche abtastet, eine elektrisch leitfähige Probe, eine Vorrichtung zum Verschieben der Spitze entlang der drei Raumrichtungen sowie eine übergeordnete Steuereinheit, die das Entstehen eines STM-Bildes überwacht und dieses aufzeichnet.

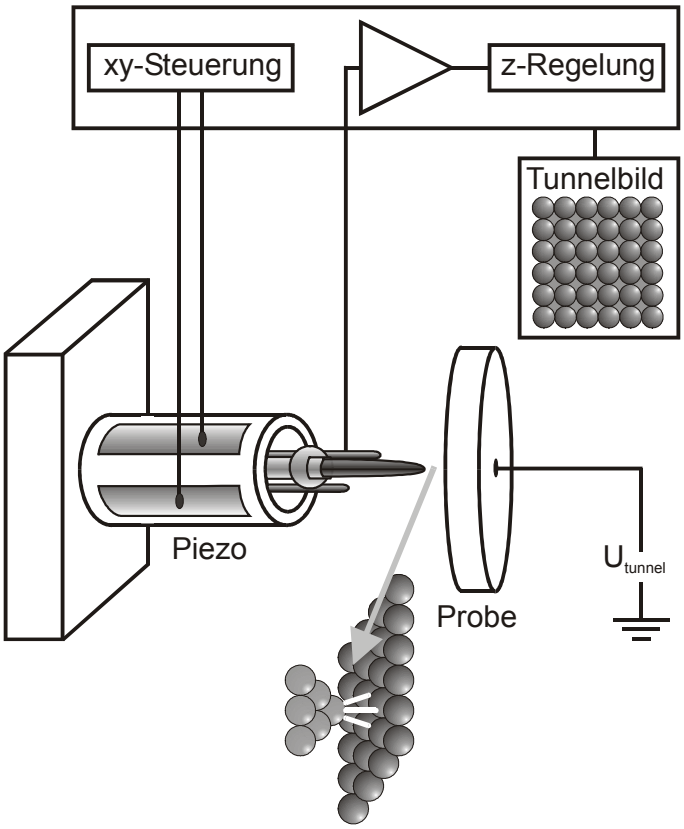



*Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Tunnelmikroskops.*

Die Funktionsweise eines STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Dieser beschreibt die experimentelle Beobachtung, daß ein Teilchen mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit eine Potentialbarriere durchdringen kann, selbst wenn seine kinetische Energie nicht ausreicht, um diese zu „überspringen“. Der Tunnelprozeß ist ein rein quantenmechanischer Prozeß, der in einer klassischen Theorie nicht zu verstehen ist. Die Ursache für das Entstehen eines „Tunnelstroms“ liegt darin, daß die Wellenfunktion des einlaufenden Teilchens am Rand der Potentialbarriere nicht abrupt auf null zurückgeht, sondern exponentiell in den „klassisch verbotenen“ Bereich hinein abfällt. Ist die Potentialbarriere nicht allzu breit, so besitzt am anderen Ende die Amplitude der Wellenfunktion noch einen

endlichen Wert. Das Teilchen hat die Barriere also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit „durchtunnelt“. Der Prozeß ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt.

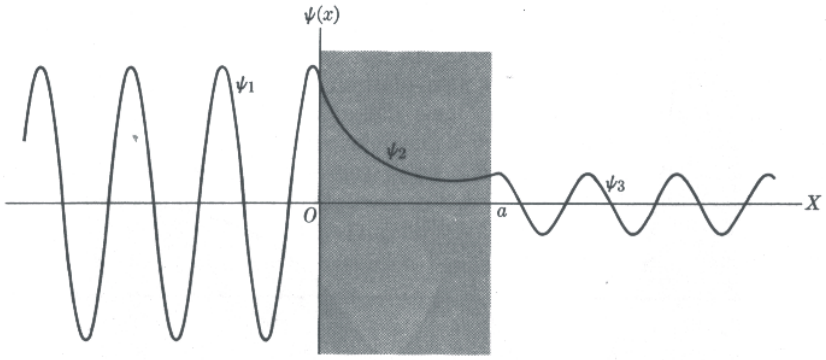



*Abb. 3.5: Durchgang einer von links einfallenden ebenen Welle $\psi_1$ durch eine Potentialbarriere ( aus /AloF88/ ).*

Beim STM macht man von diesem Effekt auf die folgende Weise Gebrauch: Nähert man eine feine Metallspitze einer elektrisch leitenden Oberfläche an, so beginnen bei einem Abstand von einigen Nanometern die Wellenfunktionen der Spitze und der Probe zu überlappen. Legt man zusätzlich eine Gleichspannung zwischen Spitze und Probe an, so fließt ein Tunnelstrom, und zwar von den besetzten elektronischen Niveaus der Spitze zur Probe, falls diese positiv geladen ist, bzw. aus den besetzten Niveaus der Probe in die Spitze hinein, falls man die Polarität umdreht.

Der entscheidende Punkt bei der Tunnelmikroskopie ist nun, daß zwischen dem Tunnelstrom $I_t$ und dem Abstand d zwischen Spitze und Probe ein exponentieller Zusammenhang besteht. Das bedeutet, daß schon geringste Abstandsänderungen deutliche Änderungen des Tunnelstroms bewirken. Dies macht man sich im sogenannten „Constant Current“-Betriebsmodus zunutze, in dem die Mehrzahl aller Tunnelmikroskope arbeitet. Hierbei wird mit der Metallspitze ein kleiner Ausschnitt der Probe in einer rasterförmigen Bewegung abgetastet. Die Rückkopplungs- und Kontrolleinheit sorgt dafür, daß sich während des Abtastvorgangs der Tunnelstrom $I_t$ nicht ändert, sondern einen vorgegebenen Sollwert $I_S$ beibehält. Trifft die Spitze während der Rasterbewegung auf ein Hindernis, wie z. B. eine Stufe, ein Adatom oder eine Adsorbatinsel, so würde der Tunnelstrom wegen des geringeren Abstandes stark ansteigen. Die Kontrolleinheit verhindert dies, indem sie die Spitze so weit zurückzieht, bis der Tunnelstrom wieder auf den Sollwert abgefallen ist. Registriert man also die z-Auslenkung der Spitze oder – äquivalent dazu – die am Piezo anliegende z-Spannung, so liefert deren Verlauf ein exaktes Abbild der Oberflächentopographie.

Zur quantitativen Analyse von STM-Bildern muß die Abhängigkeit des Tunnelstroms $I_t$ von verschiedenen Faktoren, wie z. B. der angelegten Spannung oder der elektronischen

Struktur von Spitze und Probe, bekannt sein. Nach /TerH85/ gilt im Grenzfall kleiner Spannungen und niedriger Temperaturen:

$$I_t \propto U \cdot \rho_{Probe}(\underline{r}_{Spitze}), \tag{3.2}$$

d. h. bei konstant gehaltenem Tunnelstrom $I_t$ geben die Konturen im STM-Bild direkt die räumliche Variation der elektronischen Zustandsdichte $\rho$ der untersuchten Oberfläche wieder.

## 3.5 Gestörte γγ-Winkelkorrelation (PAC)

Die gestörte γγ-Winkelkorrelation (PAC = perturbed angular correlation) nimmt in dieser Arbeit eine zentrale Stellung ein und soll hier ausführlicher erläutert werden. Eine anschauliche Einführung in diese Methode findet man im Lehrbuch von Schatz und Weidinger /SchW92/, die allgemeine Theorie der PAC ist detailliert bei /FraS65/ dargestellt.

Wie der Mößbaereffekt und die magnetische Kernresonanz ist auch die PAC dem Bereich der nuklearen Festkörperphysik zuzuordnen. Sie beruht auf der Wechselwirkung der nuklearen Momente radioaktiver Sondenatome mit elektrischen und magnetischen Feldern in Festkörpern oder an Oberflächen. Bei Kenntnis des Kernmoments des verwendeten radioaktiven Isotops lassen sich so Aussagen über Betrag und Richtung dieser Felder machen.

In der Elektrodynamik läßt sich zeigen, daß die beim Zerfall eines angeregten Kerns emittierte γ-Strahlung eine anisotrope Winkelverteilung besitzt, wenn die M-Unterzustände dieses Niveaus unterschiedlich stark besetzt sind. Es gibt mehrere Möglichkeiten, eine solche Ungleichbesetzung zu erzeugen.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Kerne in einem starken Magnetfeld so weit wie möglich abzukühlen. Durch das angelegte Magnetfeld spalten die zuvor energetisch entarteten M-Unterzustände auf, und die tiefe Temperatur führt dazu, daß der energetisch am tiefsten liegende Zustand stärker besetzt wird als die anderen. Dies ist die Vorgehensweise bei der sogenannten Kernorientierung (NO = nuclear orientation), auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Bei der PAC verwendet man angeregte Kernniveaus, die ihrerseits durch einen Gammaübergang bevölkert werden. Beobachtet man das „bevölkernde“ $\gamma_1$ und das „entvölkernde“ $\gamma_2$ aus ein und demselben zerfallenden Kern in Koinzidenz, so erhält man ebenfalls eine scheinbar ungleiche Besetzung der M-Unterniveaus des betrachteten Zwischenzustandes. Anschaulich gesprochen hat man durch den Nachweis von $\gamma_1$ bereits eine bestimmte Untermenge aller vorhandenen Kerne ausgewählt, nämlich genau diejenigen, die $\gamma_1$ in eine bestimmte Richtung emittieren. Aufgrund dieser Ungleichbesetzung im isomeren Niveau wird die nachfolgende Emission von $\gamma_2$ eine räumliche Anisotropie zeigen, was sich in einer Abhängigkeit der Koinzidenzzählrate N vom Winkel $\theta$ zwischen den Detektoren äußert.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden mit dem Isotop $^{111}$In durchgeführt. In Abb. 3.6 ist das Zerfallsschema dieser meistverwendeten PAC-Sonde dargestellt. Das Isotop zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2.8 Tagen durch Elektroneneinfang in den angeregten $I = 7/2^+$-Zustand des $^{111}$Cd. Dieser zerfällt sehr schnell ($t_{1/2} = 120$ ps) durch Emission eines $\gamma$-Quants ($E(\gamma_1) = 171$ keV) in den isomeren Zwischenzustand mit $I = 5/2^+$. Dessen Halbwertszeit beträgt $t_{1/2} = 85$ ns. Die Emission von $\gamma_2$ ($E(\gamma_2) = 245$ keV) führt schließlich in den Grundzustand des $^{111}$Cd.

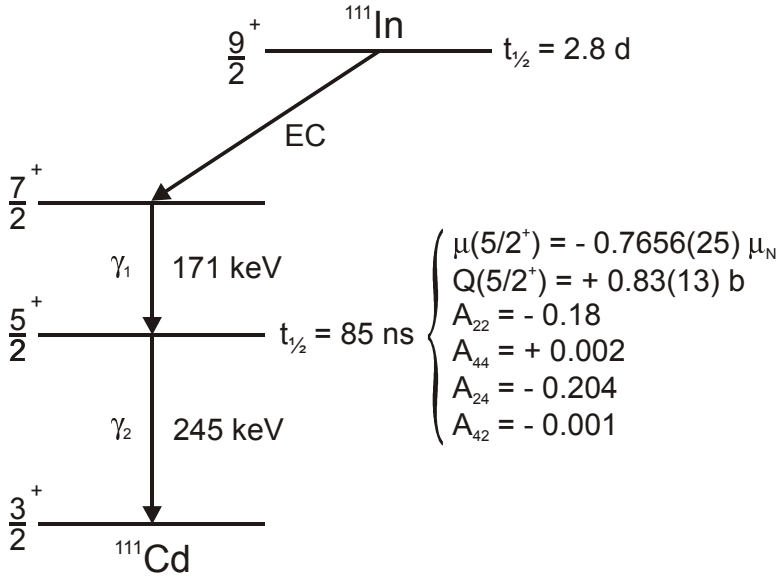



*Abb. 3.6: Zerfallsschema des PAC-Sondenkerns $^{111}$In.*

Am Termschema erkennt man, daß der Kern eine gewisse Zeit im isomeren Zwischenniveau verweilt. Wenn er während dieser Zeit einem elektrischen Feldgradienten oder einem Magnetfeld ausgesetzt ist, dann wird durch die Hyperfeinwechselwirkung die energetische Entartung der M-Unterzustände teilweise oder ganz aufgehoben, und es finden Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus statt. Diese zeitabhängige Umbesetzung hat Auswirkungen auf die Koinzidenzzählrate: Während sie im ungestörten Fall den typischen exponentiellen Zerfall des Zwischenniveaus widerspiegelt, überlagern sich der Exponentialfunktion bei Anwesenheit einer Störung charakteristische zeitliche Oszillationen. Dies soll im folgenden an einem einfachen Beispiel näher erläutert werden.

Bei reiner Quadrupolwechselwirkung ist die Aufspaltung im isomeren Zwischenniveau proportional zum Kernquadrupolmoment $Q(5/2^+) = 0.83(13)$ barn und zum elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort. Der EFG ist hierbei gegeben durch die zweite Ortsableitung des elektrischen Potentials $\Phi(\underline{r})$:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3}\left(\sum_{\alpha=1}^{3} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha^2}\right)\delta_{ij} \qquad (3.3)$$

Elektrische Feldgradienten entstehen immer dann, wenn der Sondenkern von einer nicht-kubischen Ladungsverteilung umgeben ist. In einem Festkörper tritt dieser Effekt z. B. in der Nachbarschaft eines Punktdefektes, auf einem substitutionellen Gitterplatz in einem tetragonalen oder hexagonalen Kristall sowie an der Festkörperoberfläche (aufgrund der gebrochenen Translationssymmetrie) auf.

$V_{ij}$ ist ein spurfreier diagonalisierbarer Tensor 2. Stufe. Meist beschreibt man den EFG in seinem Hauptachsensystem. Zu seiner eindeutigen Bestimmung genügt dann die Angabe der Lage dieses Systems im Raum (z. B. relativ zu den Gammadetektoren) sowie zweier weiterer Parameter. Man wählt für gewöhnlich die größte Diagonalkomponente $V_{zz}$ und den sogenannten Asymmetrieparameter $\eta$:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{, mit} \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \tag{3.4}$$

Da aufgrund des Kernspins von I = 5/2 das Zwischenniveau in drei M-Unterzustände aufspaltet, treten für jeden EFG drei Übergangsfrequenzen $\omega_1$, $\omega_2$ und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ auf. Aus dem Wert dieser Frequenzen, ihrem Verhältnis zueinander und ihren relativen Intensitäten lassen sich die gesuchten Komponenten des Feldgradiententensors eindeutig bestimmen.

Bei rein magnetischer Wechselwirkung ist die Aufspaltung im isomeren Zustand proportional zum Kerndipolmoment Q(5/2) = -0.7656(25) $Q_N$ und zum magnetischen Hyperfeinfeld $B_{hf}$ am Kernort. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine magnetischen Materialien untersucht wurden, soll hier weder auf die rein magnetische noch auf die kombiniert elektrisch / magnetische Wechselwirkung näher eingegangen werden.

Zur Messung wird die Probe in der UHV-Kammer ins Zentrum eines Glaszylinders gefahren. Um den Zylinder sind vier $BaF_2$-Gammadetektoren angeordnet (Zwischenwinkel jeweils 90°), mit denen die PAC-Spektren aufgenommen werden. Diese Anordnung erlaubt es, die Probe während der Messung im Vakuum zu belassen. Je zwei Detektoren werden zur Aufnahme der Koinzidenzspektren verwendet, indem zuerst in einem Detektor ein „Start-γ“ ($\gamma_1$) und danach im anderen ein „Stop-γ“ ($\gamma_2$) nachgewiesen wird. Der Nachweis von $\gamma_1$ startet eine Uhr, die beim Nachweis von $\gamma_2$ wieder gestoppt wird. Die gemessene Zeit bestimmt, zusammen mit der Detektorkombination, in welchen der Kanäle des Vielkanalanalysators das Koinzidenzereignis einsortiert wird. Auf diese Weise werden acht Spektren gleichzeitig aufgenommen. Die verwendete Meßelektronik ist in /Dei84/ detailliert beschrieben.

Mit $N_{ij}(\theta,t)$ bezeichnet man diejenige Koinzidenzzählrate, bei der $\gamma_1$ in Detektor i und $\gamma_2$ in Detektor j nachgewiesen wurde. Um aus diesen Zählraten eine Größe zu erhalten, die nicht mehr von individuellen Eigenschaften einzelner Detektoren abhängt (wie z. B. Ansprechwahrscheinlichkeit, Raumwinkel, etc.), bildet man das folgende Verhältnis:

$$R(t) = 2\frac{C_{180} - C_{90}}{C_{180} + C_{90}} \qquad \text{mit} \tag{3.5}$$

$$C_{180} = \sqrt[4]{N_{13}(180°,t) \cdot N_{24}(180°,t) \cdot N_{31}(180°,t) \cdot N_{42}(180°,t)} \tag{3.6}$$

$$C_{90} = \sqrt[4]{N_{23}(90°,t) \cdot N_{14}(90°,t) \cdot N_{32}(90°,t) \cdot N_{41}(90°,t)} \tag{3.7}$$

Die Theoriefunktion wird nun mit dem von B. Lindgren entwickelten Auswerteprogramm DEPACK nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentell bestimmte R(t)-Kurve angepaßt. Hierdurch lassen sich die gesuchten Hyperfeinparameter bestimmen.

# 4. Experimentelle Vorbereitungen

In diesem Kapitel wird auf die experimentellen Vorbereitungen eingegangen, die zur späteren Durchführung der eigentlichen Schmelzexperimente nötig waren. Hierzu zählen die Eichung des Tunnelmikroskops an verschiedenen einkristallinen Oberflächen (4.1), die exakte Bestimmung der Dampfrate des Indiumverdampfers (4.2) sowie Vorexperimente zur Durchführung einer Temperatureichung auf den $WSe_2$-Substraten (4.3). Im abschließenden Kapitel (4.4) wird dann auf die Präparation der radioaktiven $^{111}$In-Sondenatome eingegangen.

## 4.1 Eichung des Tunnelmikroskops

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Schmelzpunkts von Indiuminseln als Funktion der Inselgröße. Aus diesem Grund ist es von entscheidender Bedeutung, die Größenverteilung der Inseln exakt zu bestimmen. Um mit dem Tunnelmikroskop verläßliche Messungen durchführen zu können, ist es notwendig, sowohl die laterale als auch die vertikale Auslenkung des STM-Piezos an Kristalloberflächen mit bekannter Geometrie und Gitterabständen zu eichen. Für die laterale Eichung bietet sich die Oberfläche von HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) an, die Eichung der senkrechten Auslenkung wurde an einer gestuften Au(111)-Oberfläche durchgeführt.

### 4.1.1 Laterale Eichung

In Graphit bildet jedes Kohlenstoffatom mit drei weiteren Kohlenstoffatomen über $sp^2$-Hybridorbitale $\sigma$-Bindungen aus. Aufgrund der elektronischen Abstoßung entsteht eine planare Struktur, wobei die drei $\sigma$-Bindungen Winkel von je 120° einschließen. Diese Bindungen enthalten drei der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs, das vierte befindet sich in einem $p_z$-Orbital, dessen Symmetrieachse senkrecht auf der $\sigma$-Bindungsebene steht. Die einzelnen $p_z$-Orbitale benachbarter Atome überlappen und bilden ein erweitertes $\pi$-Bindungssystem, ähnlich jenem in einem Benzolmolekül. Die Elektronen in diesem Bindungssystem sind nicht zwischen zwei Atomen lokalisiert, sondern können sich innerhalb der Schicht frei bewegen. Dies ist die Ursache für den metallischen Glanz und die elektrische Leitfähigkeit von Graphit.

Ein Graphitkristall besteht aus einer ABAB-Stapelfolge solcher Schichten. Diese versetzte Stapelfolge führt in der ersten Atomlage zu zwei elektronisch verschiedenen Atomplätzen $\alpha$ und $\beta$. Sie unterscheiden sich dadurch, daß sich unter den $\alpha$-Atomen ein Atom der

darunterliegenden Schicht befindet, während die β-Atome über den Lochpositionen der hexagonalen Ringe der zweiten Schicht zu liegen kommen. Durch die Wechselwirkung der p-Orbitale der Atome auf den α-Plätzen mit der darunterliegenden Schicht bildet sich eine schwache chemische Bindung aus, wodurch die lokale elektronische Zustandsdichte oberhalb der α-Atome geringer ist als oberhalb der β-Atome /HanT87/. Im STM-Bild erscheinen deshalb die β-Atome höher als die α-Atome, es entsteht eine trigonale Überstruktur.

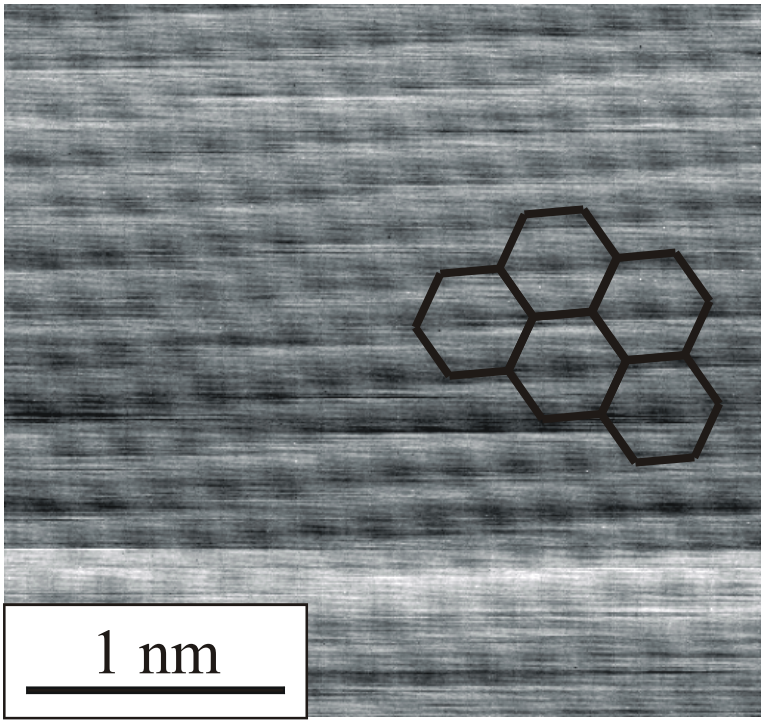



*Abb. 4.1: Atomar aufgelöstes STM-Bild einer HOPG-Oberfläche. Zur Verdeutlichung ist ein Ausschnitt der Oberflächenstruktur nachgezeichnet.*

Die Präparation von HOPG ist denkbar einfach. Durch Abziehen mit einem Klebestreifen erhält man eine Oberfläche, die auf einer Längenskala von einigen Tausend Ångström atomar glatt ist. Sofort nach dem Abziehen bildet sich auf der Oberfläche ein dünner Wasserfilm, der aber praktisch keinen störenden Einfluß auf die Qualität der STM-Bilder hat. Abb. 4.1 zeigt stellvertretend eines der STM-Bilder, die zur Eichung der lateralen Auslenkung des Piezos verwendet wurden. Die trigonale Symmetrie der Oberfläche ist gut erkennbar, wobei zur weiteren Verdeutlichung ein Teil der Oberflächenstruktur nachgezeichnet ist.

### 4.1.2 Eichung der vertikalen (z-) Auslenkung

Um die senkrechte Auslenkung des STM-Piezos zu eichen, verwendet man in der Regel eine Probenoberfläche, die möglichst viele Stufen bekannter und vor allem einheitlicher Höhe

besitzt. Eine sehr gute Eichprobe erhält man, wenn man einen Goldfilm auf einem Glimmersubstrat aufwächst. Die Verwendung dieser Eichprobe ist aus mehreren Gründen vorteilhaft: zum einen lassen sich Goldfilme auf Glimmer sehr einfach herstellen, siehe z. B. /EmcN89/. Zum anderen besteht die Oberfläche dieser Goldfilme aus flachen, nicht rekonstruierten Terrassen, die durch scharf begrenzte Stufen voneinander getrennt sind. Alle Stufen sind gleich hoch und die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Mehrfachstufen ist äußerst gering /HalC87/. Die Stufenhöhe beträgt 2.5 Å, wie man es für eine Au(111)-Einkristalloberfläche erwartet.

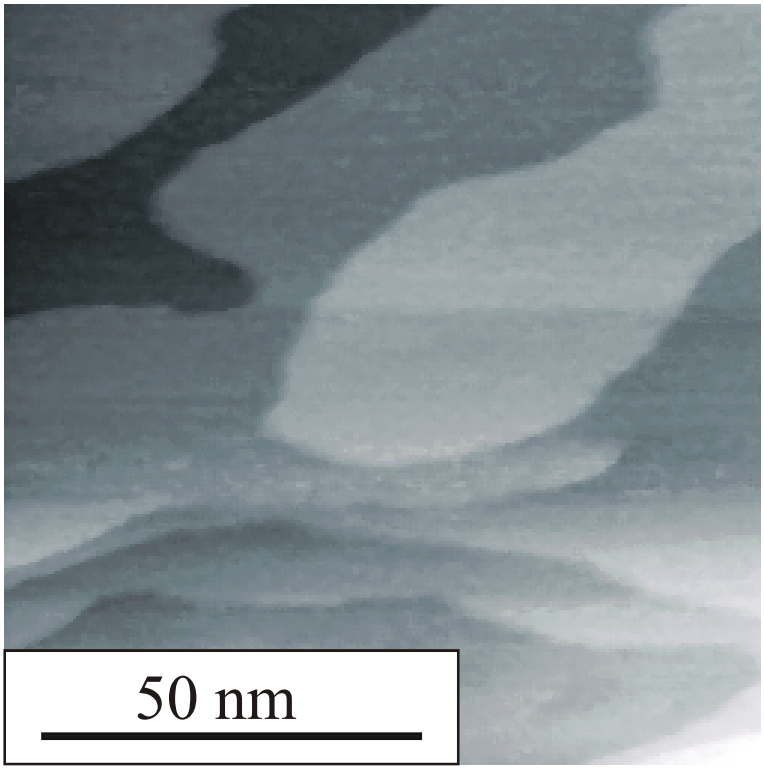



*Abb. 4.2: STM-Bild einer gestuften Au(111)-Oberfläche.*

Durch den Vergleich von Experimenten im Ultrahochvakuum und unter ambienten Bedingungen konnte gezeigt werden, daß die Goldfilme nahezu inert sind gegen die Adsorption von Luft- und Wassermolekülen /EmcN89/. Dies erleichtert das Arbeiten enorm, da die benötigten Eichexperimente bei Atmosphärendruck durchgeführt werden konnten. Abb. 4.2 zeigt ein typisches STM-Bild einer gestuften Au(111)-Oberfläche, das an Luft aufgenommen und zur z-Eichung des Piezos verwendet wurde.

## 4.2 Eichung der Dampfrate des Indiumverdampfers

Um die auf der Probenoberfläche deponierte Menge an Indium steuern zu können, muß zunächst einmal die Dampfrate des In-Verdampferschiffchens geeicht werden. Hierzu wurde

eine Quarz-Mikrowaage der Firma Inficon verwendet. Ihre Funktion basiert auf folgendem Prinzip: Ein Quarzplättchen wird elektrisch zu Schwingungen angeregt. Seine Eigenfrequenz beträgt im unbedampften Zustand $f_0 = 6$ MHz. Wird der Oszillator vom Indiumdampfstrahl erfaßt, so bleibt ein Teil des verdampften Materials auf der Oberfläche des Plättchens haften. Hierdurch erhöht sich die Gesamtmasse des Oszillators, was wiederum zu einem meßbaren Absinken der Schwingungsfrequenz führt. Die aufgedampfte Materialmenge läßt sich also direkt über die Frequenzänderung des Schwingquarzes bestimmen.

Zur exakten Eichung der Indiumdampfrate wurde zunächst eine wohldefinierte Menge Indium, die am Schwingquarz eine Frequenzänderung von $\Delta f = 95$ Hz bewirkte, auf einer frisch präparierten $WSe_2$-Oberfläche deponiert. Anschließend wurde die Probe zur strukturellen Charakterisierung ins Tunnelmikroskop transferiert. Abb. 4.3 zeigt ein typisches STM-Bild dieser Oberfläche, das bei einer Tunnelspannung von $U_T = -1.5$ V und einem Tunnelstrom von $I_T = 1$ nA aufgenommen wurde. Man erkennt deutlich die trigonalen Indiuminseln, die sich durch Selbstorganisation auf dem flachen $WSe_2$-Substrat gebildet haben.

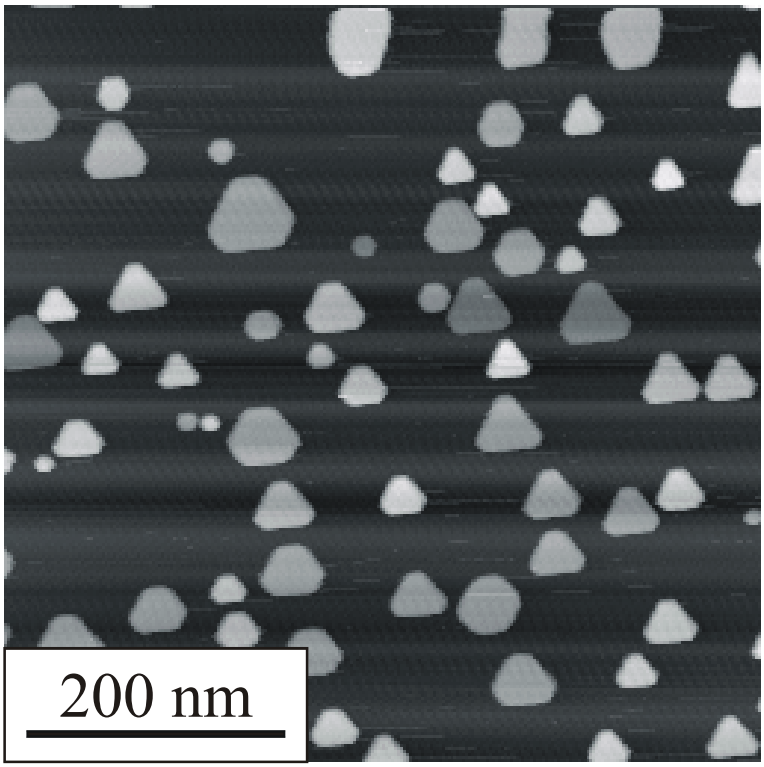



*Abb. 4.3:* *STM-Bild von Indiumnanostrukturen auf einem $WSe_2$-Substrat. Diese Probe wurde zur Eichung des Schwingquarz verwendet. Die deponierte Indiummenge betrug 3.7 ML.*

Die STM-Bilder wurden im Anschluß mit den Analyseprogrammen SXMImage und IPS ausgewertet. Summiert man für das oben gezeigte Bild die Volumina aller Indiuminseln

auf, so erhält man ein Gesamtvolumen von $2.8 \cdot 10^5$ nm$^3$, was einer mittleren Dicke des Indiumfilms von 3.70(13) ML (Monolagen) entspricht. Aus diesem Eichexperiment ergibt sich also eine Frequenzänderung am Schwingquarz von $\Delta f = 26(1)$ Hz pro auf der Probe deponierter Monolage Indium. Dieses Resultat wurde in weiteren Depositionsexperimenten mehrfach überprüft und quantitativ bestätigt.

Es bleibt noch festzuhalten, daß die Bestimmung einzelner Inselvolumina mit dem STM nicht immer problemlos möglich ist. Aufgrund des endlichen Krümmungsradius der Spitze stellt der gemessene Inselquerschnitt in Wirklichkeit eine Faltung der tatsächlichen Inselform mit der lokalen Kontur der Spitze dar. Die Verzerrungen sind um so ausgeprägter, je höher und je kleiner die untersuchten Strukturen sind. Die hier untersuchte Materialkombination stellt in dieser Hinsicht einen Glücksfall dar, da das Indium in Form von großen, flachen Inseln aufwächst. Man kann also davon ausgehen, daß die tatsächlichen Inselvolumina nur unwesentlich kleiner sind als die mit dem STM bestimmten.

## 4.3 Temperaturmessung

Da im folgenden für verschiedene Inselgrößen der Schmelzpunkt bestimmt werden soll, ist es wichtig, für eine zuverlässige Temperaturmessung zu sorgen. Dies wird im vorliegenden Fall dadurch erschwert, daß das verwendete Ni/CrNi-Thermoelement weder direkt auf den untersuchten $WSe_2$-Kristallen, noch unmittelbar daneben auf dem Probenteller befestigt werden konnte. Dies liegt daran, daß in der UHV-Apparatur PAC-SAU die Proben mittels eines Transfersystems zwischen den einzelnen Meßpositionen und somit zwischen den einzelnen Vakuumkammern hin- und her transportiert werden müssen (vgl. Abb. 3.1). Aufgrund dieses ständigen Transfers ist es prinzipiell unmöglich, Thermoelemente direkt auf den Probentellern anzubringen. Sie sind statt dessen unmittelbar neben dem Bajonettverschluß, der die Probenteller aufnimmt, auf den jeweiligen Manipulatoren befestigt.

In einem Vorexperiment wurde die Wärmeleitung zwischen diesem aus Kupfer gefertigten Verschlußteil und dem darin arretierten Probenteller untersucht. Hierzu wurde ein Thermoelement am Bajonettverschluß befestigt und ein zweites auf dem benachbarten Probenteller. Ein Vergleich der während dem Hochheizen von beiden Thermoelementen gemessenen Temperaturen zeigte, daß im gesamten untersuchten Bereich zwischen 270 K und 520 K binnen weniger Minuten ein Temperaturausgleich zwischen den beiden Punkten stattfand. Der Wärmefluß vom geheizten Manipulator zum Probenteller verläuft also ohne Probleme. Setzt man dieses Zeitintervall von einigen Minuten in Relation zu der typischen Meßdauer eines PAC-Spektrums von mindestens 2 Stunden, so folgt daraus, daß die Probe praktisch von Beginn der PAC-Messung an auf der gewünschten Temperatur gehalten werden

kann. Dies gilt im übrigen sowohl für die in den ersten Experimenten verwendeten Probenteller aus VA-Stahl, als auch für die später aus einer Kupfer-Beryllium-Legierung hergestellten Probenteller.

Anschließend wurde eine lokale Eichung der Temperatur auf der Probenoberfläche durchgeführt. Das Problem der exakten Temperaturmessung auf dem verwendeten Substrat stellte sich auch schon den früheren Experimentatoren. In den Experimenten von Takagi /Tak54/ wurde es z. B. auf die folgende elegante Art und Weise gelöst: Auf dem heizbaren Probenhalter wurde ein Krümel des zu untersuchenden Metalls befestigt, in den eine kleine Stahlnadel aufrecht stehend hineingesteckt wurde. Der zum Nachweis des Schmelzvorgangs verwendete Elektronenstrahl wurde durch Einbringen einer Goldfolie in den Strahlengang künstlich aufgeweitet, so daß auf dem Leuchtschirm der Elektronenkamera ein Schattenbild der Nadel erkennbar wurde. Nun wurde die Probentemperatur langsam erhöht, bis die Nadel umfiel, was dann als Erreichen der Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ interpretiert wurde.

Bei den von uns durchgeführten Experimenten bietet sich eine andere Vorgehensweise an. Um das Thermoelement zu eichen, wurde ein PAC-Schmelzexperiment an einem 600 ML dicken Indiumfilm auf einer $WSe_2$-Oberfläche durchgeführt. Nach Gleichung (2.6) sinkt die Schmelztemperatur von Nanostrukturen mit abnehmendem Inselradius, für Indiumfilme mit mehr als 100 ML ist daher im Gegenzug keine meßbare Schmelzpunkterniedrigung mehr zu erwarten, sie sollten sich verhalten wie eine Volumenprobe. Dies läßt sich für eine Temperatureichung ausnutzen, indem man als Probe einen „dicken“ Indiumfilm wählt, der mit radioaktiven $^{111}$In-Sonden dotiert ist. Beim Erwärmen sollte sich der Aggregatzustand dieser Probe innerhalb eines sehr schmalen Temperaturintervalls schlagartig ändern, und die Temperatur, bei der das Schmelzen auftritt, ist dann identisch mit der Volumenschmelztemperatur $T_\infty = 429.75$ K. Auf diese Weise gelang es, die Anzeige des Thermoelements mit der tatsächlich auf der Probenoberfläche herrschenden Temperatur zu korrelieren. Auf das entsprechende PAC-Experiment soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, es ist im Detail in Kap. 5.2 beschrieben.

## 4.4 Präparation der radioaktiven $^{111}$In-Sonden

Das von uns verwendete Isotop $^{111}$In ist kommerziell erhältlich und wird als $^{111}InCl_3$, gelöst in 0.04 molarer Salzsäure angeliefert. Um die zu untersuchenden Systeme nicht zu verunreinigen, müssen zuallererst die $^{111}$In-Atome von den Chloratomen getrennt werden. Hierzu wurde ein Verfahren entwickelt, das aus mehreren Reinigungsschritten besteht /Voi90/.

Zunächst wird die Lösung auf einem in Aceton gereinigten Quarzglassplitter eingetrocknet. Dieser wird zusammen mit einer zusammengerollten Tantalfolie, die zuvor im Vakuum ausgeglüht wurde, unter Wasserstoffatmosphäre in einem Quarzglasrohr (Länge ca. 18 cm) eingeschmolzen. Das Glasrohr wird so in einen vorgeheizten Rohrofen gelegt, daß der Splitter stärker erwärmt wird als das Tantalröllchen. Unter dem Einfluß des Temperaturgradienten diffundieren die Sondenatome vom Splitter ($T \geq 1000$ K) auf das Tantalblech ($T \cong 500$ K). Gleichzeitig erfolgt durch das beigemischte Wasserstoffgas eine Reduktion des $^{111}InCl_3$ zu $^{111}In$. In einem zweiten Diffusionsschritt werden, unter sonst gleichen Bedingungen, die Sondenatome vom Tantalblech auf eine zuvor ausgegaste Kupferfolie übertragen. Die einzelnen Präparationsschritte sind in Abb. 4.4 noch einmal zusammengefaßt.

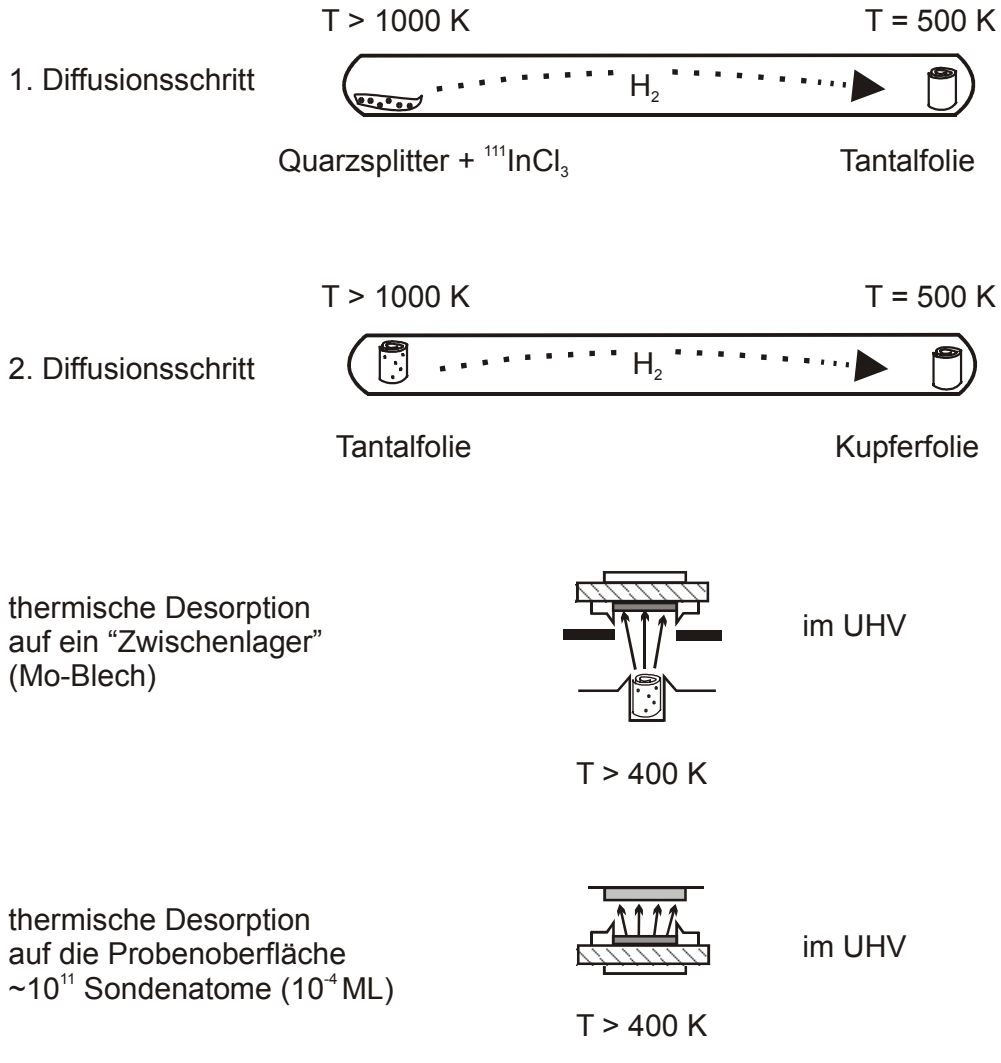



*Abb. 4.4: Präparation der radioaktiven $^{111}In$-Sonden.*

Das Kupferröllchen wird in der Schleusenkammer der UHV-Anlage in einem Verdampferschiffchen befestigt. Da es beim Einbau für kurze Zeit Atmosphärenbedingungen ausgesetzt ist, läßt sich eine Kontamination mit Kohlenstoff und Sauerstoff nicht verhindern.

Nach dem Evakuieren der Schleusenkammer folgt der letzte Reinigungsschritt. Die Sonden werden durch thermisches Verdampfen vom Kupferröllchen auf ein Tantalblech übertragen, das auf einem Probenteller befestigt ist. Dieses kann dann mittels des Transfersystems innerhalb der UHV-Kammern an jeden gewünschten Ort transportiert werden.

Zur Deposition der $^{111}$In-Sonden auf die Probe wird dieses „Zwischenlager“, nach erneutem Ausgasen, direkt über dem Probenkristall positioniert und geheizt (> 400 K). Eine auf dem Zwischenlager plazierte Blende sorgt dafür, daß die vom Tantalblech desorbierenden $^{111}$In-Sonden nur die Kristalloberfläche treffen und nicht der Probenhalter kontaminiert wird. Nach dem Aufsetzen der Sondenatome detektiert man auf der Probenoberfläche mittels AES Verunreinigungen (hauptsächlich Sauerstoff, Kohlenstoff und Chlor) in der Größenordnung von typischerweise ein bis fünf % einer Monolage.

Nach den ersten erfolgreichen PAC-Experimenten tauchten bei der Durchführung der oben beschriebenen Reinigungsprozedur plötzlich Probleme auf, deren Ursache bis heute nicht abschließend geklärt werden konnte, und in deren Folge die Ausbeute an radioaktiven Sonden nach erfolgter Reinigung von anfangs über 90 % auf zum Teil weniger als 5 % absank. Genaugenommen traten zwei verschiedene Effekte auf: Zum einen endete die Diffusion der $^{111}$In-Sonden häufig nicht auf dem Kupfer- oder Tantalröllchen, sondern direkt daneben, auf der Innenseite der Glasampulle. Zum anderen wurde mehrfach beobachtet, daß beim zweiten Diffusionsschritt das Tantalröllchen zerbröselte. Das Tantal- und das Kupferblech konnten als mögliche Fehlerquellen ausgeschlossen werden, wie auch das zum Füllen der Ampullen verwendete Wasserstoffgas. Auch eine Variation der Ofentemperatur über einen größeren Temperaturbereich lieferte kein befriedigendes Ergebnis. Es wäre hingegen denkbar, daß sich die chemische Zusammensetzung der $^{111}InCl_3$-Lösung geändert haben könnte, was aber auf Anfrage von der Lieferfirma verneint wurde.

Der einzige Weg, um überhaupt eine für die PAC-Experimente ausreichende Anzahl von $^{111}$In-Sonden in die UHV-Kammer einschleusen zu können war, auf beide Diffusionsschritte gänzlich zu verzichten und statt dessen die Lösung direkt auf dem bisher als Zwischenlager verwendeten Tantalblech eintrocknen zu lassen. Nach dem Einschleusen und Ausgasen wurden die $^{111}$In-Sonden dann, wie schon zuvor, thermisch auf die Probenoberfläche überführt. Mittels AES ließen sich für diese verschiedenen Vorgehensweisen keine Unterschiede in der Bedeckung der Oberfläche mit Fremdatomen nachweisen.

# 5. Experimente zum Schmelzverhalten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Experimenten zum Schmelzverhalten von Indium auf der $WSe_2$(0001)-Oberfläche. In Kapitel 5.1 wird auf die Präparation der verwendeten Substratkristalle eingegangen. Das darauf folgende Kapitel (5.2) verdeutlicht die prinzipielle experimentelle Vorgehensweise am Schmelzen von Indiumfilmen. Kapitel 5.3 ist dann der Beschreibung der Schmelzexperimente an Indiumnanostrukturen unterschiedlicher Größen gewidmet.

## 5.1 Präparation der $WSe_2$-Substrate

Die im Rahmen dieser Experimente verwendeten $WSe_2$-Substrate wurden an der Universität Konstanz am Lehrstuhl von Prof. Bucher mit der Methode des chemischen Gasphasentransports (siehe z. B. /Aru92/) hergestellt. Bei diesem Prozeß entstehen als Endprodukte kleine flache Kristallplättchen, die typischerweise zwischen 0.3 und 0.8 $cm^2$ groß und bis zu 0.1 mm dick sind. Für die anschließenden Experimente im Ultrahochvakuum wurde jeweils ein geeigneter Kristall mittels Leitsilber auf einen Probenteller aufgeklebt. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet und der Klebstoff ausgehärtet war, wurden durch vorsichtiges Abziehen mittels eines Klebestreifens die äußersten Atomschichten entfernt. Die hieraus resultierende Oberfläche besitzt eine äußerst geringe Stufendichte. Die atomar glatten Terrassen erstrecken sich über Entfernungen von 1 μm und mehr.

Nach dem Abziehen der Oberfläche wurden die Proben umgehend in die UHV-Kammer eingeschleust. Durch anschließendes zwanzigminütiges Tempern der Kristalle bei einer Temperatur von T = 520 K wird der Wasserfilm, der sich augenblicklich auf der frisch entstandenen Spaltfläche bildet, wieder entfernt. Das in Abb. 5.1 gezeigte Augerspektrum entstand direkt im Anschluß an das Tempern des Kristalls. Man erkennt die für die Elemente Wolfram und Selen charakteristischen Linien. Zusätzlich treten noch Linien auf, die auf eine geringe Kontamination der Oberfläche mit Kohlenstoff und Sauerstoff schließen lassen.

Diese unkomplizierte Art der Substratpräparation konnte deswegen angewandt werden, weil sich gezeigt hatte, daß das Nukleations- und Wachstumsverhalten der Indiumnanostrukturen, die durch Selbstorganisation auf diesen Substraten entstehen, in keiner Weise davon abhängt, ob die $WSe_2$-Kristalle unter Atmosphärenbedingungen gespalten, in die UHV-Kammer eingeschleust und dort ausgeheizt wurden, oder ob das Abziehen der Oberfläche von vornherein im Vakuum vorgenommen wurde /Ret98/.

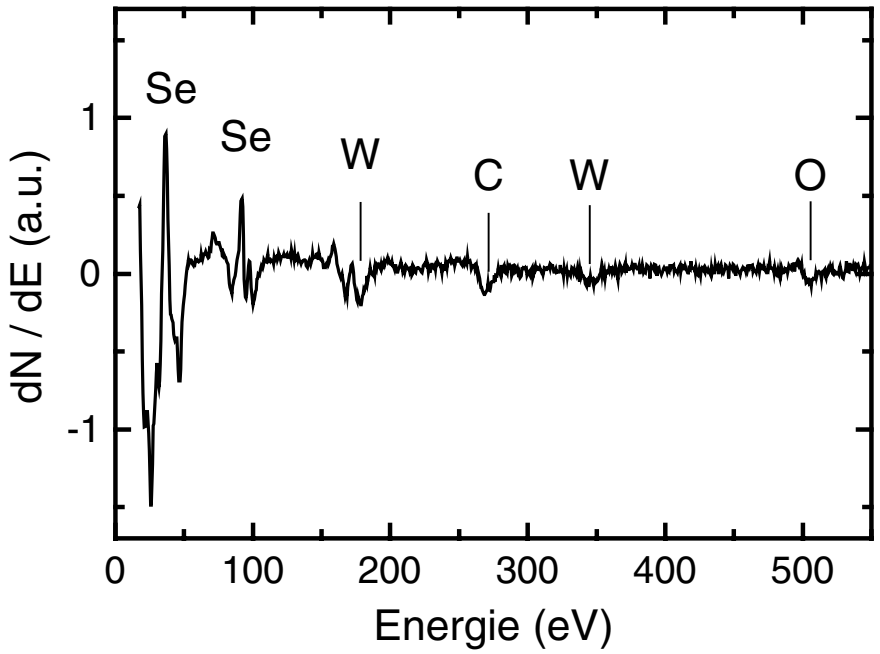



*Abb. 5.1: Augerspektrum einer präparierten $WSe_2$-Oberfläche. Die Elemente, die den einzelnen Linien nach /DavD78/ zugeordnet wurden, sind oberhalb der Kurve angegeben. Man erkennt im Spektrum eine geringe Kontamination der Oberfläche mit Kohlenstoff und Sauerstoff.*

## 5.2 PAC-Experimente an Indiumfilmen auf $WSe_2$

Dieses Kapitel beschreibt PAC-Experimente, die an 600 ML dicken Indiumfilmen durchgeführt wurden. Mittels solcher Experimente an „Volumenproben“ konnte die Anwendbarkeit der PAC-Spektroskopie auf die Untersuchung des Schmelzverhaltens von Indiumnanostrukturen getestet und erfolgreich demonstriert werden. Zudem eröffnet sich durch Schmelzexperimente an dicken Filmen, deren physikalische Eigenschaften im wesentlichen mit denen eines Einkristalls übereinstimmen, die Möglichkeit, eine exakte Eichung für die tatsächlich auf der Probenoberfläche herrschende Temperatur zu erhalten.

### 5.2.1 Herstellung der $^{111}$In-dotierten Indiumfilme

Im folgenden soll stellvertretend ein Experiment beschrieben werden, in dem das Schmelzverhalten eines 600 ML dicken Indiumfilms untersucht wurde. Zunächst wurde auf ein frisch präpariertes $WSe_2$-Substrat bei Raumtemperatur ein 300 ML dicker Indiumfilm deponiert. Als Verdampferquelle diente ein widerstandsbeheiztes Molybdänschiffchen, wobei der Abstand zwischen Probe und Verdampfer 11 cm betrug. Die Kontrolle der Aufdampfrate erfolgte über eine Quarzwaage. Anschließend wurde das Zwischenlager, das die $^{111}$In-Atome enthielt, der Probenoberfläche bis auf wenige Millimeter angenähert. Durch thermisches

Verdampfen vom Zwischenlager wurden ungefähr $10^{11}$ Sondenatome auf der Probenoberfläche deponiert. Um sicherzustellen, daß der Dampf radioaktiver Atome nur die Mitte der Probe, nicht aber deren Randbereich oder den Probenteller erfaßte, erfolgte das Verdampfen der Sondenatome durch eine Lochblende mit einem Innendurchmesser von 5 mm. Die von dem erhitzten Zwischenlager abgegebene Strahlungswärme ließ auch die Temperatur auf der $WSe_2$-Oberfläche ansteigen. Die Größe dieses Effektes läßt sich nur schwer abschätzen, da es, wie schon in Kap. 4.3 erläutert, leider nicht möglich war, ein Thermoelement direkt auf dem Substrat zu befestigen. Da das auf dem Manipulator angebrachte Thermoelement eine Temperaturerhöhung von ca. 10 K detektierte, muß von einer lokalen Erwärmung der Oberfläche um 20 - 30 K ausgegangen werden. Die Probenpräparation endete mit der Deposition weiterer 300 ML Indium, so daß die radioaktiven Sonden im Inneren des Films eingeschlossen wurden.

### 5.2.2 PAC-Experimente zum Schmelzverhalten der Indiumfilme

Nach der Präparation wurde die Probe mit dem Transfersystem innerhalb der UHV-Kammer in die PAC-Meßposition transportiert und die erste Messung gestartet. Der überwiegende Teil der Spektren entstand in der sogenannten „Standardorientierung“ des Probenkristalls, die dadurch charakterisiert ist, daß die Probennormale in der Ebene der vier Gammadetektoren liegt und den rechten Winkel zwischen den Detektoren #3 und #4 gerade halbiert.

Abb. 5.2 a) zeigt das erste, bei Raumtemperatur und in Standardorientierung aufgenommene R(t)-Spektrum, sowie die zugehörige Fouriertransformierte A(ω). Im Zeitspektrum erkennt man eine ausgeprägte Modulation, die sich in der Fouriertransformierten im Auftreten eines Frequenztripletts widerspiegelt. Die Modulation ist nur schwach gedämpft, woraus man schließen kann, daß ein großer Teil der im Indiumfilm befindlichen Sondenatome ein und demselben wohldefinierten elektrischen Feldgradienten ausgesetzt sind und sich daher in einer einheitlichen lokalen Umgebung befinden. Aus der quantitativen Auswertung folgt, daß diese Aussage auf 48(2) % der deponierten $^{111}$In-Sondenatome zutrifft. Von den verbleibenden 52 % muß man annehmen, daß sie sich auf viele verschiedene Sondenplätze verteilt haben, die nicht zu wohldefinierten Modulationen im R(t)-Spektrum führen. Hierbei könnte es sich zum Beispiel um Sondenplätze in unmittelbarer Nachbarschaft von Leerstellen, Fremdatomen oder sonstiger Gitterdefekte handeln.

Aus der Fouriertransformierten A(ω) ist ersichtlich, daß die drei auftretenden Frequenzen im Verhältnis 1:2:3 stehen. Somit hat der in Kap. 3.5 definierte Asymmetrieparameter den Wert $\eta = 0.00(5)$. Anschaulich bedeutet dies, daß der EFG axialsymmetrisch ist um die Hauptachsenrichtung $V_{zz}$. Neben den Symmetrieeigenschaften ist natürlich auch

der Betrag des Feldgradienten von Interesse. Eine Anpassung der Theoriefunktion an die experimentellen Daten liefert den Wert $\omega_1 = 15.9(2)$ Mrad/s. Statt der Modulationsfrequenzen im Zeitspektrum wird in der Literatur bevorzugt eine hiervon abgeleitete Größe, die sogenannte Quadrupolkopplungskonstante $\nu_Q$, angegeben, die den Vorteil bietet, daß sie die Abhängigkeit vom Drehimpuls nicht mehr enthält /SchW92/. Für das Spektrum in Abb. 5.2 a) ergibt sich $\nu_Q = 16.9(2)$ MHz.

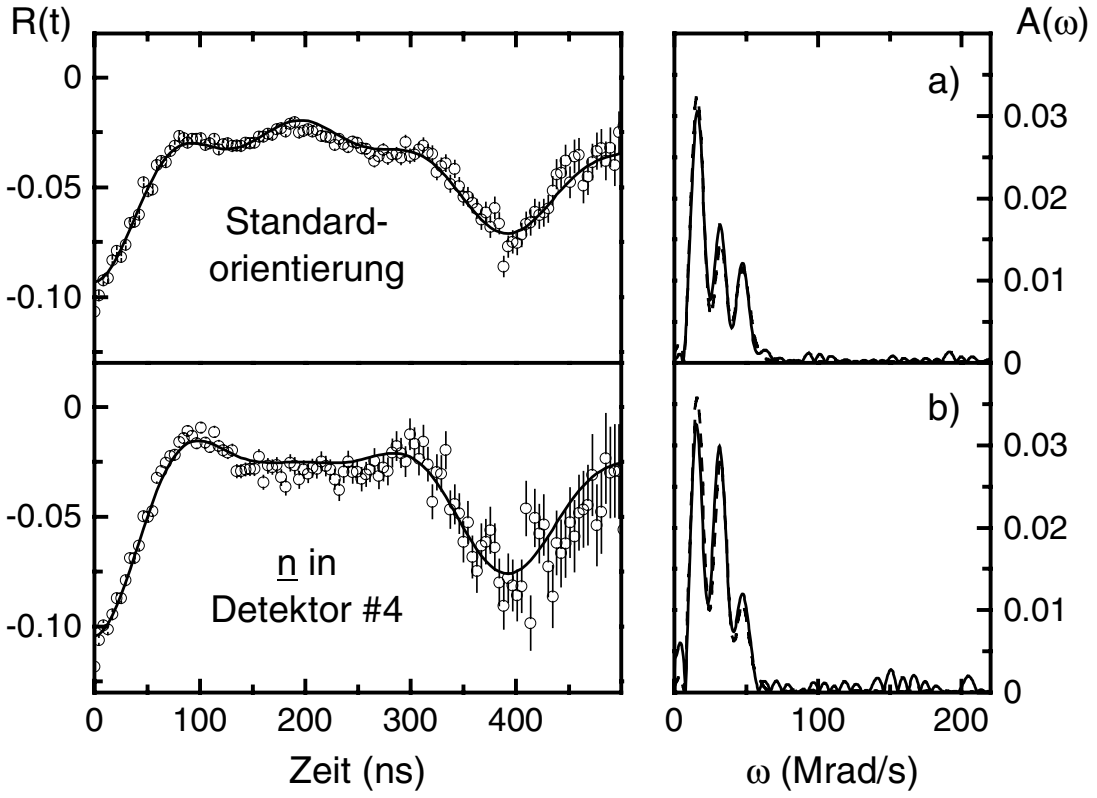



*Abb. 5.2: R(t)-Spektren und zugehörige Fouriertransformierte A(ω) von $^{111}$In-Sonden im Inneren eines 600 ML dicken Indiumfilms, aufgenommen bei Raumtemperatur:*
*a) in Standardorientierung*
*b) mit der Probennormale in Richtung von Detektor #4 zeigend.*

Trägt man die gesammelten Informationen zusammen, so ergibt sich ein schlüssiges Gesamtbild. Das in a) gezeigte R(t)-Spektrum resultiert aus $^{111}$In-Sonden, die innerhalb des Indiumfilms auf substitutionellen Gitterplätzen eingebaut wurden. Sowohl der Betrag als auch die Symmetrieeigenschaften des detektierten EFG sind charakteristisch für diesen speziellen Sondenplatz, der sowohl von Messungen an Indiumfilmen /Kra91/ als auch von Experimenten an Einkristallen /ChrH76/ wohlbekannt ist. Die oben aufgelisteten Hyperfeinparameter stellen sozusagen einen Fingerabdruck dieses $^{111}$In-Sondenplatzes dar.

Als nächstes wurde der Frage nachgegangen, ob der Indiumfilm in einkristalliner oder in polykristalliner Form auf dem $WSe_2$-Substrat aufwächst. Um hierauf eine Antwort zu finden, wurde bei Raumtemperatur ein zweites R(t)-Spektrum mit einer veränderten

Orientierung aufgenommen. Die Probe wurde um 45° gedreht, so daß die Probennormale in Richtung des Gammadetektors #4 zeigte. Falls die Struktur des Indiumfilms polykristallin ist, darf sich hierdurch das R(t)-Spektrum nicht verändern. Bei einer einkristallinen Probe muß die Drehung jedoch zu einer Verschiebung der relativen Intensitäten der drei Modulationsfrequenzen $\omega_i$ führen. Das aufgenommene Spektrum ist in Abb. 5.2 b) gezeigt. Ein Vergleich mit a) belegt, daß die Drehung der Probe wie erwartet Veränderungen im R(t)-Spektrum bewirkt. Auch in den Fouriertransformierten sind die Unterschiede gut zu erkennen. Während in a) noch $\omega_1$ die dominierende Frequenz ist, sind in b) die Amplituden von $\omega_1$ und $\omega_2$ nahezu gleich groß.

Dies zeigt, daß der Indiumfilm in einkristalliner Form auf dem $WSe_2$-Substrat aufwächst. Man beobachtet somit ein Verhalten, das sich drastisch unterscheidet von dem polykristallinen Wachstumsverhalten von Indiumfilmen auf den Oberflächen der Elementhalbleiter Silizium und Germanium, wie es von Krausch und Mitarbeitern /Kra91/ gefunden wurde. Auf der anderen Seite ist das Auftreten unterschiedlicher Verhaltensweisen beim Filmwachstum nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß im Falle von Silizium- und Germaniumsubstraten bereits die Nanostrukturen in Form von Halbkugeln aufwachsen, im Falle von $WSe_2$-Substraten aber aufgrund der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung dreieckige, bzw. sechseckige, Inselstrukturen entstehen. Dieses epitaktische Wachstum setzt sich offenbar bei der Deposition größerer Materialmengen bis ins Volumen der entstehenden Indiumfilme hinein fort.

Im weiteren wurde das Schmelzverhalten dieses Indiumfilms untersucht. Hierzu wurde die Temperatur der Probe schrittweise erhöht und jeweils ein PAC-Spektrum aufgenommen. Bei der verwendeten $^{111}$In-Aktivität der Probe dauerte die Aufnahme eines Spektrums zwischen zwei Stunden (zu Beginn des Heizzyklus) und sechs Stunden (nach Ablauf von 1 - 2 Halbwertszeiten). Nachdem die Schmelztemperatur des Films erreicht war, wurde die Richtung der Temperaturrampe umgedreht und auf entsprechende Art und Weise auch das Rekristallisationsverhalten des Films untersucht. Abb. 5.3 enthält sechs R(t)-Spektren, die im Verlauf dieses Temperaturzyklus, jeweils in Standardorientierung, aufgenommen wurden.

Bei a) handelt es sich nochmals um das schon diskutierte Raumtemperaturspektrum. Eine moderate Erhöhung der Probentemperatur hatte zunächst keine spürbaren Auswirkungen auf die Amplitude der R(t)-Spektren. Erst bei $T = 428°K$ läßt sich in b) eine deutliche Veränderung erkennen. Die Modulationsamplitude ist leicht reduziert, was bedeutet, daß nun weniger $^{111}$In-Sondenatome dem Volumen-EFG ausgesetzt sind und daher ein kleiner Teil der Probe bereits geschmolzen sein muß. Außerdem zeigt das R(t)-Spektrum eine wesentlich höhere Dämpfung. Auch die Oszillationsfrequenz hat sich erkennbar verändert. Sie liegt nun

deutlich niedriger, wie man es aufgrund der bekannten Temperaturabhängigkeit des EFG für eine höhere Probentemperatur erwartet /ChrH76/.

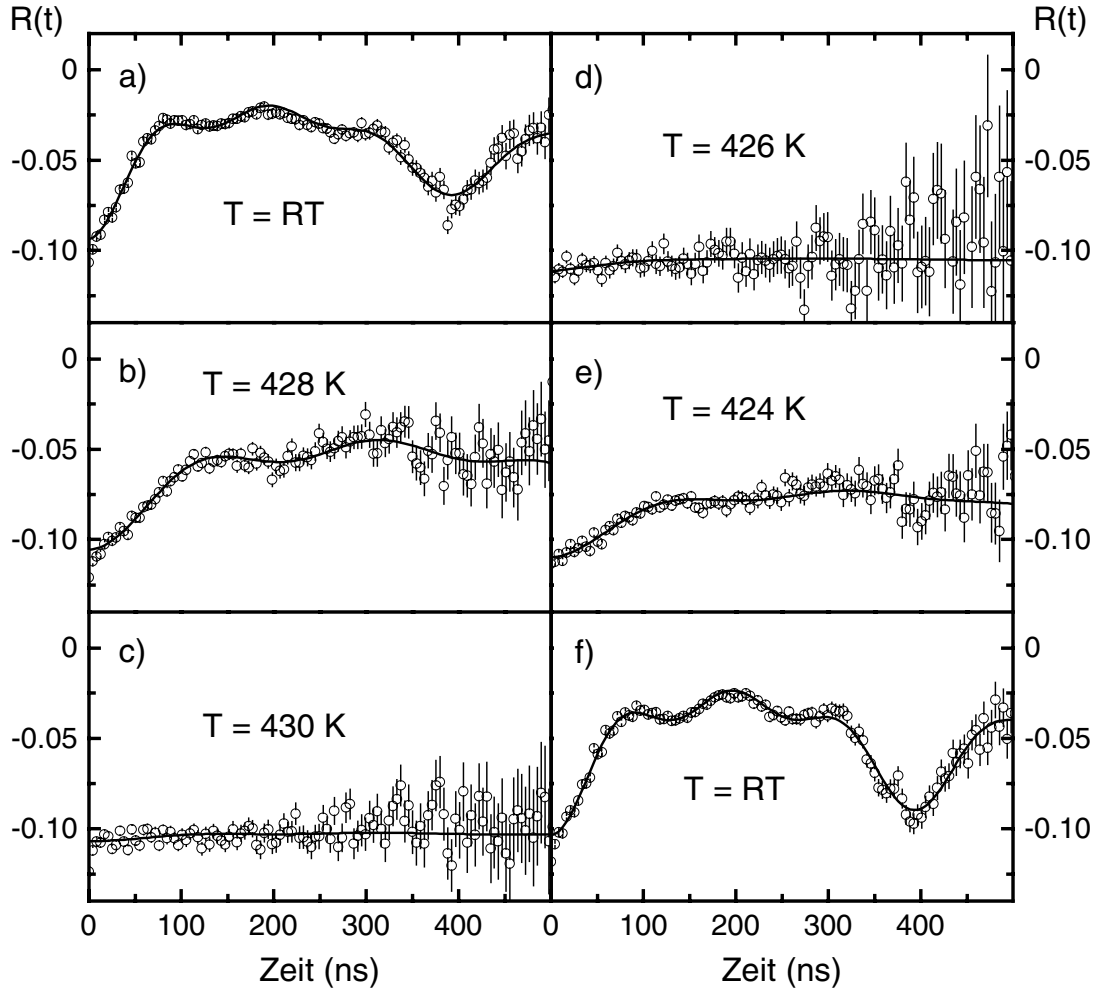



*Abb. 5.3: R(t)-Spektren von $^{111}$In-Sonden im Inneren eines 600 ML dicken Indiumfilms, aufgenommen im Verlauf eines Heizzyklus. Die jeweiligen Probentemperaturen sind in der Abbildung angegeben. Alle Spektren wurden in Standardorientierung aufgenommen.*

Erhöht man die Temperatur um weitere 2 K, so ändert sich das Aussehen des Spektrums dramatisch, wie an Abb. 5.3 c) gut zu erkennen ist. Die im Zeitspektrum zuvor noch deutlich sichtbare Modulation ist verschwunden. Das Spektrum ist jetzt flach und verläuft nahezu waagrecht. Dies ist das charakteristische Verhalten einer Flüssigkeit. Weil sich die Nachbaratome andauernd völlig ungeordnet bewegen, wird der am Ort der $^{111}$In-Sondenkerne herrschende EFG, der zuvor eine statische Größe war, nun zeitabhängig. Die radioaktiven Sonden sehen sich also einer lokalen Umgebung ausgesetzt, die sich ständig verändert. Laufen diese mikroskopischen Konfigurationsänderungen auf einer Zeitskala ab, die klein ist gegenüber der Lebensdauer des isomeren Zwischenniveaus, so ist die $^{111}$In-Sonde in der Zeit, in der die Störung wirkt, vielen verschiedenen Feldgradienten ausgesetzt.

Im zeitlichen Mittel resultiert hieraus ein sehr kleiner EFG, der im Idealfall sogar verschwindet.

Läßt man die flüssige Probe langsam abkühlen, so erwartet man, daß sie beim Unterschreiten der Schmelztemperatur von 429.75 K wieder in den kristallinen Zustand übergeht. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie man in Abb. 5.3 d) erkennt. Obwohl die Probentemperatur 5 K unterhalb des zuvor ermittelten Schmelzpunktes liegt, ist der Indiumfilm nach wie vor flüssig. Man beobachtet eine ausgeprägte Unterkühlung der Schmelze. Erst bei weiterer Abkühlung erkennt man in e) das Einsetzen der Rekristallisation. Hat diese jedoch erst einmal begonnen, so läuft der Phasenübergang des gesamten Films innerhalb eines sehr schmalen Temperaturintervalls mit der Breite $\Delta T = 3$ K ab. Das R(t)-Spektrum in Abb. 5.3 f) wurde aufgenommen, nachdem die Probe wieder Raumtemperatur erreicht hatte. Wie man erkennt, ist es nahezu identisch mit demjenigen in a). Lediglich die Dämpfung des Spektrums hat sich etwas verringert, was auf Ausheilungseffekte zurückzuführen ist, die im Rahmen des Heizzyklus auftreten. Schmelz- und Rekristallisationsvorgang verlaufen also vollkommen reversibel und ohne im Indiumfilm nachweisbare Veränderungen bezüglich Stärke, Symmetrie und Orientierung des elektrischen Feldgradienten zu hinterlassen.

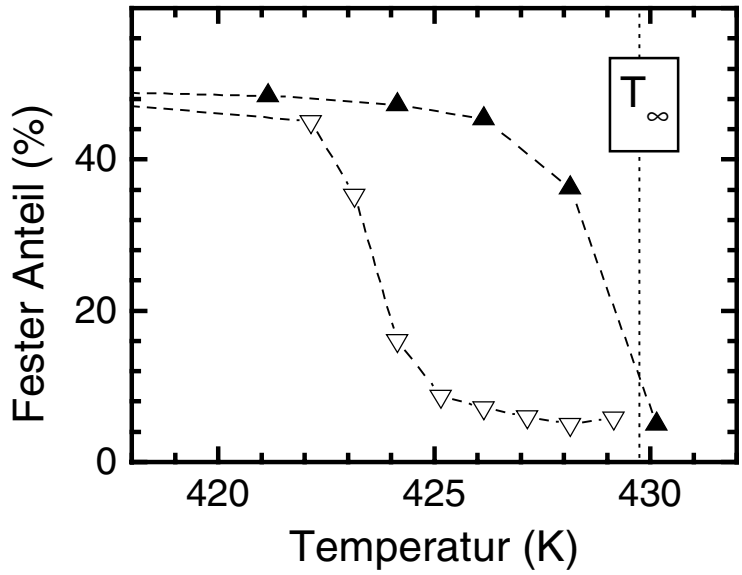



*Abb. 5.4: Schmelz(-▲-)- und Rekristallisations(-▽-)-Kurven eines 600 ML dicken Indiumfilms. Die senkrechte Linie zeigt die Lage des Volumenschmelzpunktes von Indium ($T_\infty = 429.75$ K).*

Abb. 5.4 faßt die Ergebnisse dieses ersten Schmelzexperiments nochmals zusammen. Aufgetragen ist der prozentuale Anteil an $^{111}$In-Sondenatomen in einer kristallinen Umgebung über der Probentemperatur. Die Schmelzkurve beginnt für Temperaturen um die 300 K bei einem Anteil von 48(2) %. Mit steigender Temperatur ändert sich zunächst kaum etwas, dann findet jedoch plötzlich, innerhalb eines schmalen Temperaturintervalls der Breite

$\Delta T = 3$ K, der Phasenübergang in den flüssigen Aggregatzustand statt. Beim Abkühlen der Schmelze tritt zunächst eine Unterkühlung um $\Delta T = 5$ K auf, erst dann setzt die Rekristallisation des Films ein. In dieser Darstellung ist die Hysterese, die sich in der Schmelzkurve zwischen dem Aufheiz- und dem Abkühlvorgang ergibt, gut zu erkennen.

Den abrupt verlaufenden Schmelzvorgang kann man verwenden, um die tatsächlich auf der Probenoberfläche herrschende Temperatur zu ermitteln und somit die Anzeige des auf dem Manipulator befestigten Thermoelements zu eichen (vgl. Kapitel 4.3). Definiert man als Schmelztemperatur des Indiumfilms beispielsweise diejenige Temperatur, für welche die Kurve in Abb. 5.4 auf 10 % ihres Anfangswertes abgefallen ist, und identifiziert man diese dann als die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ von Indium, so läßt sich eine Temperatureichung mit einer Genauigkeit von $\Delta T = 1$ K erzielen.

Beim Betrachten von Abb. 5.4 fällt auf, daß die Schmelzkurve beim Überschreiten von $T_\infty$ nicht auf Null abfällt, wie man es für eine vollständig geschmolzene Probe erwartet, sondern daß sie sich bei einem festen Anteil von ca. 6 % einpendelt. Dieser Wert bleibt sowohl bei weiterer Erwärmung der Probe als auch beim anschließenden Abkühlen unverändert. Das bedeutet aber nicht, daß selbst oberhalb des Schmelzpunktes $T_\infty$ noch Bereiche festen Indiums auf der Probe vorhanden wären. Wenn man das R(t)-Spektrum in Abb. 5.3 c) genauer betrachtet, so stellt man fest, daß es nicht völlig waagrecht verläuft, wie es sich bei einer flüssigen Probe im Idealfall verhalten sollte, sondern daß das Spektrum mit der Zeit noch leicht ansteigt. Es scheint also noch immer eine extrem niederfrequente Modulation vorhanden zu sein, die bei der Auswertung des Spektrums die Existenz eines kleinen festen Anteils vorspiegelt. Offensichtlich führt das vorher beschriebene „motional narrowing“ nicht zum völligen Verschwinden des EFG, sondern nur zur Reduktion desselben auf einen sehr kleinen Wert. Dieses Verhalten zeigte sich auch schon in den Schmelzexperimenten von Krausch und Mitarbeitern /Kra91/. Da es sich also bei dem temperaturunabhängigen Offset in der Schmelzkurve lediglich um ein Artefakt handelt, wurden in allen folgenden PAC-Experimenten, in deren Verlauf dieser Effekt immer wieder auftrat, die Schmelzkurven zum Schluß um diesen scheinbar vorhandenen Sondenanteil korrigiert, so daß sie oberhalb von $T_\infty$ auf den physikalisch sinnvollen Wert Null abfielen.

Am Ende dieses Abschnittes soll noch die Temperaturabhängigkeit des im Indiumfilm herrschenden elektrischen Feldgradienten untersucht werden. Hierzu wurden in Abb. 5.5 die aus den R(t)-Spektren ermittelten Werte für die Quadrupolkopplungskonstante $\nu_Q$ über der jeweiligen Probentemperatur aufgetragen.

Für die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten $\nu_Q$ in einem Einkristall erwartet man nach /ChrH76/ ein Potenzgesetz von der Form:

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) \cdot \left(1 - B \cdot T^{3/2}\right) \tag{5.1}$$

Wie man in der Abbildung erkennt, liegen die für den Indiumfilm ermittelten Meßwerte durchweg unterhalb der eingezeichneten Vergleichskurve für einen Einkristall. Sie werden aber ebenfalls sehr gut durch ein $T^{3/2}$-Gesetz beschrieben.

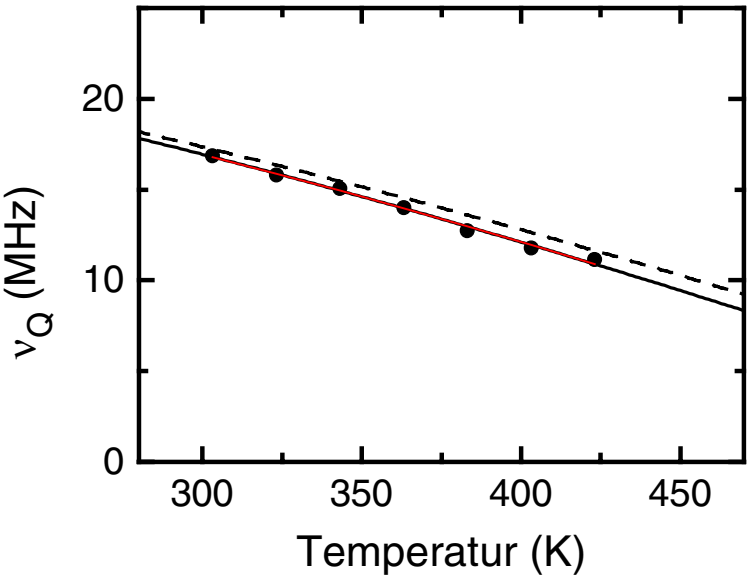



*Abb. 5.5: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten in einem 600 ML dicken Indiumfilm. Die gestrichelte Linie repräsentiert das Verhalten eines Indiumeinkristalls /ChrH76/, bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um die Anpassung der in Gleichung (5.1) angegebenen Funktion an die Datenpunkte.*

Eine Anpassung der Theoriefunktion (5.1) an die experimentellen Daten liefert die Werte $\nu_Q(0) = 25.9(4)$ MHz und $B = 6.65(10)\cdot10^{-5}$ $K^{-3/2}$. Der Wert der Kopplungskonstanten entspricht somit innerhalb des Fehlers dem Volumenwert. Die durch den Wert des Parameters B charakterisierte Temperaturabhängigkeit ist für den Film, verglichen mit einem Einkristall, leicht erhöht. Das Verhalten entspricht also ganz demjenigen, das man für Indiumfilme auf Silizium- und Germaniumsubstraten findet /Kra91/.

## 5.3 PAC-Experimente an Indiumnanostrukturen auf $WSe_2$

Nach der Beschreibung des Schmelzverhaltens eines Indiumfilms soll im weiteren auf das Schmelzen von selbstorganisierten Nanostrukturen auf $WSe_2$–Substraten eingegangen werden. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse dreier PAC-Experimente vorgestellt, die an Proben mit jeweils verschiedenen Inselgrößenverteilungen durchgeführt wurden. Der mittlere Radius der Indiuminseln nahm hierbei von 35 nm über 19 nm bis hin zu 5 nm ab.

### 5.3.1 Inselradius r = 35 nm

Im Rahmen des hier beschriebenen Experiments wurde das Schmelzverhalten von Indiuminseln untersucht, die einen mittleren Radius von r = 35(2) nm besaßen. Wie üblich wurde das $WSe_2$-Substrat vor der Deposition des Indiums getempert, um den adsorbierten Wasserfilm zu entfernen. Anschließend wurde mit einer Aufdampfrate von 0.50(5) ML/s eine Bedeckung von 2.5(3) ML Indium auf dem Kristall deponiert.

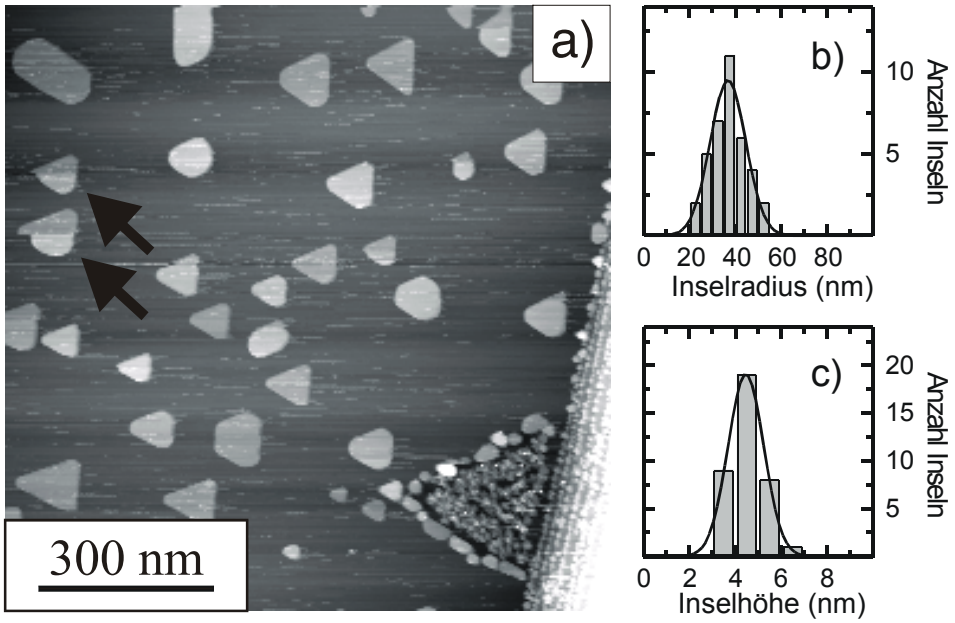



*Abb. 5.6:* *2.5 ML Indium auf einer $WSe_2$-Oberfläche.*

*a) STM-Bild. Rechts unten erkennt man eine Stufe und, ihr vorgelagert, eine Vertiefung, die beide als bevorzugte Nukleationskeime wirken. Die Pfeile markieren zwei Inseln, die während der Aufnahme des Bildes ihre Struktur verändert haben.*

*b) Die aus STM-Bildern ermittelte Häufigkeitsverteilung für den Inselradius r. Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Gaußkurve, die den Datenpunkten angepaßt wurde.*

*c) Die entsprechende Häufigkeitsverteilung für die Inselhöhe h.*

Abb. 5.6 zeigt ein STM-Bild, das direkt im Anschluß an die Deposition entstanden ist. Man erkennt das über weite Bereiche atomar flache $WSe_2$-Substrat, auf dem sich durch Selbstorganisation isolierte Indiuminseln gebildet haben. In der rechten unteren Ecke des Bildes ist eine Mehrfachstufe abgebildet, an der sich, aufgrund der lokal erhöhten Nukleationswahrscheinlichkeit, eine Vielzahl kleiner Inseln gebildet hat. Der Stufe vorgelagert ist eine flache dreieckige Vertiefung, in der ebenfalls eine erhöhte Inseldichte beobachtet wird. Es soll an dieser Stelle aber betont werden, daß derartige Vielfachstufen auf den verwendeten $WSe_2$-Substraten nur äußerst selten auftreten. Diese Feststellung ist

besonders wichtig im Hinblick auf die experimentell ermittelte Größenverteilung der Inseln. Normalerweise gewinnt man die Inselgrößenverteilung aus STM-Bildern, die auf großen Terrassen aufgenommen wurden. Bei einer hohen Stufendichte auf der Oberfläche wäre aber die auf diese Art ermittelte Größenverteilung nicht korrekt, da sie die vielen kleinen Inseln nicht berücksichtigt, die sich entlang von Stufenkanten gebildet haben.

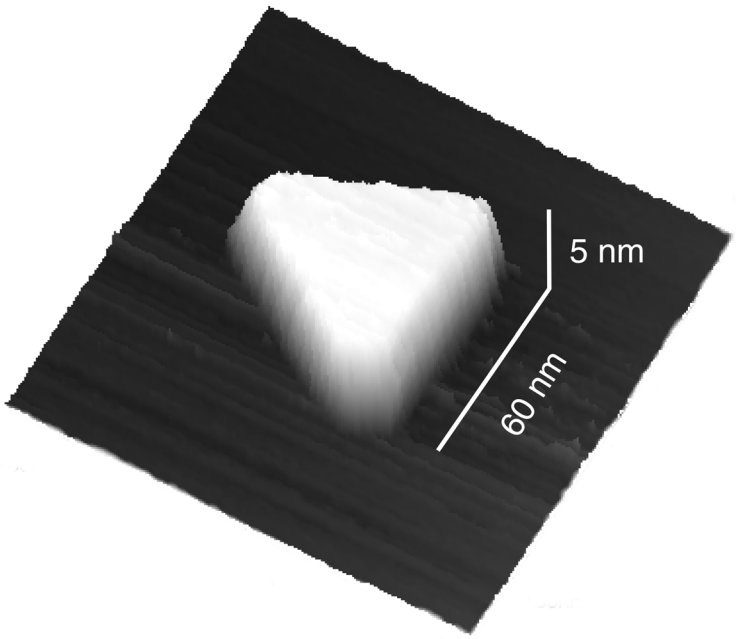



*Abb. 5.7: Dreidimensionale vergrößerte Ansicht einer Indiuminsel zur Verdeutlichung der auftretenden Facettierung.*

Die dreieckige Inselform ist typisch für das Wachstum von Indium auf $WSe_2$. Alle Inseln besitzen eine glatte Oberfläche und steile Seitenkanten. Dies wird besonders deutlich in der Abb. 5.7, die eine solche Indiuminsel in einer vergrößerten, dreidimensionalen Darstellung zeigt. Es handelt sich um facettierte Kristallite, die perfekt am Substratgitter orientiert sind, und deren Seitenkanten mit den Hochsymmetrierichtungen der $WSe_2$-Oberfläche zusammenfallen. Die Spitzen der Dreiecke zeigen alle in dieselbe Richtung. Das Auftreten einer derartigen „Orientierungsanisotropie“ auf einer Oberfläche mit sechszähliger Symmetrie ist zunächst etwas verwunderlich. Der Effekt läßt sich jedoch auf die Kristallstruktur der obersten zwei Atomlagen des Substrats zurückführen /Ret98/.

Bei dieser extrem anisotropen Inselform handelt es sich nicht um eine Struktur, die im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Vielmehr spielt in diesem Fall die Wachstumskinetik eine entscheidende Rolle. Aufgrund der sechszähligen Symmetrie der $WSe_2$-Oberfläche erwartet man das Entstehen hexagonaler Strukturen. Nach /Ret98/ werden hexagonale Inseln auf einem Gitter mit Molybdänitstruktur von zwei Arten nichtäquivalenter Kanten begrenzt. Somit kann sich das Diffusionsverhalten von Adatomen entlang dieser Kanten unterscheiden.

Das Diffusionsverhalten ist aber gerade derjenige Parameter, der die Wachstumsform solcher Inseln bestimmt. Offensichtlich ist für die hier vorliegende Materialkombination die Diffusion der Indiumatome entlang einer der Kanten bevorzugt und es entstehen Inselformen mit trigonaler Symmetrie.

An dem STM-Bild in Abb. 5.6 erkennt man, daß sich Indiuminseln unter dem Einfluß der Tunnelspitze strukturell verändern können. Zur Verdeutlichung wurden zwei solche Inseln mit Pfeilen markiert. Das Aussehen dieser Kristallite ändert sich schlagartig. Von einer Linie zur nächsten werden sie deutlich kleiner und gleichzeitig höher. Sie nehmen somit eine kompaktere Form an, die zwar immer noch deutlich facettiert ist, ihrer Gleichgewichtsstruktur aber schon näher kommt. Daß es sich bei diesen Beobachtungen nicht um einen einfachen Spitzenwechsel handeln kann, erkennt man daran, daß andere Inseln, die in derselben Zeile liegen und daher gleichzeitig von der Spitze überstrichen werden, ihr Aussehen nicht verändern. Die Umwandlung geschieht in einem Zeitintervall, das kürzer ist als die Zeit, die das STM zum Aufnehmen einer Linie benötigt. Hieraus folgt, daß innerhalb von Millisekunden Zehntausende von Indiumatomen einen Platzwechsel durchführen müssen – ein kollektiver Prozeß, über dessen Ablauf es verschiedenste Mutmaßungen, aber noch keine zufriedenstellende Erklärung gibt /Ret98/.

Die statistische Auswertung der STM-Bilder erfolgte mit der Software IPS der Firma Visiometrics, die es ermöglicht, verschiedenste Meßgrößen, wie z. B. Umfang, Fläche und Höhe einzelner Inseln, automatisch zu erfassen und zu berechnen. Um zu einem „Radius“ einer solchen dreieckigen Struktur zu gelangen, wurde die mit IPS ermittelte Inselfläche durch die Zahl $\pi$ dividiert und aus dem Ergebnis die Quadratwurzel gezogen. Die im folgenden als „Inselradius r“ bezeichnete Größe stellt genau genommen den Radius eines Vergleichskreises dar, der denselben Flächeninhalt besitzt wie das ursprünglich betrachtete Dreieck. Die aus Abb. 5.6 a) resultierenden Verteilungskurven für Inselradius und –höhe sind in b) und c) gezeigt. Der mittlere Inselradius beträgt $r = 35(2)$ nm, die mittlere Höhe der Inseln liegt bei $h = 4.4(2)$ nm. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis der Anpassung von Gaußschen Verteilungskurven an die experimentellen Daten.

Nach der strukturellen Charakterisierung der Nanostrukturen wurde die Probe für das anschließende PAC-Experiment vorbereitet. Hierzu wurden zunächst durch thermisches Verdampfen vom Zwischenlager ca. $10^{11}$ radioaktive Sondenatome auf der Probenoberfläche deponiert. Dann wurde die Probe in die PAC-Meßposition transportiert und ein erstes Spektrum aufgenommen. Dieses Raumtemperaturspektrum ist in Abb. 5.8 a) gezeigt. Zum Vergleich ist in b) das bereits in Kapitel 5.2 ausführlich diskutierte R(t)-Spektrum einer Volumenprobe dargestellt. Es existieren mehrere charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Spektren, auf die im folgenden eingegangen werden soll:

- Zum einen weist die Modulation in Spektrum a) eine deutlich geringere Amplitude auf als jene in b), was darauf hindeutet, daß bei diesem Experiment weniger Sondenatome auf substitutionellen Gitterplätzen eingebaut wurden. Diese Beobachtung ist nicht verwunderlich, wenn man die Herstellung der beiden Proben berücksichtigt. Im Experiment b) wurden die Sonden auf einen, mit 300 ML bereits sehr dicken, Indiumfilm deponiert und anschließend mit weiteren 300 ML Indium bedeckt. Die $^{111}$In-Sonden befanden sich daher bereits näherungsweise im Inneren eines Volumenkristalls. In a) dagegen wurden die Sondenatome auf die schon vorhandenen Indiuminseln aufgesetzt, und die Gesamtmenge an Indium betrug lediglich 2.5 ML. Unter diesen Umständen existiert von vornherein eine Vielzahl an zusätzlichen möglichen Sondenplätzen, die von den umherdiffundierenden $^{111}$In-Sonden besetzt werden können, z. B. an Inselkanten oder in den verschiedenen Inselfacetten. Alle Sonden, die auf solchen Gitterplätzen eingebaut werden, fehlen im eigentlichen „Volumensignal“ und nehmen daher nicht am Schmelzprozeß teil.

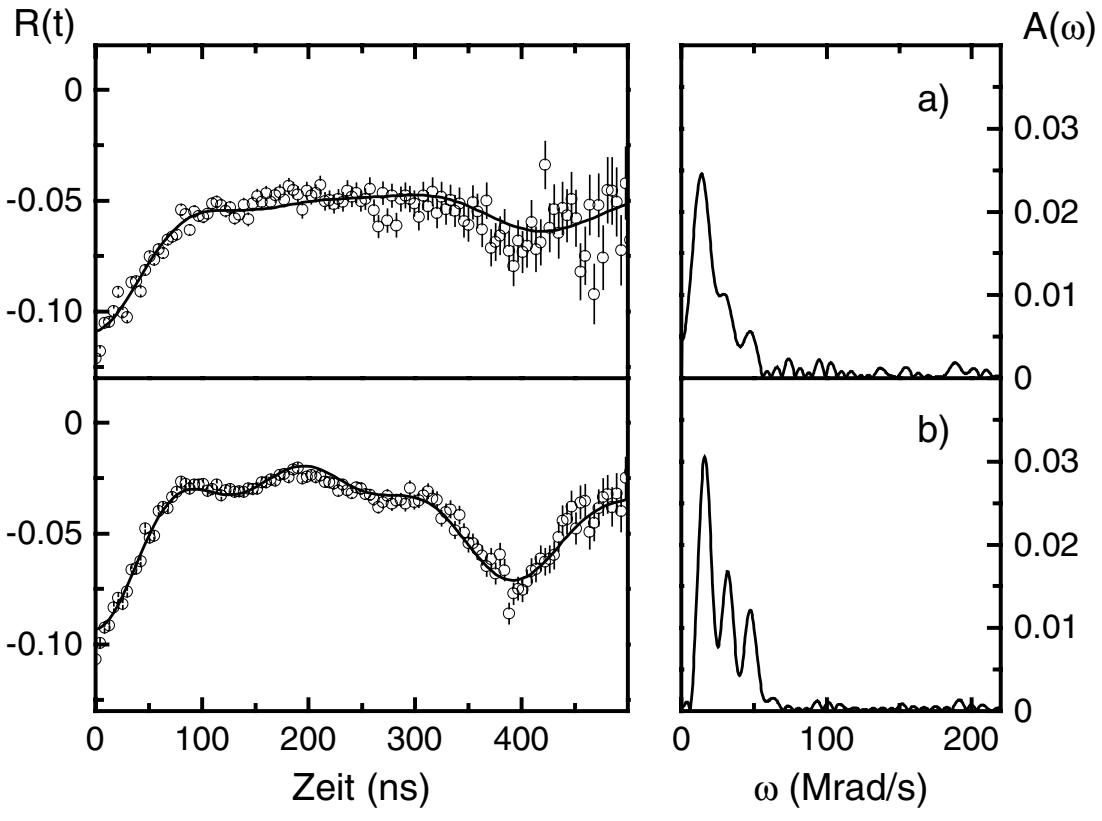



*Abb. 5.8: Bei Raumtemperatur und in Standardorientierung aufgenommene R(t)-Spektren und Fouriertransformierte A(ω) für*
*a) die in Abb. 5.6 gezeigten Indiumnanostrukturen und*
*b) einen 600 ML dicken Indiumfilm.*

- Zum anderen erkennt man, daß die Dämpfung des Zeitspektrums in a) wesentlich höher ist, was sich in der Fouriertransformierten in einer Verbreiterung der drei Linien widerspiegelt. Anschaulich bedeutet die erhöhte Dämpfung, daß die Sondenplätze nicht mehr so wohldefiniert und einheitlich sind, wie dies innerhalb des Indiumfilms noch der Fall war. Die Dämpfung ist bereits so hoch, daß mit dem Spektrum in Abb. 5.8 a) eine Orientierungsauswertung, wie sie in Abb. 5.2 für den Indiumfilm gezeigt wurde, nicht mehr durchgeführt werden kann. Dies gilt auch für alle weiteren Inselgrößen, die im folgenden untersucht wurden. Es scheint eine Korrelation zwischen der im Zeitspektrum auftretenden Dämpfung und dem mittleren Inselradius zu geben: Je kleiner der Inselradius, desto höher ist die Dämpfung. Da aus diesem Grund eine Orientierungsanalyse nicht durchführbar war, wurde bei der Auswertung sämtlicher R(t)-Spektren den experimentellen Daten eine Theoriefunktion angepaßt, welche die räumliche Orientierung des EFG relativ zum Laborsystem nicht mehr enthielt. Mit anderen Worten: Bei der Auswertung sämtlicher Schmelzexperimente an Nanostrukturen wurde eine Theoriefunktion verwendet, die eine polykristalline Probe beschreibt. Diese Vorgehensweise wird durch die stark gedämpften R(t)-Spektren gerechtfertigt. Durch die Anwendung dieser Funktion auf sämtliche Datensätze besteht die Möglichkeit, die verschiedenen Schmelzkurven direkt miteinander zu vergleichen. An der Temperaturabhängigkeit der Schmelzkurven ändert die Verwendung einer anderen Theoriefunktion nichts.

Im Anschluß an die Messung bei Raumtemperatur wurde mit der Probe ein Heizzyklus durchfahren. Abb. 5.9 zeigt sechs R(t)-Spektren, die während dem Aufheizen a) – c), bzw. Abkühlen d) – f), der Probe aufgenommen wurden. Das Raumtemperaturspektrum in Abb. 5.9 a) wurde bereits im Detail beschrieben. Das Spektrum in b) entstand bei einer Probentemperatur von $T = 422$ K. Man erkennt, daß sich die Amplitude der Modulation leicht verringert hat und der Schmelzprozeß für die kleinsten auf der Probe vorhandenen Inseln somit eingesetzt hat. Die maximale Schmelzpunkterniedrigung in diesem Experiment beträgt $\Delta T_{M,max} = 9(1)$ K.

Neben der Amplitude haben sich sowohl die Modulationsfrequenz als auch die Dämpfung im Spektrum verändert. Die Frequenz ist abgesunken, ein Effekt, der auf die Temperaturabhängigkeit des in den Inseln herrschenden EFG zurückgeht. Gleichzeitig hat sich die Dämpfung so stark erhöht, daß von der Modulation im Zeitspektrum nur noch der anfängliche Anstieg der R(t)-Kurve (bis ca. 150 ns) zu erkennen ist. Dies macht es schwierig, die Frequenz genau anzugeben. Unsichere Werte für die Frequenz verfälschen die ermittelte Amplitude und somit die Schmelzkurve. Um dies zu vermeiden, wurde bei der Auswertung der Daten die Modulationsfrequenz im interessanten Temperaturbereich um den Schmelz-

punkt $T_\infty$ festgehalten. Der hieraus resultierende Fehler ist geringer als die Unsicherheiten, die sich aufgrund der hohen Dämpfung in der Bestimmung der Frequenz und somit des festen Anteils ergeben. Nimmt man an, daß die Temperaturabhängigkeit des EFG in den Inseln näherungsweise derjenigen im Inneren eines Volumenkristalls entspricht, dann liefert Gleichung (5.1) für den Temperaturbereich zwischen $T_\infty$ - 20 K und $T_\infty$ eine Frequenzänderung von $\Delta\nu$ = 1 MHz.

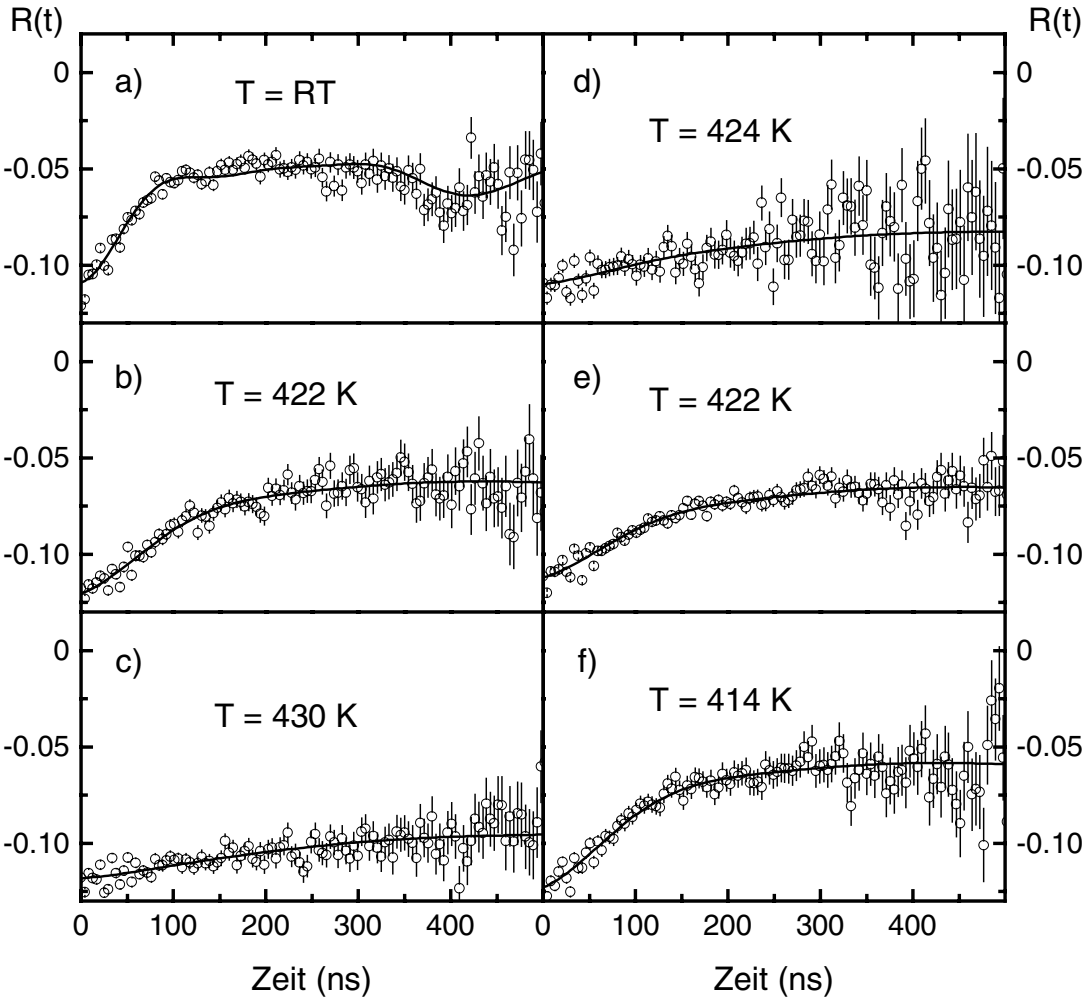



*Abb. 5.9: R(t)-Spektren für die in Abb. 5.6 gezeigten Indiumnanostrukturen, aufgenommen während dem Aufheizen a) - c), bzw. Abkühlen d) - f) der Probe. Die jeweiligen Probentemperaturen sind in der Abbildung angegeben. Alle Spektren wurden in Standardorientierung aufgenommen.*

Drastische Veränderungen ergeben sich nach einer Temperaturerhöhung um weitere 8 K. Eine Modulation ist im R(t)-Spektrum in c) nicht mehr zu erkennen, d. h. die Probe ist komplett geschmolzen. Bei genauer Betrachtung erkennt man wieder, daß das Spektrum nicht ganz waagrecht verläuft, wie man es im Idealfall einer flüssigen Probe erwartet.

Das in d) gezeigte Spektrum wurde während dem Abkühlen der Probe bei T = 424 K, ca. 6 K unterhalb von $T_\infty$ aufgenommen. Die Probe ist offensichtlich noch zum größten Teil

flüssig, es tritt wiederum eine Unterkühlung der Schmelze auf. Abkühlen um weitere 2 K bewirkt bereits eine teilweise Rekristallisation e) der Nanostrukturen. Bei einer Temperatur von T = 414 K befinden sich sämtliche Indiuminseln wieder im festen Aggregatzustand f).

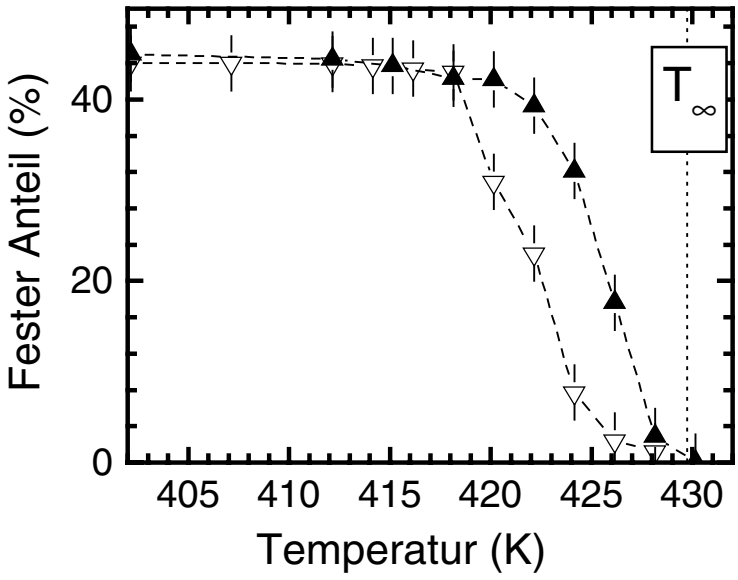



*Abb. 5.10: Schmelz(-▲-)- und Rekristallisations(-▽-)-Kurven für die in Abb. 5.6 gezeigten Indiumnanostrukturen. Die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ ist durch die senkrechte Linie angedeutet.*

Die aus diesem Experiment resultierende Schmelz- und Rekristallisationskurve ist in Abb. 5.10 gezeigt. Anfangs befinden sich alle Indiuminseln im festen Aggregatzustand. Man entnimmt der Abb. 5.10, daß insgesamt 45(3) % der auf der Probe deponierten Sondenatome zum Meßsignal beitragen. Das Erwärmen der Probe ändert an dieser Situation zunächst nichts. Bei einer Temperatur von 420 K beginnen die ersten Inseln zu schmelzen. Aufgrund der breiten Inselgrößenverteilung ist der Phasenübergang über einen Bereich von $\Delta T = 9$ K verschmiert. Bei $T = T_\infty$ ist die Probe vollständig geschmolzen. Beim Abkühlen setzt die Rekristallisation aufgrund von Unterkühlungseffekten erst mit einer gewissen Verzögerung ein. Dies führt zu der in Abb. 5.10 beobachteten Hysterese, deren Breite ca. 4.5(5) K beträgt.

### 5.3.2 Inselradius r = 19 nm

Um die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Inselradius zu untersuchen, wurde im nächsten Experiment die mittlere Inselgröße reduziert. Kleinere Inseln entstehen, wenn während der Indiumdeposition eine höhere Dampfrate oder, alternativ dazu, eine niedrigere Substrattemperatur gewählt wird /Ven94/. Bei dem hier beschriebenen Experiment wurden 5.9(3) ML Indium mit einer Rate von 1.0(1) ML/s auf dem $WSe_2$-Kristall deponiert, der auf Raumtemperatur gehalten wurde. Anschließend wurden die Sondenatome auf die Proben-

oberfläche aufgebracht. Das Aufsetzen erfolgte diesmal nicht vom Zwischenlager aus, sondern von einem Tantalblech, auf dem zuvor ein Tropfen der $^{111}InCl_3$-Lösung eingetrocknet worden war. Die genaue Vorgehensweise wurde in Kapitel 4.4 beschrieben und soll hier nicht wiederholt werden. Mittels AES wurde sichergestellt, daß diese Art der Probenpräparation nicht zu einer erhöhten Kontamination der Oberfläche mit Fremdatomen führt. Anschließend wurde im Tunnelmikroskop die Inselgrößenverteilung auf der Probe ermittelt.

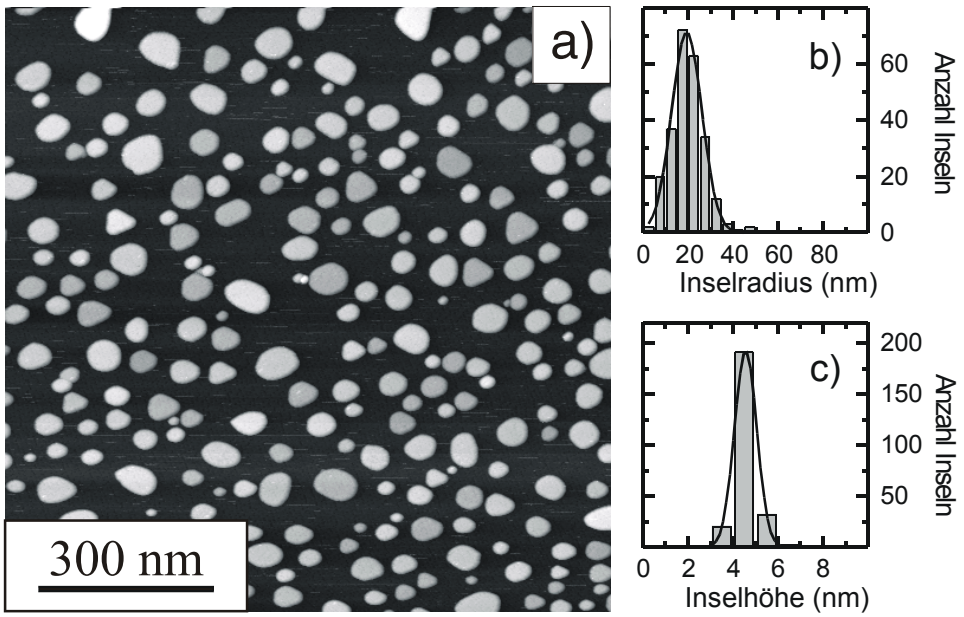



*Abb. 5.11: 5.9 ML Indium auf einer $WSe_2$-Oberfläche.*

*a) STM-Aufnahme*

*b) Die aus a) ermittelte Häufigkeitsverteilung für den Inselradius r. Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Gaußkurve, die den Datenpunkten angepaßt wurde.*

*c) Die entsprechende Häufigkeitsverteilung für die Inselhöhe h.*

In Abb. 5.11 a) ist ein STM-Bild der erzeugten Nanostrukturen gezeigt. Beim direkten Vergleich mit Abb. 5.6 erkennt man die höhere Indiumbedeckung der Probe in diesem Experiment. Der Vergleich zeigt außerdem, daß der mittlere Inselradius deutlich geringer ist. Während er in Abb. 5.6 b) noch bei 35 nm lag, beträgt er in diesem Experiment lediglich r = 19(2) nm. Die mittlere Höhe der Inseln hat sich mit h = 4.3(2) nm hingegen nicht verändert. Die resultierenden Größenverteilung sind in b) und c) dargestellt. In der Abbildung fällt auf, daß die trigonale Form der Inseln nicht so ausgeprägt ist, wie dies in Abb. 5.6 der Fall war. Durch zusätzliche STM-Messungen konnte gezeigt werden, daß das Fehlen einer deutlich erkennbaren Facettierung in diesem Fall auf eine nicht optimal präparierte Tunnelspitze zurückzuführen war.

Nach der strukturellen Charakterisierung der Nanostrukturen wurde mittels PAC ihr Schmelzverhalten untersucht. Abb. 5.12 a) zeigt das erste R(t)-Spektrum, das bei Raumtemperatur in Standardorientierung aufgenommen wurde. In b) ist zum Vergleich das Raumtemperaturspektrum aus dem letzten Experiment gezeigt.

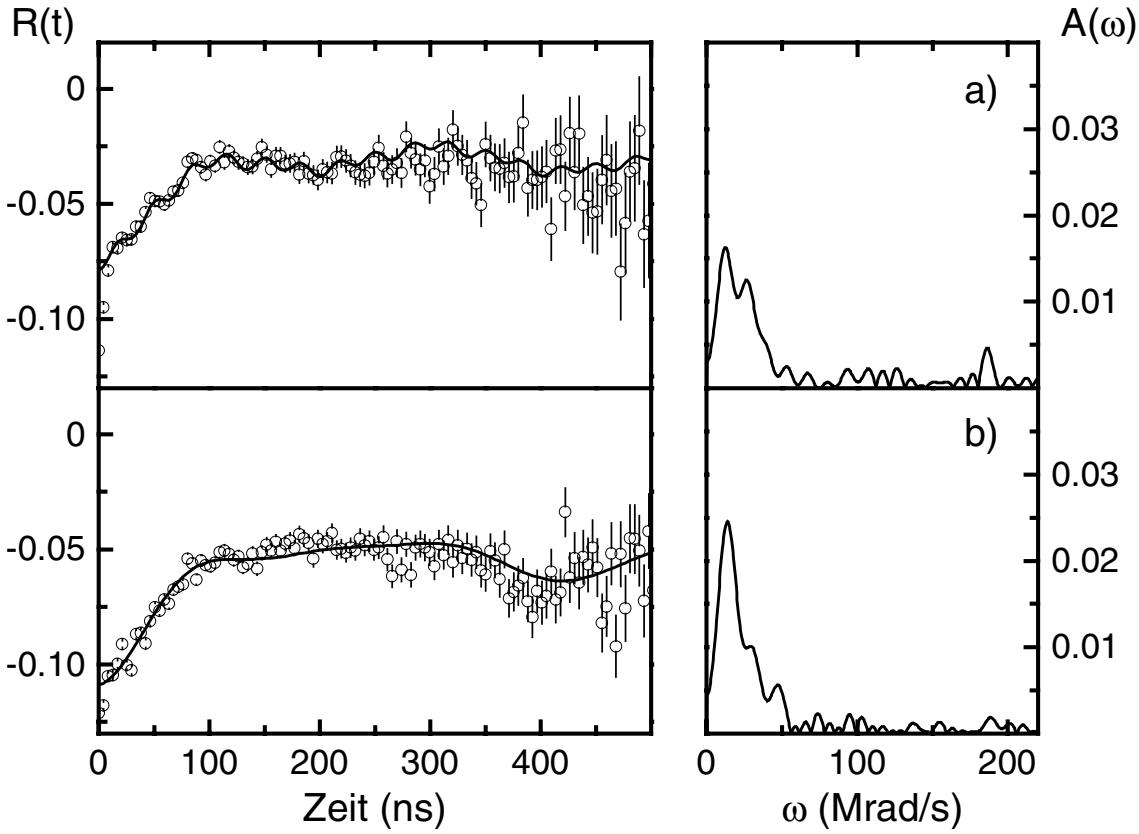



*Abb. 5.12: Bei Raumtemperatur und in Standardorientierung aufgenommene R(t)-Spektren und Fouriertransformierte A(ω) für*
*a) die in Abb. 5.11 gezeigten Indiumnanostrukturen und*
*b) die in Abb. 5.6 gezeigten Indiumnanostrukturen.*

Es fällt auf, daß der niederfrequenten Modulation, die von $^{111}$In-Sonden im Inselinneren herrührt, eine Modulation mit einer deutlich höheren Frequenz überlagert ist. Diese Tatsache spiegelt sich in der Fouriertransformierten im Auftreten einer Linie bei ca. 190 Mrad/s wider. Die quantitative Auswertung liefert für diesen neu hinzugekommenen Sondenanteil eine Amplitude von lediglich 2.9(3) %, eine Kopplungsfrequenz $\nu_Q$ = 99.8(10) MHz sowie einen Wert für den Asymmetrieparameter von $\eta$ = 0.00(9). Aufgrund der höheren Frequenz muß dieses Signal von Sonden stammen, die einem wesentlich stärkeren EFG ausgesetzt sind. Derartige Feldgradienten treten typischerweise bei Sondenplätzen auf Oberflächen auf. Nach /KörK82/ hat die Kopplungsfrequenz für $^{111}$In-Sonden, die auf einer In(111)-Oberfläche auf substitutionellen Terrassenplätzen eingebaut werden, bei einer Probentemperatur von 100 K den Wert $\nu_Q$ = 108(3) MHz. Berücksichtigt man noch die

Rotationssymmetrie dieses Sondenplatzes sowie seine äußerst geringe Temperaturabhängigkeit /KörK83/, so folgt daraus, daß bei diesem Schmelzexperiment knapp 3 % der Sondenatome in den (111)-orientierten Facetten der Indiuminseln eingebaut wurden. Dies ist bemerkenswert, da nach /KörK83/ diese Sondenplätze oberhalb einer Temperatur von T = 250 K thermisch nicht mehr stabil sind und durch Diffusionsvorgänge ins Inselinnere entvölkert werden. Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß die Indiumdiffusion innerhalb der Inseln im Vergleich zum Volumenkristall erschwert sein muß. Nur so ist es zu erklären, daß selbst bei Raumtemperatur für die $^{111}$In-Sonden noch thermisch stabile Oberflächenplätze existieren. Die Ursache der erschwerten Diffusion könnte in einer reduzierten Anzahl von Leerstellen liegen. Es wäre aber auch denkbar, daß sie auf Verspannungen und Streß in den Inseln zurückgeht.

Ein Vergleich der Spektren zeigt außerdem, daß die Modulationsamplitude erneut abgesunken ist. Es tragen jetzt nur noch 30(3) % der Sondenatome auf der Oberfläche zum Schmelzsignal bei. Dies deutet auf die Existenz einer Korrelation zwischen der Modulationsamplitude und der Größe der Indiuminseln hin. Mit kleiner werdendem Radius scheint auch die Amplitude der Schmelzkurve abzunehmen. Diese Vermutung wird sich in Kapitel 5.3.3 bestätigen.

Der Oberflächen-EFG verschwindet beim Heizen und ist bei einer Probentemperatur von T = 393 K nicht mehr nachweisbar. In welchem Temperaturintervall diese Veränderung stattfindet konnte nicht geklärt werden, da die geringe $^{111}$In-Aktivität der Probe die Aufnahme weiterer Meßpunkte im Intervall zwischen Raumtemperatur und 393 K nicht zuließ. Das Verschwinden dieses Signals läßt sich durch verschiedene Hypothesen erklären: Zum einen ist es denkbar, daß sich die Sondenatome durch thermisch einsetzende Diffusionsvorgänge von der Oberfläche entfernen. Zum anderen könnte das Verschwinden aber auch ein Hinweis darauf sein, daß sich vor dem eigentlichen Schmelzvorgang, in dem das gesamte Inselvolumen seinen Aggregatzustand ändert, eine dünne Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche der Insel ausbildet. $^{111}$In-Atome, die sich in dieser Schicht befinden, sind dann keinem meßbaren elektrischen Feldgradienten mehr ausgesetzt. Prinzipiell ermöglicht die PAC-Methode zwischen diesen beiden Vorgängen zu unterscheiden. Während bei einer Diffusion der Sonden ins Inselinnere die Amplitude des Volumen-EFG entsprechend ansteigt, ist ein Schmelzen der äußeren Atomlagen mit dem Auftreten des schon beschriebenen „Flüssigspektrums“ verbunden. Leider liegt der in der Oberfläche eingebaute Sondenanteil mit 3 % noch innerhalb des Meßfehlers, so daß eine definitive Aussage über den tatsächlich ablaufenden Prozeß nicht möglich ist.

Abb. 5.13 zeigt einige PAC-Spektren aus dem Heizzyklus. a) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, b) und c) während dem Aufheizen und d) bis f) während dem Abkühlen.

In b) ist bei einer Probentemperatur von T = 415 K eine leichte Abnahme der Amplitude zu erkennen. Die beobachtete maximale Schmelzpunkterniedrigung ist mit $\Delta T_{M,max} = 17(2)$ K deutlich größer als im vorherigen Experiment. Ansonsten entspricht das Schmelzverhalten qualitativ weitgehend dem im Kapitel 5.2.1 beschriebenen. Beim Überschreiten der Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ bleibt eine niederfrequente Modulation im Zeitspektrum erhalten, und beim Abkühlen tritt wieder eine Unterkühlung der Schmelze auf.

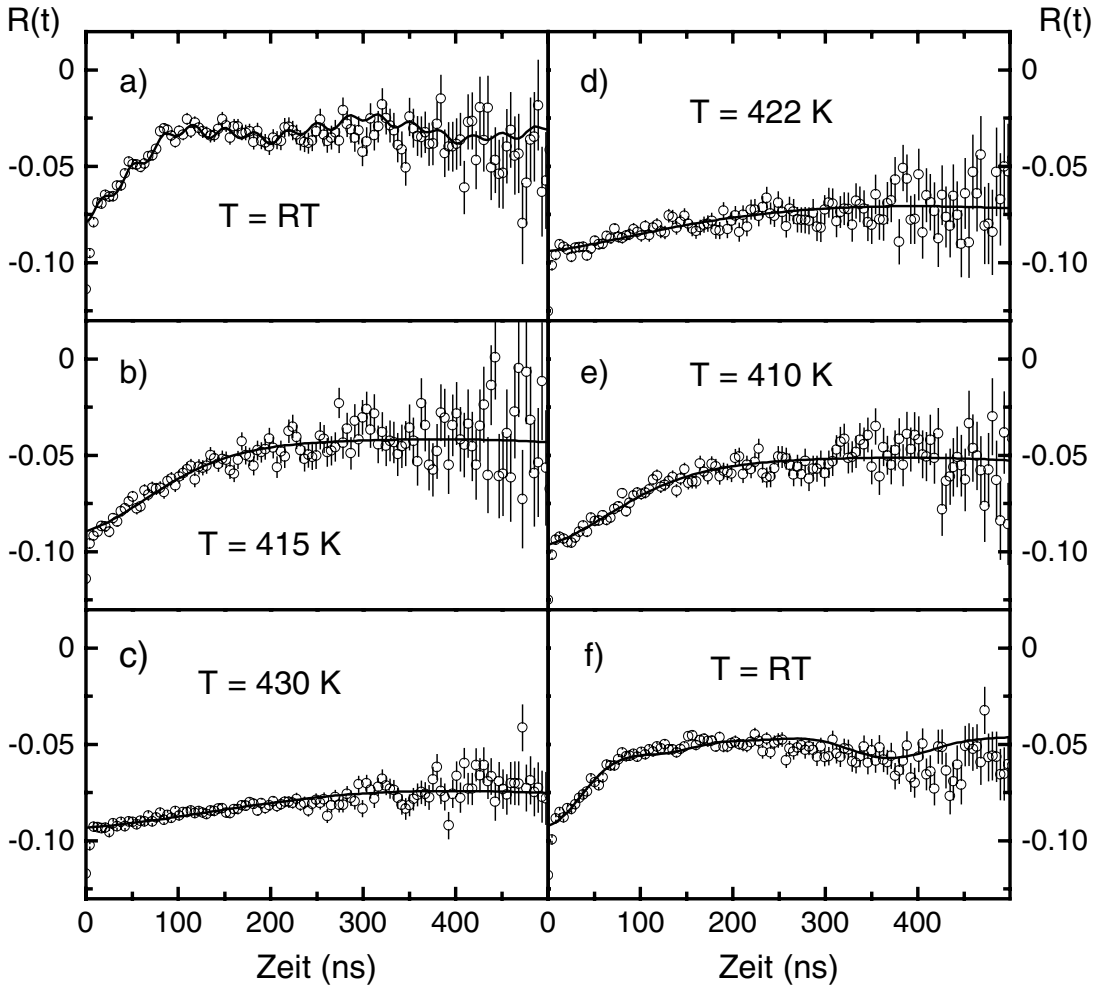



*Abb. 5.13: R(t)-Spektren für die in Abb. 5.11 gezeigten Indiumnanostrukturen, aufgenommen während eines Aufheiz- und Abkühlzyklus. Die jeweiligen Probentemperaturen sind in der Abbildung angegeben. Alle Spektren wurden in Standardorientierung aufgenommen.*

Die resultierende Schmelzkurve ist in Abb. 5.14 gezeigt. Das qualitative Aussehen entspricht demjenigen in Abb. 5.10. In den Details unterscheiden sich die Schmelzkurven jedoch. Zum einen ist der Anteil an Sondenatomen, die am Schmelzprozeß teilnehmen, um ungefähr ein Drittel von 45% auf 30% abgesunken. Zum anderen ist die beobachtete maximale Schmelzpunkterniedrigung in diesem Experiment mit $\Delta T_{M,max} = 17(2)$ K deutlich größer als im letzten Experiment. Dies ist auf die reduzierte Inselgröße zurückzuführen, die

nahezu halbiert wurde. Die Breite der Hysterese hingegen beträgt unverändert $\Delta T_{Hyst} = 5(1)$ K.

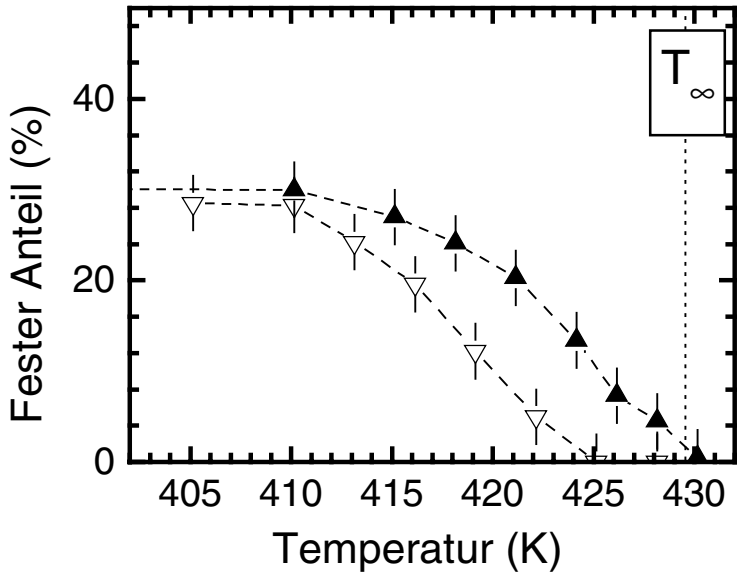



*Abb. 5.14: Schmelz(-▲-)- und Rekristallisations(-▽-)-Kurven für die in Abb. 5.11 gezeigten Indiumnanostrukturen. Die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ ist durch die senkrechte Linie angedeutet.*

### 5.3.3 Inselradius r = 5 nm

Schließlich soll ein Experiment beschrieben werden, in dem der mittlere Inselradius nochmals beträchtlich auf einen Wert von r = 5.3(1) nm reduziert wurde. Eine Verkleinerung der Inseln läßt sich durch eine erhöhte Dampfrate oder eine erniedrigte Substrattemperatur bei der Indiumdeposition erreichen. Mit der momentanen Anordnung von Probe und Verdampfer ist es an der UHV-Apparatur PAC-SAU nicht möglich, die Dampfrate so weit zu erhöhen, daß sich Indiuminseln mit Radien kleiner als 10 nm realisieren lassen. Der Grund hierfür ist, daß die Steuerung der aufgedampften Indiummenge durch manuelles Öffnen und Schließen einer Blende geschieht, die oberhalb des Verdampferschiffchens angebracht ist. Mit steigender Dampfrate nimmt die Zeitdauer, die dieser Shutter während der Deposition geöffnet bleibt, immer weiter ab. Bei einer Erhöhung der Dampfrate wird also die Kontrolle der insgesamt deponierten Menge an Indium immer schwieriger und zuletzt ganz unmöglich.

Daher wurde in dem hier beschriebenen Experiment das $WSe_2$-Substrat vor der Indiumdeposition auf eine Temperatur von T = 173 K abgekühlt. Die Dampfrate von 0.88(8) ML/s war vergleichbar mit denjenigen, die in den vorigen Experimenten verwendet wurden. Insgesamt wurden so 3.1(3) ML Indium auf der $WSe_2$-Oberfläche deponiert.

Anschließend wurde die Probe langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für die strukturelle Charakterisierung ins STM transferiert. Abb. 5.15 a) zeigt ein STM-Bild dieser Probe.

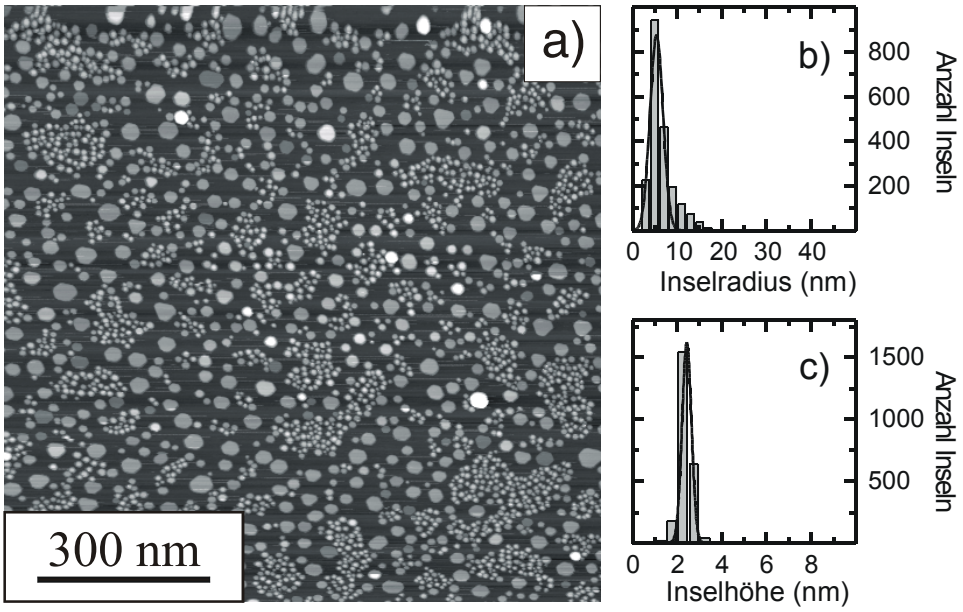



*Abb. 5.15: 3.1 ML Indium auf einer $WSe_2$-Oberfläche.*
- *a) STM-Aufnahme*
- *b) Die aus a) ermittelte Häufigkeitsverteilung für den Inselradius r. Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Gaußkurve, die den Datenpunkten angepaßt wurde.*
- *c) Die entsprechende Häufigkeitsverteilung für die Inselhöhe h.*

Auf den ersten Blick scheinen sich die auf der Oberfläche entstandenen Nanostrukturen aus zwei verschiedenen Inselgrößen zusammenzusetzen: Zum einen aus großen Inseln, die homogen auf dem Substrat verteilt sind und die eine erkennbar trigonale oder hexagonale Form aufweisen, und zum anderen aus deutlich kleineren Inseln, die sich offenbar in Gruppen zwischen den großen Inseln anhäufen und keine ausgeprägte Facettierung zeigen. Das Fehlen einer erkennbaren Facettierung ist hierbei vermutlich auf die geringe Inselgröße und die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Abbildung mit der Tunnelspitze zurückzuführen. Eine statistische Auswertung der aufgenommenen STM-Bilder liefert die in den Abb. 5.15 b) und c) dargestellten Verteilungen. Das Maximum der Größenverteilung in b) liegt bei einem Inselradius von r = 5.3(1) nm. Die Verteilungsfunktion ist sichtlich unsymmetrisch. Während sie zu kleinen Inselradien hin steil abfällt, weist sie auf der anderen Seite eine ausgeprägte Schulter auf. Die mittlere Höhe der Inseln beträgt h = 2.3(2) nm.

Anschließend wurde das Schmelzverhalten der Probe untersucht. Abb. 5.16 a) zeigt ein R(t)-Spektrum, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Zusätzlich ist in b) zum

Vergleich das Raumtemperaturspektrum aus dem ersten Schmelzexperiment an Nanostrukturen (Kap. 5.3.1) dargestellt.

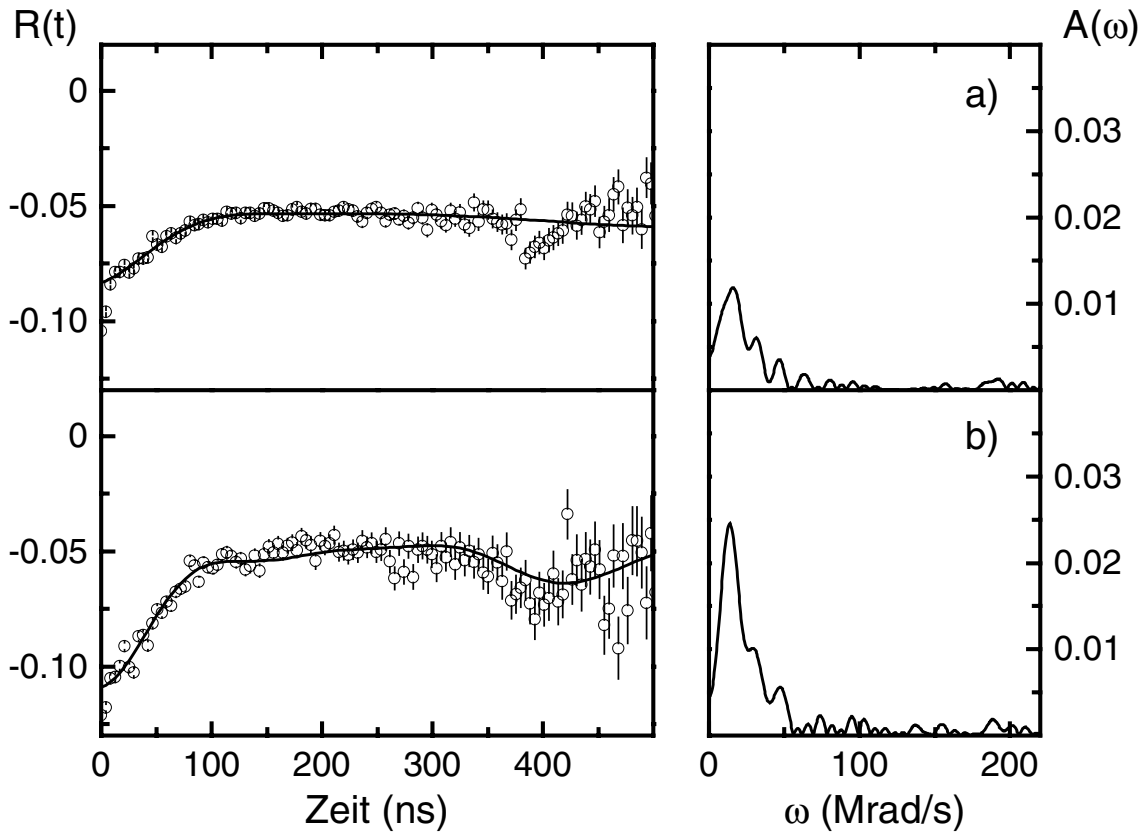



*Abb. 5.16: Bei Raumtemperatur und in Standardorientierung aufgenommene R(t)-Spektren und Fouriertransformierte A(ω) für*
*a) die in Abb. 5.15 gezeigten Indiumnanostrukturen und*
*b) die in Abb. 5.6 gezeigten Indiumnanostrukturen.*

Die Tendenzen, die sich in den vorangegangenen Experimenten angedeutet haben, setzen sich hier fort. Die Dämpfung im Zeitspektrum hat sich nochmals erhöht. Außerdem ist die Amplitude der Modulation erneut deutlich abgesunken. Aus einer quantitativen Auswertung des R(t)-Spektrums geht hervor, daß bei diesem Experiment nur noch 14(3) % der auf der Probe deponierten $^{111}$In-Sonden zum „Schmelzsignal“ beitragen. Auf die Ursache dieser Korrelation zwischen der Modulationsamplitude und dem mittleren Inselradius wird in Kapitel 6.1 noch ausführlich eingegangen.

Beim anschließend durchgeführten Heizzyklus findet man qualitativ dasselbe Verhalten wie in den vorausgegangenen Experimenten. Daher soll an dieser Stelle auf die Darstellung weiterer R(t)-Spektren verzichtet werden. Die sich aus dem Heizzyklus ergebende Schmelzkurve ist in Abb. 5.17 gezeigt. Die reduzierte Amplitude der Schmelzkurve ist deutlich zu erkennen. Aus einem Vergleich mit der Schmelzkurve in Abb. 5.14 ergibt sich, daß bei dem hier beschriebenen Experiment der Schmelzprozeß früher einsetzt und sich die

maximale Schmelzpunkterniedrigung auf $T_{M,max}$ = 21(2) K erhöht hat. Dagegen hat sich die Breite der Hysterese kaum verändert. Sie beträgt in diesem Experiment $\Delta T_{Hyst}$ = 6(1) K.

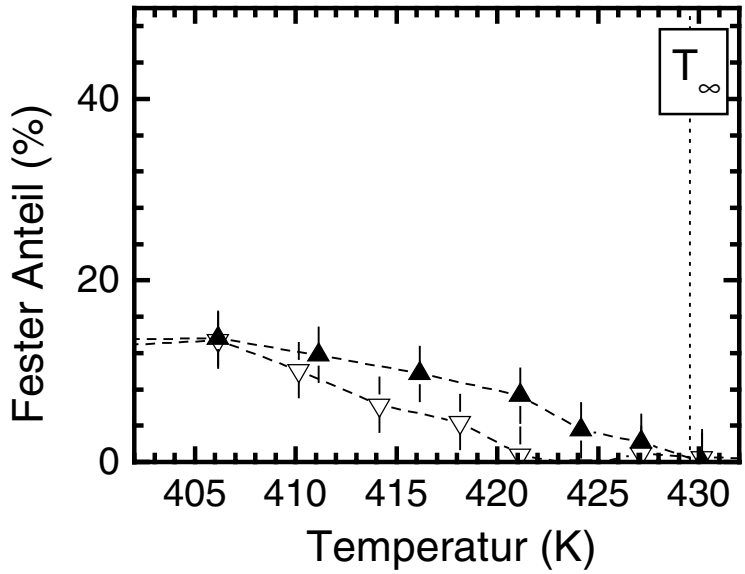



*Abb. 5.17: Schmelz(-▲-)- und Rekristallisations(-▽-)-Kurven für die in Abb. 5.15 gezeigten Indiumnanostrukturen. Die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ ist durch die senkrechte Linie angedeutet.*

Bevor im nächsten Kapitel die experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen der Theorie verglichen werden, sollen die im Laufe der Schmelzexperimente an den Indiumnanostrukturen gewonnenen Daten in Tabelle 5.1 zusammengefaßt werden.

| | **Exp. 1** | **Exp. 2** | **Exp. 3** |
|---|---|---|---|
| **Mittlerer Inselradius r (nm)** | 35 | 19 | 5 |
| **Halbwertsbreite σ (nm)** | 16 | 12 | 2 |
| **Inselhöhe h (nm)** | 4.4(2) | 4.3(2) | 2.3(2) |
| **Amplitude der Schmelzkurve (%)** | 45 | 30 | 14 |
| **Max. Schmelzpunkterniedrigung $T_{M,max}$ (K)** | 9 | 17 | 21 |
| **Breite der Hysterese $\Delta T_{hyst}$ (K)** | 5(1) | 5(1) | 6(1) |

*Tabelle 5.1: Zusammenfassung der wichtigsten experimentellen Ergebnisse der gezeigten Schmelzexperimente an Indiumnanostrukturen.*

# 6. Vergleich zwischen Experiment und Theorie

Nachdem im vorigen Kapitel die PAC-Experimente an Indiumnanostrukturen im Detail beschrieben wurden, werden in diesem Abschnitt die gewonnenen Daten mit den Vorhersagen der Theorie verglichen. Einführend sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse nochmals in Abb. 6.1 zusammengefaßt.

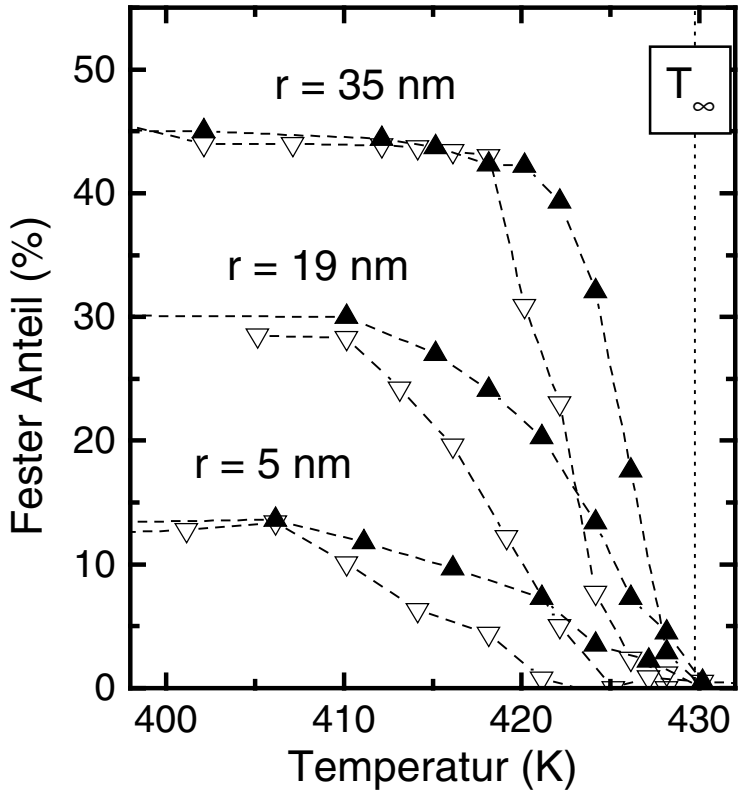



*Abb. 6.1: Schmelz(-▲-)- und Rekristallisations(-▽-)-Kurven für die in Kap. 5 beschriebenen Schmelzexperimente. Die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ ist durch die senkrechte Linie angedeutet.*

In Kapitel 6.1 wird zunächst ein einfaches Modell entwickelt, welches das Verhalten der Amplitude der Schmelzkurve erklärt. Die mit dem sinkenden Inselradius korrelierte monotone Abnahme ist in Abb. 6.1 deutlich zu erkennen. Das Kapitel 6.2 behandelt dann den Temperaturverlauf der Schmelzkurven sowie dessen Abhängigkeit von der Größe der untersuchten Nanostrukturen.

## 6.1 Korrelation zwischen Schmelzamplitude und Inselradius

Man erkennt in Abb. 6.1, daß die Amplitude der Schmelzkurve, und somit der Anteil der am „Schmelzvorgang“ beteiligten $^{111}$In-Sonden mit kleiner werdendem Inselradius kontinuierlich absinkt. Während die Amplitude für die größten untersuchten Inseln 45 % beträgt, verringert sie sich über 31 % für die mittelgroßen bis zu 13 % für die kleinsten Inseln. Im folgenden soll ein einfaches Modell entwickelt werden, das diese Abnahme erklären wird.

Es wird im weiteren davon ausgegangen, daß die Sondenatome, die jeweils im letzten Präparationsschritt bei Raumtemperatur auf der Probe deponiert wurden, auf der $WSe_2$-Oberfläche diffundieren können. Treffen sie bei der Diffusion auf eine Indiuminsel, werden sie an deren Kanten adsorbiert. Da es sich bei Inseln und Sonden um das gleiche chemische Element handelt, können die $^{111}$In-Atome durch Diffusionsprozesse problemlos ins Inselinnere gelangen, wodurch eine homogene Dotierung des Inselvolumens mit $^{111}$In erreicht wird.

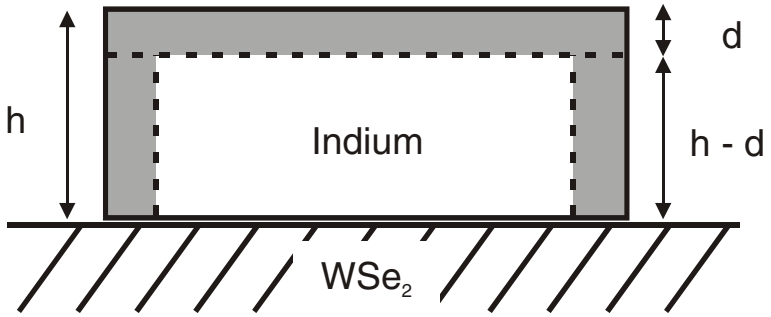



*Abb. 6.2: Vorgeschlagenes Modell zur Erklärung der Abnahme der Schmelzamplitude mit sinkendem Inselradius. Die Insel ist auf allen Seiten von einer „Haut“ der Dicke d umgeben. $^{111}$In-Sonden, die sich in dieser Schicht befinden, sollen nicht zum Schmelzsignal beitragen.*

Dem Modell liegt die Annahme zugrunde, daß Sondenatome, die in den äußeren Atomlagen der Indiuminseln eingebaut wurden, nicht zum beobachteten Schmelzsignal beitragen, weil sie in diesem Fall keinem wohldefinierten elektrischen Feldgradienten ausgesetzt sind. Diese „Passivierung“ von PAC-Sondenatomen rührt wahrscheinlich daher, daß auf oberflächennahen Gitterplätzen viele unterschiedliche Feldgradienten auftreten, die sich aufgrund von Rauhigkeiten an der Oberfläche oder strukturellen Verspannungen in den Nanostrukturen ergeben. Die PAC-Spektroskopie besitzt eine extrem hohe Sensitivität bezüglich der lokalen Umgebung der $^{111}$In-Atome. Es genügen bereits kleinste Konfigurationsänderungen in der übernächsten Nachbarschaft eines Sondenatoms, um den am Sondenort herrschenden EFG, und damit das PAC-Signal, zu verändern. Wenn die

wesentliche Annahme des Modells zutrifft, würde man also für die Dicke dieser Schicht einen Wert im Bereich von einigen wenigen Atomlagen erwarten.

Im weiteren wird davon ausgegangen, daß die Inseln von einer „Haut“ der Dicke d umgeben sind, die sich dadurch auszeichnet, daß darin enthaltene $^{111}$In-Sonden nicht zum Schmelzsignal beitragen. Der Wert des Parameters d ist zunächst nicht bekannt und wird aus dem Verlauf der experimentellen Daten ermittelt. Abb. 6.2 veranschaulicht das Modell anhand eines Schemas.

Der Teil des Inselvolumens, der nicht zum Schmelzsignal beiträgt, wird von nun an als „totes Volumen“ $V_t$ bezeichnet. Geben O die Oberfläche, U den Umfang und h die Höhe einer bestimmten Insel an, dann berechnet sich das Volumen $V_t$ gemäß:

$$V_t = O \cdot d + U \cdot (h - d) \cdot d \tag{6.1}$$

Da die Sondenatome homogen über das ganze Inselvolumen $V_0$ verteilt sind, wird ein Anteil $V_t / V_0$ der Sonden nichts zum Schmelzsignal beitragen. Für die Abhängigkeit der im PAC-Experiment bestimmten Schmelzamplitude A von dem Parameter $V_t$ ergibt sich somit folgender Zusammenhang:

$$A(V_t) = A_\infty \left(1 - \frac{V_t}{V_0}\right) \tag{6.2}$$

Im Grenzfall $V_t / V_0 \rightarrow 0$, d.h. wenn das „tote Volumen“ vernachlässigbar wird, strebt die Amplitude gegen den Wert $A_\infty$. Im anderen Grenzfall ergibt sich für $V_t / V_0 \rightarrow 1$ auf der rechten Seite der Gleichung der Wert Null. Besteht also das gesamte Inselvolumen aus „totem Volumen“ und befinden sich keine $^{111}$In-Sonden mehr auf regulären Gitterplätzen, wie es für sehr kleine Inselradien ($r \approx d$) der Fall sein sollte, dann geht die Schmelzamplitude gegen null.

Die Bestimmung der Proportionalitätskonstanten $A_\infty$ steht noch aus. Dieser Zahlenwert muß unter 100 % liegen, da selbst unter Idealbedingungen nicht alle Sondenatome auf der Probe zum PAC-Signal beitragen. Dieser Effekt wird auch als „missing fraction“ bezeichnet. Eine gute Abschätzung für den Wert von $A_\infty$ liefert das in Kap. 5.2 beschriebene Experiment. Hierbei befinden sich die Sondenatome in der Mitte eines 600 ML dicken Indiumfilms. Man kann davon ausgehen, daß in diesem Experiment Oberflächen- und Grenzflächeneffekte keine Rolle spielen. Die unter diesen „idealen“ Bedingungen ermittelte Amplitude der Schmelzkurve stellt somit einen guten Näherungswert für $A_\infty$ dar. Bei der konkreten Berechnung von $A_\infty$ muß aber berücksichtigt werden, daß die Spektren des Volumenexperiments in Kap. 5.2 mittels einer anderen Theoriefunktion ausgewertet wurden (siehe Kap. 5.3). Um einen sinnvollen Vergleichswert für $A_\infty$ zu erhalten, muß man auch an diese R(t)-Spektren die für *polykristalline* Proben gültige Theoriefunktion anpassen, die bei der

Auswertung sämtlicher Schmelzexperimente an Indiumnanostrukturen angewendet wurde. Hieraus ergibt sich eine Amplitude von $A_\infty = 62$ %. In Abb. 6.3 ist die Amplitude A der Schmelzkurve über dem Verhältnis $V_t / V_0$ aufgetragen. Der Verlauf der theoretischen Kurve (6.2) ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

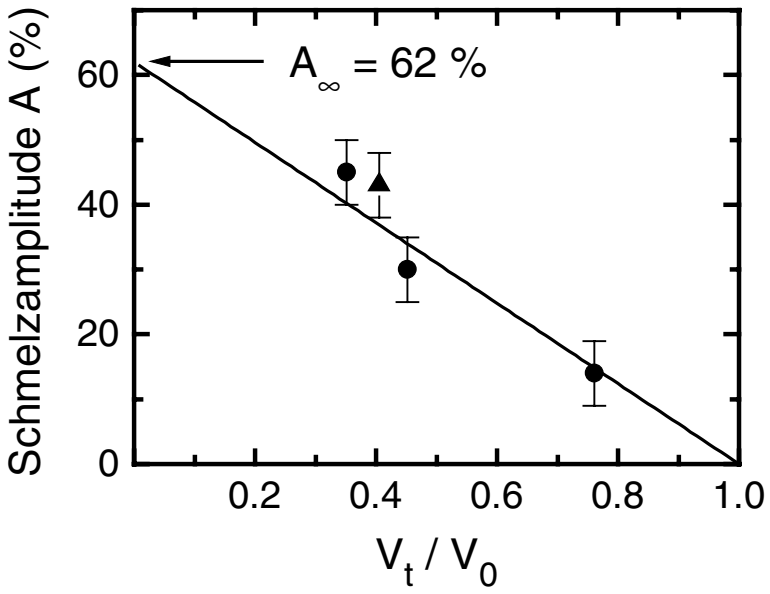



*Abb. 6.3: Auftragung der Schmelzamplitude A über dem Verhältnis „totes Inselvolumen" zu Gesamtvolumen $V_t / V_0$. Die durchgezogene Linie stellt den Verlauf der Theoriefunktion (6.2) dar. Die Punkte repräsentieren eine Anpassung von (6.1) an die STM-Daten, mit einem resultierenden Wert des Fitparameters von d = 1.4 nm. Der vierte Datenpunkt (▲) zeigt die Ergebnisse einer PAC-Messung, in der das natürliche und das radioaktive Indium zeitgleich deponiert wurden.*

Zur Bestimmung der Schichtdicke d wurde mit Gleichung (6.1) für die drei Inselgrößenverteilungen jeweils das mittlere „tote Volumen" $V_t$ und daraus der Wert des Ausdrucks $(1-V_t / V_0)$ ermittelt. Die Schichtdicke d spielt hier die Rolle eines Fitparameters, dessen Wert durch Anpassung der Theoriefunktion an die STM-Daten ermittelt wird. Es ergibt sich ein Wert von d = 1.4(1) nm. Wie erwartet liegt die Dicke der „äußeren Haut" in der Größenordnung einiger weniger Gitterabstände. Ein Abstand von 1.4 nm entspricht im Indiumkristallgitter, abhängig von der Orientierung der Fläche, drei bis fünf Atomlagen und deckt sich sehr gut mit der oben erwähnten lokalen Sensitivität der PAC-Spektroskopie. Die mit dem Wert d = 1.4 nm berechneten Datenpunkte sind ebenfalls in Abb. 6.3 eingezeichnet.

In den bisher beschriebenen Experimenten wurde die Deposition der radioaktiven Sonden im letzten Präparationsschritt, und somit nicht zeitgleich mit der Erzeugung der Indiumnanostrukturen durchgeführt. Offen bleibt, inwieweit diese Aufteilung in zwei Prozesse die Ergebnisse der Experimente beeinflußt. Es wäre denkbar, daß nicht das Ausbilden einer „äußeren Haut" die Amplitude der Schmelzkurven absinken läßt, sondern

daß die Sonden nach erfolgter Deposition gar nicht bis ins Innere der Indiuminseln vordringen können. Möglich ist, daß sie bei der Diffusion auf der $WSe_2$-Oberfläche an Störstellen oder Stufenkanten eingefangen werden oder daß sie durch Diffusion zwar bis an die Inselkanten, aber aufgrund fehlender Leerstellen nicht ins Inselinnere gelangen.

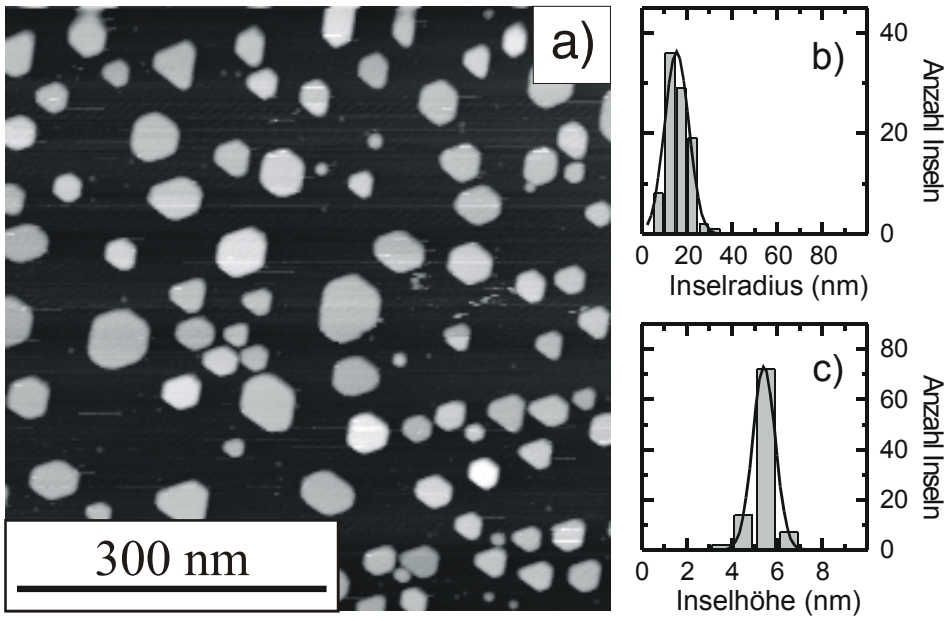



*Abb. 6.4:* *3.1 ML Indium auf einer $WSe_2$-Oberfläche.*
- *a) STM-Aufnahme*
- *b) Die aus a) ermittelte Häufigkeitsverteilung für den Inselradius r. Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Gaußkurve, die den Datenpunkten angepaßt wurde.*
- *c) Die entsprechende Häufigkeitsverteilung für die Inselhöhe h.*

Um dies auszuschließen, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem die Deposition des natürlichen und des radioaktiven Indiums gleichzeitig erfolgte. Hierfür war eine neue Verdampferkonstruktion nötig: Zunächst wurde auf einem dünnen Tantalblech eine geringe Menge Indium deponiert (ca. 4 ML), dann folgten die $^{111}$In-Sonden, und den Abschluß bildeten wiederum 4 ML Indium. Auf diese Weise entstand ein 8 ML dicker Indiumfilm, der die radioaktiven Sondenatome enthielt. Zur Herstellung der Nanostrukturen wurde der Verdampfer der $WSe_2$-Oberfläche angenähert und das Tantalblech elektrisch geheizt. Aufgrund der geringen Entfernung zwischen Probe und Verdampfer war eine Verwendung des Quarzmonitors zur Filmdickenkontrolle nicht möglich. Die Fähigkeit zur Kodeposition beider Indiumsorten geht also zu Lasten der Dampfratenkontrolle, was jedoch keine wesentliche Einschränkung darstellt. Entscheidend ist, daß die im Laufe der anderen PAC-Experimente vorausgesetzte $^{111}$In-Diffusion hier nicht nötig ist, da bereits bei der Herstellung der

Nanostrukturen eine homogene Verteilung gewährleistet wird. Abb. 6.4 a) zeigt ein STM-Bild dieser Probe.

Anhand der in b) und c) gezeigten Größenverteilungen wurde, unter Verwendung des Wertes $d = 1.4$ nm für die Dicke der äußeren Haut, das zugehörige „tote Volumen“ $V_t$ bestimmt. Der hieraus resultierende Datenpunkt ist als Dreieck in Abb. 6.3 eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit den anderen Datenpunkten und mit der Theoriefunktion ist sehr gut. Mit diesem Experiment konnte eindeutig gezeigt werden, daß weder der zweistufige Prozeß bei der Indiumdeposition noch die anschließende $^{111}$In-Diffusion auf der $WSe_2$-Oberfläche für die Abnahme der Schmelzamplitude verantwortlich sind.

## 6.2 Korrelation zwischen Schmelztemperatur und Inselradius

Nachdem im vorigen Abschnitt die Abhängigkeit der Schmelzamplitude vom Inselradius quantitativ erklärt wurde, sollen die experimentellen Daten für die Untersuchung der Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur normiert werden. In den folgenden Abschnitten werden die Schmelzkurven anhand verschiedener theoretischer Modelle ausgewertet.

### 6.2.1 Vergleich der Schmelzkurven mit den theoretischen Vorhersagen

Abb. 6.5 zeigt die Schmelzkurven aus Abb. 6.1 in einer normierten Darstellung. Zusätzlich zu den experimentellen Daten sind jeweils zwei weitere Kurven dargestellt, die das durch die Gleichungen (2.6) und (2.7) beschriebene Schmelzverhalten wiedergeben.

Zur Berechnung der Theoriefunktionen wurde die Inselgrößenverteilung auf der Probe durch eine Gaußverteilung approximiert. Durch Anpassung der entsprechenden Verteilungsfunktion (6.3) an die mit dem STM ermittelten Histogramme ergeben sich Zahlenwerte für den mittleren Inselradius $\bar{r}$ und den Parameter $\Delta r$, der in etwa der halben Halbwertsbreite der Kurve entspricht.

$$P(r)\,dr = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Delta r} \cdot \exp\left\{ -\frac{(r-\bar{r})^2}{2(\Delta r)^2} \right\} dr \qquad (6.3)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte für $\bar{r}$ und $\Delta r$ in (6.3) erhält man einen approximativen Ausdruck für die Größenverteilung der Inseln auf der Probe. Damit kann der Anteil der Nanostrukturen berechnet werden, der bei einer bestimmten Probentemperatur im festen Aggregatzustand ist: Zu jeder Temperatur T existiert genau eine Inselgröße, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und durch den Radius $r_T$ charakterisiert wird. Inseln mit kleinerem Radius sind bei der gegebenen Temperatur bereits geschmolzen, während größere Inseln sich noch im festen Zustand befinden. Der Wert dieses „kritischen“

Radius $r_T$ ergibt sich aus den Gleichungen (2.6) und (2.7) jeweils durch Auflösen nach r. Im Schmelzmodell nach /Tak54/ liefert eine einfache Umformung von (2.6):

$$r_T = \frac{2\sigma_{sl}}{\rho L} \cdot \frac{T_\infty}{T_\infty - T} \tag{6.4}$$

Das Auflösen der Gleichung (2.7) führt auf eine quadratische Gleichung in r, deren Lösung einen komplizierten Ausdruck für $r_T$ ergibt. Dieser soll hier nicht angegeben werden. Der Anteil der Nanostrukturen, die sich im festen, bzw. flüssigen Zustand befinden, beträgt:

$$P(\text{fest}) = \int_{r'=r_T}^{r'=\infty} P(r')\,dr' \quad \text{, bzw.} \quad P(\text{flüssig}) = \int_{r'=0}^{r'=r_T} P(r')\,dr' \tag{6.5}$$

Aufgrund der Normierung der verwendeten Verteilungsfunktion ist:

$$P(\text{fest}) + P(\text{flüssig}) = 1 \tag{6.6}$$

Aus (6.5) und (6.6) ergibt sich somit für den gesuchten festen Anteil P(fest):

$$\begin{aligned} P(\text{fest}) &= 1 - P(\text{flüssig}) \\ &= 1 - \int_{r'=0}^{r'=r_T} P(r')\,dr' \\ &= 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta r} \cdot \int_{r'=0}^{r'=r_T} \exp\left\{ -\frac{(r'-\bar{r})^2}{2(\Delta r)^2} \right\} dr' \end{aligned}$$

Das Ausführen der Integration führt schließlich auf das gesuchte Endergebnis:

$$\boxed{P(\text{fest}) = 1 - \frac{1}{2}\,\text{erf}\left( \frac{\bar{r}}{\sqrt{2}\,\Delta r} \right) - \frac{1}{2}\,\text{erf}\left( \frac{r_T - \bar{r}}{\sqrt{2}\,\Delta r} \right)} \tag{6.7}$$

Die in Abb. 6.5 eingezeichneten theoretischen Schmelzkurven ergeben sich durch Einsetzen der Literaturwerte $\sigma_{sl} = 43 \cdot 10^{-3}$ N/m und $t_0 = 2.0$ nm /BerC74/. Beide Theoriefunktionen beschreiben den Verlauf der Schmelzkurve in Abb. 6.5 a) sehr gut. Mit sinkendem Inselradius nimmt die Übereinstimmung aber drastisch ab. So ist insbesondere in c) keine Übereinstimmung zwischen der Theoriefunktion und den experimentellen Daten mehr erkennbar.

Aus der Abbildung wird auch deutlich, daß für große Inselradien der Verlauf der beiden Theoriekurven nahezu identisch ist. Dies ist nicht verwunderlich, weil mit zunehmendem Radius die Bedeutung der dünnen Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche, die den Unterschied zwischen den Theorien ausmacht, immer weiter abnimmt. Für kleine Inselradien ergeben sich hingegen beträchtliche Unterschiede zwischen den einzelnen Theorien, wobei das Wronski-Modell deutlich tiefere Schmelztemperaturen vorhersagt. Zusammenfassend bleibt festzu-

halten, daß keine der beiden Theorien in der Lage ist, die gemessenen Schmelzkurven im gesamten untersuchten Inselgrößenbereich quantitativ zu beschreiben.

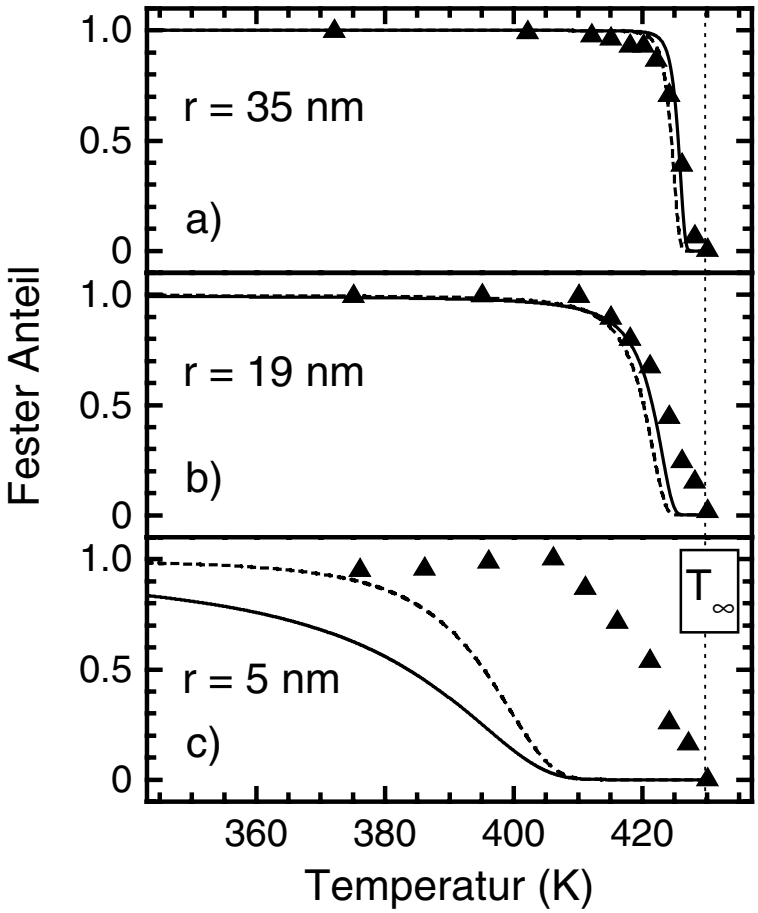



*Abb. 6.5: Normierte Schmelzkurven für drei untersuchte Inselgrößen. Die gestrichelte Linie symbolisiert den Verlauf der Schmelzkurve im Modell nach /Tak54/. Die durchgezogene Linie entspricht dem Modell von /Wro67/.*

### 6.2.2 Anpassung durch Verkleinerung des Parameters $\sigma_{sl}$

Die Gleichungen (2.6) und (2.7) zeigen, daß in beiden Schmelzmodellen die Schmelzpunkterniedrigung $\Delta T$ proportional zur Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ ist. Unter der Annahme, daß alle übrigen physikalischen Größen, die in diese Gleichungen eingehen (spezifische Dichten $\rho_s$ und $\rho_l$, Schmelzwärme L, Grenzflächenspannung $\sigma_{lv}$), ihre Volumenwerte annehmen, kann die reduzierte Schmelzpunkterniedrigung, die im Experiment beobachtet wird, nur mit einem deutlich verkleinerten Wert für $\sigma_{sl}$ erklärt werden. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit das Bild einer erniedrigten Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ physikalisch gerechtfertigt ist.

$\sigma_{sl}$ ist definiert als der Energiebetrag, der aufgewendet werden muß, um die Oberfläche A der festen Phase um die Fläche dA zu vergrößern. Geht diese Vergrößerung einfach

vonstatten, dann ist die Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ klein. Muß dafür viel Energie aufgewendet werden, ist der Betrag von $\sigma_{sl}$ entsprechend groß. Die thermodynamische Herleitung der Gleichungen (2.6) und (2.7), die das Schmelzverhalten kleiner Kügelchen beschreiben, berücksichtigt nicht die atomistische Struktur, die dem Festkörper zugrunde liegt. Sämtliche physikalischen Größen werden als räumlich isotrop vorausgesetzt und durch Skalare beschrieben. Dieses Modell ist für amorphe Festkörper und Flüssigkeiten zutreffend. Für kristalline Festkörper ist es jedoch zu ungenau und muß modifiziert werden.

Vergrößert man die Oberfläche eines Einkristalls, so hängt die benötigte Energie von der kristallographischen Orientierung der Facetten ab, aus denen sich die Oberfläche zusammensetzt. Die Facetten unterscheiden sich in der Koordinationszahl. Um in einer bestimmten Facette eine Leerstelle für ein neu hinzukommendes Atom zu erzeugen, müssen also – abhängig von ihrer Orientierung – mehr oder weniger Bindungen zu benachbarten Atomen aufgebrochen werden. Hieraus wird anschaulich klar, daß sich die Grenzflächenenergien $\sigma_{sl}$ verschiedener Kristallfacetten unterscheiden müssen. Dieser Effekt wurde experimentell von Pluis und Mitarbeitern nachgewiesen, die mittels Ionenchanneling zeigen konnten, daß die verschiedenen Facetten eines Bleieinkristalls bei unterschiedlichen Temperaturen zu schmelzen beginnen. Nach /PluD87/ liegt der Wert für die freie Oberflächenenergie einer (110)-orientierten Kristallfacette um 6 % über demjenigen für eine (111)-orientierte Facette.

Der Sachverhalt spiegelt sich auch in makroskopischen Eigenschaften, wie z. B. der geometrischen Form von Kristallen wider. Da sich die Grenzflächenenergien der einzelnen Facetten unterscheiden, werden sich beim Kristallwachstum bevorzugt diejenigen Flächen ausbilden, welche die geringsten Werte für $\sigma$ aufweisen. Das Wachstum aller anderen Flächen wird so weit als möglich unterdrückt. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten, die ihre Oberflächenenergie durch Ausbilden einer Kugelfläche minimieren, tritt bei Festkörpern an diese Stelle das Prinzip, daß möglichst viele und möglichst große Facetten mit geringem $\sigma$ ausgebildet werden. Der Kristall nimmt schließlich die Form an, für welche die gesamte Oberflächenenergie:

$$E = \int_A \sigma\left(\vec{n}\right) dA \tag{6.8}$$

minimal wird. Auf diesem Prinzip basiert die Wulffsche Konstruktion, mit deren Hilfe sich bei bekannter Oberflächenspannung die Gleichgewichtsform von Kristallen ermitteln läßt.

Ein Blick auf die in Kapitel 5 gezeigten STM-Bilder macht deutlich, daß es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Indiumnanostrukturen um Kristallite handelt, deren Oberfläche sich aus einigen wenigen Facetten mit geringer Grenzflächenspannung zusammensetzt. Während sich die Grenzflächenenergie halbkugelförmiger Teilchen durch Mittelung über die

vielen zur Ausbildung der Kugelform benötigten Facetten ergibt, treten bei den trigonalen Indiuminseln nur wenige große Facetten mit niedrigen Grenzflächenenergien auf. Der resultierende Mittelwert von $\sigma_{sl}$ fällt daher für dreieckige Strukturen deutlich niedriger aus als für halbkugelförmige.

Auf diesem Hintergrund läßt sich also der Verlauf der Schmelzkurven durch eine reduzierte Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ erklären. Zur quantitativen Auswertung wurden die Theoriefunktionen (2.6) und (2.7) den experimentellen Daten angepaßt, wobei im ersten Fall $\sigma_{sl}$ und im zweiten Fall $\sigma_{sl}$ und $t_0$ als freie Parameter gewählt wurden. Die Zahlenwerte, die sich für die Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ und die Schichtdicke $t_0$ ergeben, sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

| | | **r = 35 nm** | **r = 19 nm** | **r = 5 nm** |
|---|---|---|---|---|
| **Takagi – Modell** | **$\sigma_{sl}$ ($10^{-3}$ N/m)** | 33.5(15) | 28.1(22) | 10.5(8) |
| **Wronski – Modell** | **$\sigma_{sl}$ ($10^{-3}$ N/m)** | 24.8(13) | 24.7(30) | 14.3(15) |
| | **$t_0$ (nm)** | 15.8(8) | 6.2(14) | 1.7(4) |

*Tabelle 6.1: Durch Anpassung der jeweiligen Theoriefunktionen an die Schmelzkurven in Abb. 6.5 ermittelte Zahlenwerte für die freien Parameter $\sigma_{sl}$ und $t_0$.*

Die für die Grenzflächenspannung ermittelten Werte liegen bei beiden Modellen erwartungsgemäß unterhalb des Literaturwertes von $\sigma_{sl} = 43 \cdot 10^{-3}$ N/m /BerC74/. Die Abweichung geht allerdings deutlich über die von /PluD87/ ermittelten 6 % hinaus. Man muß aber berücksichtigen, daß in jener Arbeit die Grenzfläche zwischen Festkörper und Gas (Vakuum) untersucht wurde, während es sich hier um die Phasengrenze fest-flüssig handelt. Es ist auch möglich, daß der Wert für $\sigma_{sl}$ durch die schon öfter erwähnten Gitterverspannungen in den Nanostrukturen beeinflußt wird.

Aus Tabelle 6.1 geht auch hervor, daß die Anpassung bei jeder Schmelzkurve einen anderen Wert für $\sigma_{sl}$ liefert und die jeweiligen Werte mit sinkendem Inselradius abnehmen. So beträgt beispielsweise $\sigma_{sl}$ für die größten Inseln im Modell nach /Tak54/ noch $33.5 \cdot 10^{-3}$ N/m, während man für die kleinsten Inseln nur noch $10.5 \cdot 10^{-3}$ N/m findet. Wenn man davon ausgeht, daß die Facettierung der kleinen Inseln sich nicht von derjenigen der großen unterscheidet, erscheint dieses Resultat physikalisch nicht nachvollziehbar, denn unter diesen Umständen sollte die Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ keine Funktion des Inselradius sein. Vergleichbare Korrelationen zeigen sich allerdings auch im Verhalten des Parameters $t_0$.

Seine Werte variieren zwischen $t_0 = 15.8$ nm für die größten Inseln und $t_0 = 1.7$ nm für die kleinsten.

Die theoretischen Schmelzkurven, die sich bei der Anpassung der Funktionen (2.6) und (2.7) ergeben, sind in Abb. 6.6 gezeigt. Die gestrichelte Linie repräsentiert die nach /Tak54/ zu erwartende Schmelzkurve, die durchgezogene die im Modell nach /Wro67/ berechnete.

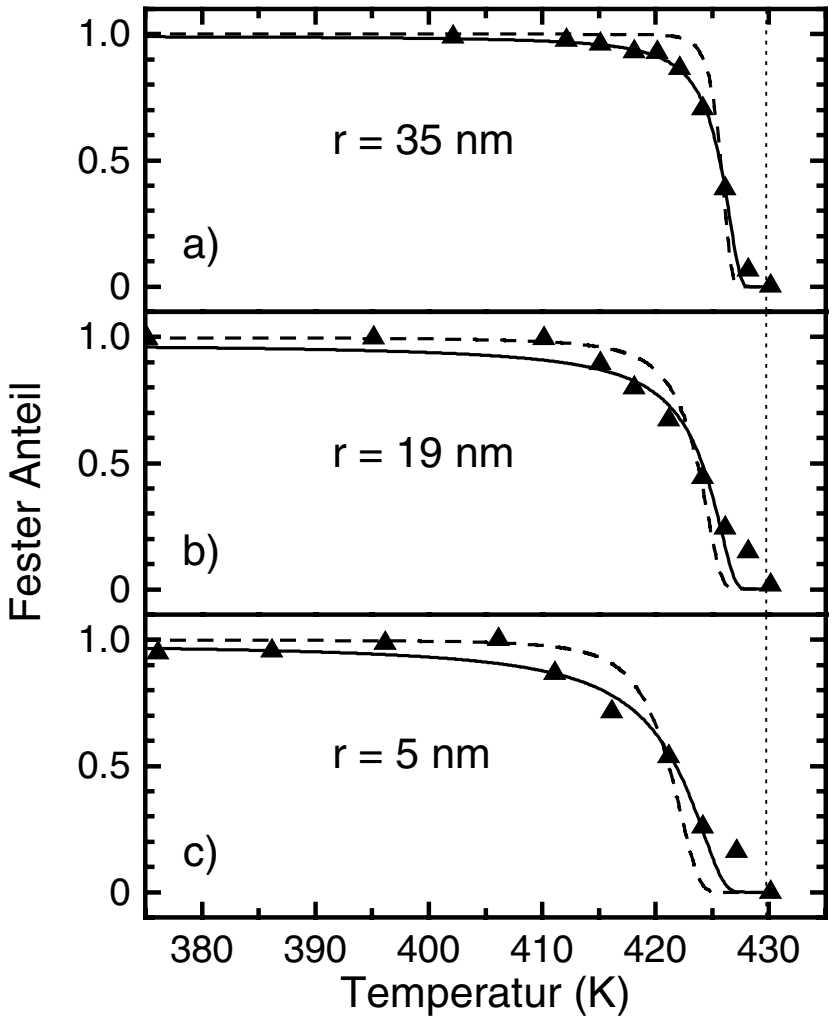



*Abb. 6.6: Normierte Schmelzkurven für drei untersuchte Inselgrößen. Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf der Theoriefunktion im Schmelzmodell nach /Tak54/ dar. Die durchgezogene Linie entspricht dem Modell von /Wro67/. Als freie Parameter dienten die Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ und die Schichtdicke $t_0$.*

Um Mittelwerte für die Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ und die Schichtdicke $t_0$ zu erhalten, die mit allen experimentellen Schmelzkurven verträglich sind, wurde im nächsten Schritt die Theoriefunktion (2.7) simultan an alle drei Schmelzkurven angepaßt und damit ein einziger Parametersatz ($\sigma_{sl}$, $t_0$) bestimmt.

### 6.2.3 Gleichzeitige Anpassung aller Schmelzkurven

Um den Rechenaufwand im vertretbaren Rahmen zu halten, wird im folgenden auf eine Approximation der Inselgrößenverteilungen durch Gaußfunktionen verzichtet. Statt dessen wird die Beschreibung auf das Schmelzverhalten einer mittleren Inselgröße reduziert und jedes Experiment nur durch ein einziges Wertepaar, bestehend aus dem mittleren Inselradius $\bar{r}$ und der zugehörigen Schmelztemperatur $T_M(\bar{r})$ charakterisiert. Es bietet sich an, als mittlere Schmelztemperatur $T_M(\bar{r})$ diejenige Temperatur zu definieren, bei der die Schmelzkurve auf die Hälfte ihres Ausgangswertes abgefallen ist. Die der Abb. 6.5 entnommenen Wertepaare sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Manche Schmelzkurven verlaufen nicht symmetrisch um den Punkt $T = T_M(\bar{r})$. Dies wurde in den betreffenden Fällen durch Angabe eines entsprechend höheren Fehlers $\Delta T_M$ berücksichtigt. Die ermittelten Zahlenwerte für $\Delta T_M$ sind ebenfalls in der Tabelle angegeben.

| | **r = 35 nm** | **r = 19 nm** | **r = 5 nm** |
|---|---|---|---|
| **Inselradius $\bar{r}$ (nm)** | 35 | 19 | 5 |
| **$T_M$ (K)** | 426(1) | 423(3) | 421(4) |

*Tabelle 6.2: Zahlenwerte für den mittleren Radius $\bar{r}$ und die mittlere Schmelztemperatur $T_M(\bar{r})$ der Inselverteilung, ermittelt aus den in Abb. 6.5 gezeigten Kurven. Die Zahlen in den Klammern geben die Fehler bei der Bestimmung von $T_M(\bar{r})$ an.*

An diese Wertepaare wird nun die Theoriefunktion aus (2.7) angepaßt. Dabei bietet es sich an, dem von Berman und Mitarbeitern /BerC74/ eingeschlagenen Weg zu folgen: Durch Umformung von (2.7) ergibt sich die folgende Gleichung:

$$r = \sigma_{sl} \cdot \left\{ \frac{\rho_s \cdot L}{2 \cdot T_\infty} (T_\infty - T) - \frac{\rho_s \cdot \sigma_{lv}}{r} \left( \frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l} \right) \right\}^{-1} + t_0$$

$$\equiv \sigma_{sl} \cdot C + t_0 \qquad (6.9)$$

Dieser Ausdruck besitzt die Form einer Geradengleichung. Trägt man den Inselradius r als Funktion der mit dem Buchstaben C bezeichneten Größe auf, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung der gesuchten Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ und deren y-Achsenabschnitt der Schichtdicke $t_0$ entspricht. Abb. 6.7 zeigt die Datenpunkte aus Tabelle 6.2 in dieser modifizierten Auftragung, wobei die Werte des Parameters C entsprechend der Gleichung (6.9) berechnet wurden.

Die durchgezogene Linie repräsentiert eine lineare Anpassung an die Daten. Die Steigung der Geraden, die der Grenzflächenenergie entspricht, beträgt $\sigma_{sl} = 58.1(6)\cdot10^{-3}$ N/m. Man erkennt, daß diese Kurve steiler verläuft als die gestrichelte Gerade, die den von Berman und Mitarbeitern aufgenommen Schmelzdaten entspricht. Es zeigt sich außerdem, daß der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der r-Achse, der nach Gleichung (6.9) dem Parameter $t_0$ entsprechen sollte, einen negativen Wert annimmt. Laut Abb. 6.7 beträgt die Dicke der flüssigen Schicht $t_0$ = - 8.7(2) nm. Dieses Resultat ist physikalisch unsinnig.

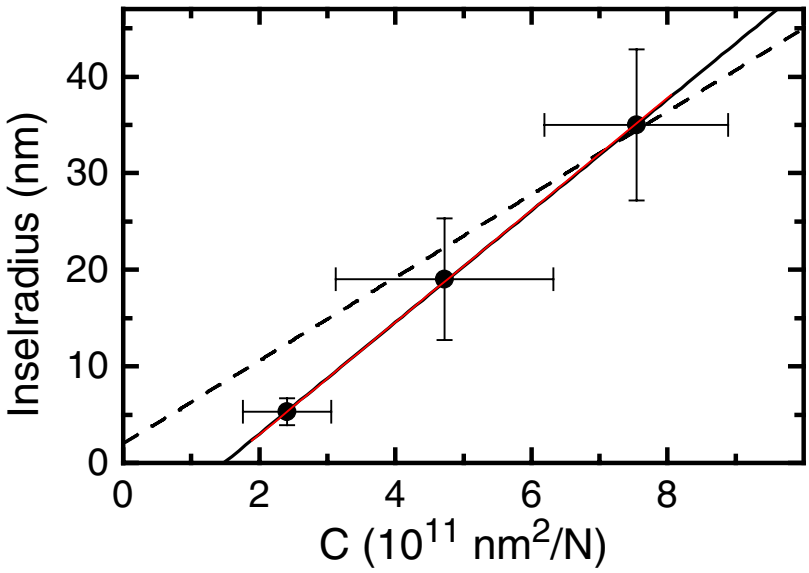



*Abb. 6.7: Auftragung des Inselradius r über der in Gleichung (6.9) definierten Größe C. Die Steigung der Geraden entspricht der gesuchten Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ und der y-Achsenabschnitt der Schichtdicke $t_0$. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine lineare Anpassung an die Datenpunkte, die gestrichelte Linie entspricht dem Verlauf der von Berman und Mitarbeitern ermittelten Daten.*

Offenbar beschreiben diese einfachen thermodynamischen Theorien das Schmelzverhalten halbkugelförmiger Indiuminseln korrekt. Bei der Anwendung auf trigonale facettierte Indiumnanostrukturen wird aber weder quantitativ noch qualitativ das korrekte Schmelzverhalten vorhergesagt. Das Versagen der beiden Modelle ist andererseits auch nicht verwunderlich, wenn man die Grundannahmen und Vereinfachungen berücksichtigt, die in ihre Herleitung eingingen.

### 6.2.4 Auswertung durch Vergleich mit Monte Carlo-Simulationen

Da die Theorien, die in Kapitel 2 vorgestellt wurden, die experimentell ermittelten Schmelzkurven der Indiumnanostrukturen nicht erklären, bzw. bei der Auswertung zu unphysikalischen Resultaten führen, soll an dieser Stelle noch kurz auf die Möglichkeit der

Datenauswertung durch Vergleich mit den Ergebnissen von Monte Carlo-Simulationen und Skalentheorien eingegangen werden.

Monte Carlo-Simulationen werden seit vielen Jahren durchgeführt, um die Eigenschaften mathematischer und physikalischer Modellsysteme zu untersuchen. Diese Methode gestattet es, Näherungslösungen auch für diejenigen Fragestellungen zu erhalten, die in geschlossener Form nicht lösbar sind. In Monte Carlo-Simulationen wird die Zeitabhängigkeit eines Modells untersucht, das sich nicht auf eine eindeutig festgelegte Weise entwickelt (z. B. entsprechend den Newtonschen Bewegungsgleichungen), sondern dessen Entwicklung vollkommen stochastisch verläuft, da sie von einem Satz von Zufallszahlen abhängt, der im Laufe der Simulation generiert wird. Ein zweiter Zahlensatz würde daher nicht exakt dasselbe Endergebnis liefern, sondern dieses nur innerhalb eines „statistischen Fehlers“ reproduzieren. Das bedeutet, daß sich die Genauigkeit und somit die Aussagekraft einer Simulation bereits durch Erhöhen der Zahl der Durchläufe deutlich steigern läßt. Einschränkungen in der Leistungsfähigkeit von Monte Carlo-Simulationen ergeben sich derzeit vor allem durch die beiden Faktoren Prozessorgeschwindigkeit und verfügbarer Arbeitsspeicher. Eine ausführliche Beschreibung der Methode und ihrer Anwendungen findet man in /LanB00/.

Eines der am häufigsten mittels Monte Carlo-Simulationen untersuchten Modelle ist das sogenannte Potts-Modell. Es besteht aus einer Anordnung von Gitterplätzen i, auf denen einzelne Spins $\sigma_i$ angebracht sind. Jeder Spin kann dabei q verschiedene Werte (Zustände) annehmen (q = 0,1,..,q-1). Unter der Voraussetzung, daß nur nächste Nachbarn miteinander wechselwirken, lautet der zugehörige Hamiltonoperator:

$$H = -J \cdot \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i,\sigma_j} \tag{6.10}$$

Hierbei steht J für die Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Spins. Das Kroneckersymbol besitzt den Wert Eins, falls die Zustände der Spins $\sigma_i$ und $\sigma_j$ übereinstimmen, anderenfalls ist es null:

$$\delta_{\sigma_i,\sigma_j} = \begin{cases} 1\,, & \sigma_i = \sigma_j \text{ und } (i,j) \text{ nächste Nachbarn} \\ 0\,, & \text{sonst} \end{cases} \tag{6.11}$$

Im Potts-Modell beträgt die Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Spins E = -J, falls die Spins sich im selben Zustand befinden, anderenfalls ergibt sich der Wert Null. Für den Spezialfall q = 2 ist das Potts-Modell mit dem Ising-Modell ($S = \pm 1$) identisch, da in beiden Fällen jeder Spin genau zwei Einstellmöglichkeiten besitzt. Das Potts-Modell läßt sich als eine Erweiterung des Ising-Modells auffassen und stellt daher ein interessantes Testobjekt für neue Theorien und Algorithmen bei der Untersuchung von kritischen Phänomenen und Phasenübergängen dar.

Anhand von Monte Carlo-Simulationen lassen sich für Systeme endlicher Abmessung Voraussagen über das Verhalten physikalischer Größen treffen. Die Aufgabe von Skalentheorien besteht darin, diese Vorhersagen auf das Verhalten makroskopischer Systeme zu übertragen. Dies soll hier am Beispiel des Phasenübergangs fest-flüssig näher erläutert werden. Bezeichnet L die Längenausdehnung des simulierten Systems und d seine Dimensionalität, so ergibt sich nach /LanB00/ für die Temperatur $T_C(L)$, bei der die spezifische Wärme ihren Maximalwert annimmt, der folgende Ausdruck:

$$\frac{T_C(L) - T_C}{T_C} \propto L^{-d} \tag{6.12}$$

Man erkennt, daß das „Volumen“ $L^d$ des simulierten Systems das Skalenverhalten bestimmt. Aus Monte Carlo-Simulationen folgt hiermit, daß im Falle von Phasenübergängen erster Ordnung die effektiven Übergangstemperaturen von Systemen, die durch eine charakteristische Länge L beschrieben werden, nicht identisch sind mit der Temperatur, bei welcher der Phasenübergang in ausgedehnten Systemen auftritt. Sie zeigen vielmehr ein Verhalten der Form (6.12).

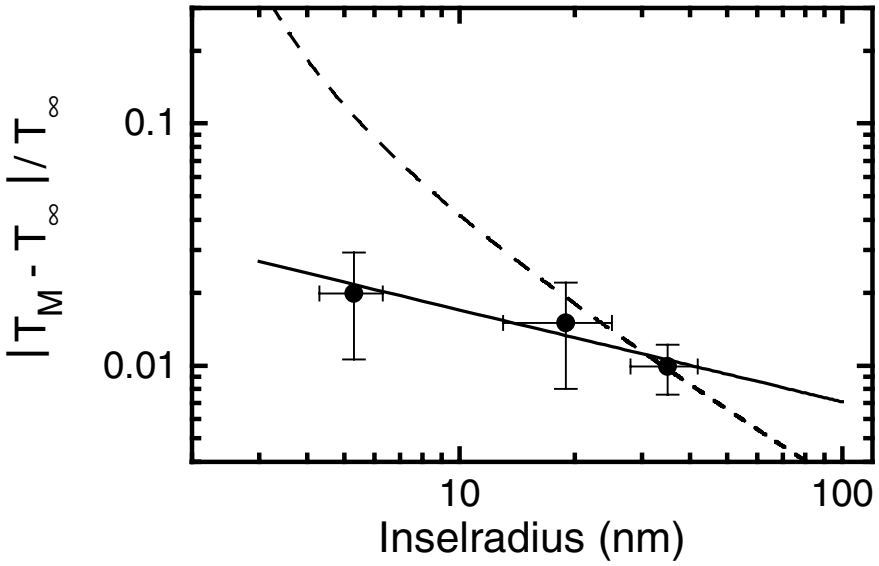



*Abb. 6.8: Doppeltlogarithmische Auftragung der auf die Volumenschmelztemperatur $T_\infty$ normierten Schmelzpunkterniedrigung $\Delta T$ als Funktion des Inselradius r. Die durchgezogene Linie ergibt sich als lineare Regression der Datenpunkte. Die gestrichelte Linie stellt zum Vergleich den Verlauf der von Berman und Mitarbeitern /BerC74/ ermittelten Schmelzdaten dar.*

Diese Beobachtung legt nahe, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Schmelzdaten in entsprechender Weise aufzutragen. Abb. 6.8 zeigt die Wertepaare aus Tabelle 6.2 in einer doppeltlogarithmischen Darstellung. Aus der Steigung der Geraden, die durch Anpassung an die Daten ermittelt wurde, läßt sich direkt der entsprechende Wert des Parameters d ablesen.

Der Verlauf der Datenpunkte kann sehr gut durch eine Gerade beschrieben werden. Bei der Anpassung ergibt sich für die Geradensteigung der Wert S = 0.39(10). Im Hinblick auf die Interpretation des Parameters S als die Dimensionalität des schmelzenden Systems bleibt dieser Zahlenwert allerdings unverständlich. Zusätzlich zu den experimentellen Datenpunkten ist die von Berman und Mitarbeitern ermittelte Schmelzkurve gestrichelt eingezeichnet. Sie zeigt für große Inselradien einen linearen Verlauf mit der Steigung S = 1.00(5). Auch dieser Wert läßt sich nicht ohne weiteres mit der Dimensionalität des schmelzenden Systems in Verbindung bringen.

Es bleibt festzuhalten, daß zwar die ermittelten Schmelzdaten in dieser speziellen Auftragung einen linearen Verlauf aufweisen, daß aber in beiden Datensätzen in Abb. 6.8 die Interpretation des Wertes von d als Dimensionalität des schmelzenden Systems Probleme bereitet. Daher soll an dieser Stelle der Wert d = 0.39(10) lediglich als der experimentell gefundene Exponent aufgeführt und auf eine weitergehende Interpretation verzichtet werden.

Leider existieren derzeit noch keine Monte Carlo-Simulationen, die sich mit dem Schmelzverhalten von facettierten Nanostrukturen beschäftigen. Motiviert durch die unerwarteten und anhand einfacher thermodynamischer Theorien nicht zu erklärenden Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden, sollen am Lehrstuhl von Prof. Nielaba Monte Carlo-Simulationen durchgeführt werden. Hierbei soll konkret das Schmelzverhalten von trigonalen facettierten Indiumnanostrukturen studiert werden. Es wird erwartet, daß die Resultate dieser „maßgeschneiderten“ Simulationen einen tieferen Einblick in die beim Schmelzen ablaufenden Vorgänge erlauben.

# 7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente war, mittels PAC-Spektroskopie die Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur von Indiumnanostrukturen zu untersuchen, die durch Selbstorganisation auf der (0001)-Oberfläche des Schichtgitter-halbleiters $WSe_2$ entstehen. Das Element Indium bietet sich für diese Experimente zum einen deswegen an, weil als PAC-Sonde das radioaktive Isotop $^{111}$In verwendet wird und die Sonden somit in dem zu untersuchenden System keine Fremdatome darstellen. Zum anderen erfüllt Indium aufgrund seiner tetragonalen Einheitszelle die grundlegende Voraussetzung einer nicht-kubischen Kristallstruktur. Dies ist notwendig, da der Schmelzprozeß anhand des Verschwindens des elektrischen Feldgradienten detektiert werden soll. Das verwendete $WSe_2$-Substrat bietet zum einen den Vorteil, daß die Inselgrößenverteilung der erzeugten Nanostrukturen sehr schmal ist. Zum anderen entstehen aufgrund der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung trigonale Inselformen, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden und die ein modifiziertes Schmelzverhalten erwarten lassen.

**Schmelzverhalten von Indiumfilmen auf $WSe_2$**

600 ML dicke Indiumfilme auf $WSe_2$-Substraten zeigen physikalische Eigenschaften, die im wesentlichen denen von Indiumeinkristallen entsprechen. Aus den durchgeführten PAC-Experimenten ergibt sich, daß die Filme in einkristalliner Form auf dem Substrat aufwachsen. Der von den $^{111}$In-Sondenatomen detektierte elektrische Feldgradient ist mit dem im Volumen von Einkristallen gefundenen EFG identisch und seine Temperatur-abhängigkeit wird durch ein Verhalten der Form $\nu_Q(T) = \nu_Q(0)\cdot(1\text{-}B\cdot T^{3/2})$ beschrieben. Die Werte der Parameter $\nu_Q(0)$ und B sind innerhalb der Fehlergrenzen mit den für einen Einkristall ermittelten identisch. Anhand der Experimente an Indiumfilmen kann eine verläßliche Eichung für die auf der $WSe_2$-Oberfläche herrschende Temperatur durchgeführt werden. Da in diesen Systemen der Phasenübergang vom festen in den flüssigen Aggregatzu-stand in einem sehr eng begrenzten Temperaturintervall abläuft, läßt sich durch Gleichsetzen der im PAC-Experiment ermittelten Schmelztemperatur mit dem Volumenwert $T_\infty$ eine Temperatureichung mit einer Genauigkeit von $\Delta T = 1$ K erreichen.

**Schmelzverhalten von Indiumnanostrukturen auf $WSe_2$**

Bei der Deposition von Indium auf ein $WSe_2$–Substrat entstehen bei einer Bedeckung im Bereich einiger Monolagen selbstorganisierte Nanostrukturen, die eine trigonale Form aufweisen und deutlich facettiert sind. Durch Variation der Dampfrate und / oder der Substrattemperatur läßt sich jeder gewünschte mittlere Inselradius einstellen. In allen

Experimenten an Nanostrukturen wird eine Erniedrigung der Schmelztemperatur beobachtet. Für Inseln mit einem mittleren Radius von $\bar{r} = 35$ nm findet man $\Delta T_M = 4$ K. Die Schmelztemperatur sinkt mit abnehmendem Inselradius. So ergibt sich für Inseln mit $\bar{r} = 5$ nm eine Reduktion der Schmelztemperatur um $\Delta T_M = 9$ K. Aufgrund der endlichen Halbwertsbreite der Inselgrößenverteilung läuft der Phasenübergang nicht abrupt ab, sondern er ist über einen Temperaturbereich der Größenordnung $\Delta T_M$ verschmiert. Bei der Rekristallisation der geschmolzenen Nanostrukturen wird eine Unterkühlung um $\Delta T_{hyst} = 6$ K beobachtet, deren Betrag nicht vom Inselradius abhängt.

Die Experimente zeigen, daß die Amplitude der aufgenommenen Schmelzkurven mit abnehmendem Inselradius zurückgeht. Da der Schmelzvorgang über das Verschwinden des charakteristischen Indiumvolumen-EFG detektiert wird, bedeutet dies, daß sich in kleinen Inseln weniger Sondenatome auf wohldefinierten substitutionellen Gitterplätzen befinden als in großen. Diese Beobachtung wird dadurch erklärt, daß $^{111}$In-Sonden, die sich in einer 1.4 nm dicken „Außenhaut“ der Inseln befinden, aufgrund von lokalen Gitterverspannungen einer breiten Verteilung von Feldgradienten ausgesetzt sind. Daher können sie nicht zu der experimentell ermittelten Schmelzkurve beitragen, die auf dem Verschwinden des Indiumvolumen-EFG beruht.

**Vergleich mit der Theorie**

Beim Vergleich der Schmelzkurven mit theoretischen Vorhersagen zeigt sich, daß weder das einfache Schmelzmodell nach Takagi /Tak54/, noch das verfeinerte Modell nach Wronski /Wro67/ die ermittelten Daten erklären kann. Die Schmelzpunkterniedrigungen, die man im Experiment feststellt, sind geringer als die theoretisch vorhergesagten. Hierbei ergeben sich die größten Abweichungen im Bereich kleiner Inselradien. Eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment läßt sich nur mit einem reduzierten Wert für die Grenzflächenspannung $\sigma_{sl}$ erzielen. Diese Annahme ist physikalisch gerechtfertigt, da sich die Oberfläche der Indiuminseln aus Facetten zusammensetzt, die jeweils geringe Werte für $\sigma_{sl}$ aufweisen. Eine Mittelung von $\sigma_{sl}$ über diese facettierte Oberfläche muß einen geringeren Wert liefern als eine Mittelung über eine Kugelfläche. Bei dem Versuch, anhand der Daten den Wert von $\sigma_{sl}$ zu bestimmen, ergibt sich eine mit der Inselgröße abnehmende Grenzflächenspannung. Dieses Ergebnis ist unphysikalisch, da sich die Facettierung kleiner Inseln nicht von derjenigen großer Inseln unterscheidet.

Es bleibt festzuhalten, daß die vorgestellten thermodynamischen Theorien nur eine rein qualitative Beschreibung der Schmelzkurven liefern können. Die Ursache hierfür ist, daß bereits die bei ihrer Ableitung getroffenen Annahmen für die untersuchten Nanostrukturen nicht zutreffen. Es handelt sich bei den trigonalen facettierten Indiuminseln auf dem $WSe_2$-Substrat keineswegs um kugelförmige Teilchen im thermischen Gleichgewicht.

Neueste Erkenntnisse, die durch Monte Carlo-Simulationen gewonnen wurden, sagen für ein System, dessen laterale Abmessungen im nm-Bereich liegen, eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes von seiner „Kantenlänge“ L voraus:

$$\frac{T_C(L) - T_C}{T_C} \propto L^{-d}$$

Aus den ermittelten Schmelzkurven ergibt sich der Exponent zu d = 0.39(10). Dieser numerische Wert ist im Hinblick auf die Bedeutung des Parameters d als Dimensionalität des untersuchten Systems nicht zu verstehen. Um einen besseren Einblick in die beim Schmelzvorgang ablaufenden Prozesse zu gewinnen, sollen am Lehrstuhl von Prof. Nielaba Monte Carlo-Simulationen durchgeführt werden, in denen konkret die Auswirkungen der trigonalen Inselform und der auftretenden Facettierung auf das Schmelzverhalten studiert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, daß die Kombination aus den Methoden Tunnelmikroskopie und gestörte γγ-Winkelkorrelation in idealer Weise geeignet ist, um das Schmelzverhalten von Nanostrukturen zu untersuchen. Da das Funktionieren beider Meßmethoden nicht vom verwendeten Substratmaterial abhängt, sollen die Schmelzuntersuchungen im weiteren auf andere Substrate ausgedehnt werden. Interessant ist hier vor allem der Schichtstrukturhalbleiter $ReSe_2$: Nach /Ret98/ fällt auf dieser Oberfläche die resultierende Inselgrößenverteilung deutlich schmaler aus, was die Untersuchung der Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur erleichtert. Es ist auch geplant, die Untersuchungen auf das Schmelzverhalten anderer Materialien auszuweiten. Von großem Interesse wären Schmelzexperimente mit der binären Legierung $CuIn_2$, die ebenfalls in einer tetragonalen Struktur kristallisiert, sich aber gleichzeitig durch einen größeren EFG und damit durch höhere Modulationsfrequenzen $\omega_i$ auszeichnet. Dies wirkt sich insbesondere dann vorteilhaft aus, wenn die R(t)-Spektren stark gedämpft sind.

Die bisherigen Studien beschäftigten sich mit dem Schmelzpunkt von Nanostrukturen. Dabei bediente man sich der Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmoments mit dem im Kristall herrschenden elektrischen Feldgradienten. Da der Sondenkern auch ein magnetisches Dipolmoment besitzt, kann die PAC zur Messung des Betrags und der Richtung lokaler Hyperfeinfelder herangezogen werden. Mit ihrer hohen lokalen Sensitivität stellt die PAC ein geeignetes Mittel zur Untersuchung des Magnetismus in Nanostrukturen dar.

# 8. Anhang

Aus den durchgeführten Depositionsexperimenten läßt sich der Diffusionskoeffizient D bestimmen, der die Diffusion von Indium-Adatomen auf der $WSe_2$-Oberfläche beschreibt. Im folgenden soll hier der Rechenweg skizziert werden, für nähere Details sei auf die Literatur verwiesen.

Ein auf der Oberfläche adsorbiertes Atom muß eine Energiebarriere der Höhe $E_d$ überwinden, wenn es von einem Gitterplatz zum nächsten „springt“. Die thermisch aktivierte Sprungrate $\Gamma$ für diesen Prozeß ist gegeben durch ein Arrheniusgesetz:

$$\Gamma = \nu_0 \cdot \exp\left(-E_d / k_B T\right) \tag{8.1}$$

Die Versuchsfrequenz $\nu_0$ liegt mit $10^{12} – 10^{13}$ Hz in derselben Größenordnung wie die Gitterschwingungen des Festkörpers. Aufgrund von (8.1) ergibt sich auch für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-E_d / k_B T\right) \tag{8.2}$$

Da der Diffusionskoeffizient die Diffusion isolierter Adatome beschreibt, hat er auch maßgeblichen Einfluß auf die Anzahl und die Form der Nanostrukturen, die bei anhaltender Materialdeposition entstehen. In dem Ratengleichungsmodell, das von Venables und Mitarbeitern entwickelt wurde (siehe z.B. /VenS84/, /Ven87/ und /Ven94/), läßt sich der Diffusionskoeffizient D mit den makroskopischen Größen Substrattemperatur und Dampfrate verknüpfen. Im Falle einer vollkommen defektfreien Oberfläche und einer Aufdampfrate F, die homogen und zeitlich konstant ist, ergibt sich aus diesem Modell für die resultierende Inseldichte N der folgende Ausdruck:

$$N \propto \left(\frac{D}{F}\right)^{-\frac{i}{i+2}} \tag{8.3}$$

und, nach Einsetzen von (8.2):

$$N \propto \left(\frac{D_0 \cdot \exp\left(-E_d / k_B T\right)}{F}\right)^{-\frac{i}{i+2}} \tag{8.4}$$

Die Variable i gibt die Größe des kritischen Keims an. Aus den Gleichungen (8.3) und (8.4) folgt, daß die Inseldichte N nur vom Verhältnis des Diffusionskoeffizienten D zur Aufdampfrate F abhängt. Die Höhe $E_d$ der Energiebarriere läßt sich bestimmen, indem man für 2 verschiedene Substrattemperaturen $T_1$ und $T_2$ mit den Aufdampfraten $F_1$ und $F_2$

Nanostrukturen erzeugt und anschließend mittels STM die resultierenden Inseldichten $N_1$ und $N_2$ ermittelt. Für die Diffusionsbarriere $E_d$ folgt:

$$E_d = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_B T_1} - \frac{1}{k_B T_2}\right)} \cdot \ln\left\{\frac{F_2}{F_1}\left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{-\frac{i+2}{i}}\right\} \tag{8.5}$$

Aus den in Abb. 8.1 gezeigten STM-Bildern wurde der Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Indium-Adatomen auf der (0001)-orientierten $WSe_2$-Oberfläche bestimmt. Die Probe in Abb. 8.1 a) wurde bei Raumtemperatur präpariert, die in b) gezeigten Nanostrukturen wurden hergestellt, indem das Substrat während der Indiumdeposition auf einer Temperatur von T = 173 K gehalten wurde.

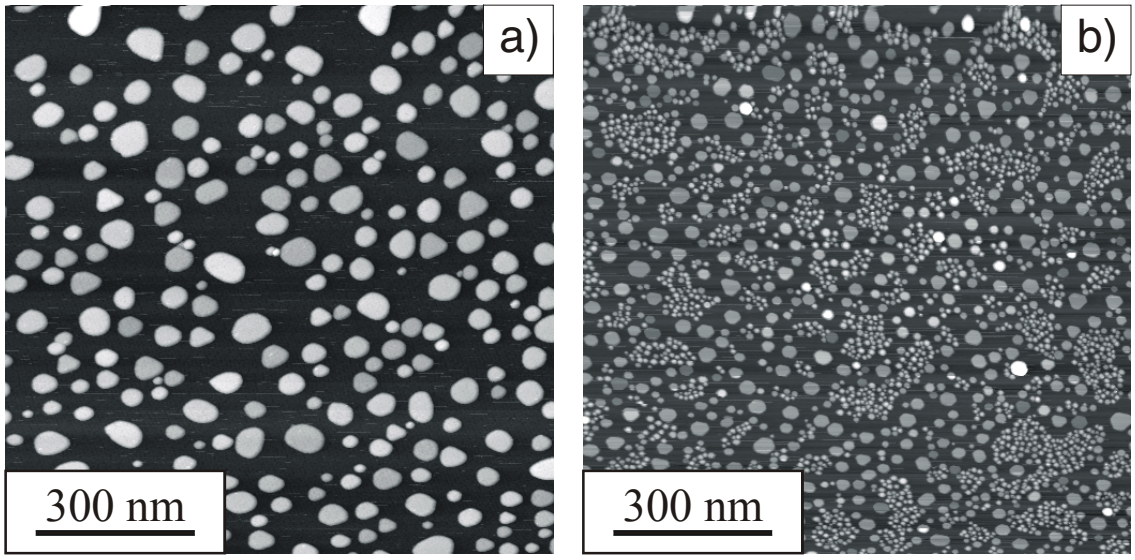



*Abb. 8.1: STM-Bilder, die zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D verwendet wurden. Die Probe in a) wurde bei Raumtemperatur hergestellt, die Nanostrukturen in b) wurden durch Deposition des Indiums auf eine gekühlte Probe (T = 173 K) erzeugt.*

Mit der Software IPS wurde die Inselzahl ermittelt. Man findet die Zahlenwerte 260(20) für das in a) und 2200(200) für das in b)gezeigt Bild. Sie werden, zusammen mit den Zahlenwerten für die jeweilige Dampfrate und Substrattemperatur, in Gleichung (8.5) eingesetzt. Unter der Annahme, daß die kritische Keimgröße i = 1 beträgt, ergibt sich als Endergebnis:

$$E_d\,[\mathrm{In}] = 0.18(4)\ \mathrm{eV}$$

Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie der Wert $E_d = 0.14$ eV, den Bruker für die Diffusion von Kupferadatomen auf $WSe_2$ angibt /Bru97/. Daß der Wert für die Diffusionsbarriere von Indiumatomen größer ausfällt, könnte an der im Vergleich zum Kupferatom deutlich größeren Masse liegen.

# 9. Literatur


/AloF88/ M. Alonso, E.J. Finn, *Quantenphysik*, Addison-Wesley, (1983)

/Aru92/ A. Aruchamy (Ed.), *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, Kluver Academic Press, Dordrecht (1992)

/BerC74/ R.P. Berman and A.E. Curzon, "The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Indium", Canadian Journal of Physics **52** (1974) 923

/BoiP69/ B.T. Boiko, A.T. Pugachev and V.M. Bratsykhin, "Melting of subcritically thin condensed films of indium", Soviet Physics – Solid State **10** (1969) 2832

/Bru97/ P. Bruker, „Rastertunnelmikroskopie an selbstorganisierten Metall-Nanostrukturen auf Schichtgitterhalbleitern", Diplomarbeit, Universität Konstanz (1997)

/Brü80/ O. Brümmer (Ed.), *Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen-, Ionen- und Röntgenstrahlen*, Vieweg, (1980)

/CheK82/ P. Cheyssac, R. Kofman and R. Garrigos, "Optical Behaviour of Melting for a Thin Metal Film", Solid State Communications **44** (1982) 1583

/CheK88/ P. Cheyssac, R. Kofman and R. Garrigos, "Solid-Liquid Phase Transitions Optically Investigated for Distributions of Metallic Aggregates. Absence of Hysteresis for the Smallest Sizes", Physica Scripta **38** (1988) 164

/ChrH76/ J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner and W. Witthuhn, "Temperature Dependence of the Electric Field Gradient in Noncubic Metals", Z. Physik B **24** (1976) 177

/Coo72/ C.J. Coombes, "The melting of small particles of lead and indium", J. Phys. F **2** (1972) 441

/DavD78/ L. Davis, N. MacDonald, P. Palmberg, G. Riach, R. Weber; *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie (1978)

/Dei84/ M. Deicher; „Mikroskopische Charakterisierung von Defekten in Kupfer, Silber und Gold", Dissertation, Universität Konstanz (1984)

/EmcN89/ R. Emch, J. Nogami, M.M. Dovek, C.A. Lang and C.F. Quate, "Characterization of gold surfaces for use as substrates in scanning tunneling microscopy studies", J. Appl. Phys. **65** (1989) 79

/ErtK85/ G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985)

/FraS65/ H. Frauenfelder, R.M. Steffen, in: *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray-Spectroscopy* (Vol.II), (ed. K. Siegbahn) NHPC, Amsterdam (1965)

/Fre30/ H. Freundlich, *Kapillarchemie (Bd.1)*, Akademische Verlags Gesellschaft, Leipzig (1930)

/HakW87/ H. Haken, H.C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer, Berlin (1987)

/HalC87/ V.M. Hallmark, S. Chiang, J.F. Rabolt, J.D. Swalen and R.J. Wilson, "Observation of Atomic Corrugation on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy", Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2879

/Han59/ K.-J. Hanszen, „Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen", Zeitschrift für Physik **157** (1960) 523

/HanT87/ P.K. Hansma and J. Tersoff, "Scanning tunneling microscopy", J. Appl. Phys. **61** (1987) R1

/HanV93/ Y. Han, E.T. Voiles, L.S. Chumbley and M. Akinc, "Microstructural development in nano-crystalline zinc sulfide powders", Nanophase and Nanocomposite Materials Symposium, Mater. Res. Soc. (1993) 99

/HenG91/ M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, Stuttgart (1991)

/Kit96/ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1996)

/KofC89/ R. Kofman, P. Cheyssac, R. Garrigos, Y. Lereah and G. Deutscher, "Solid-liquid transition of metallic clusters. Occurence of surface melting", Physica A **157** (1989) 631

/KofC94/ R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben-David, J.M. Penisson and A. Bourret, "Surface melting enhanced by curvature effects", Surf. Sci. **303** (1994) 231

/KörK82/ W. Körner, W. Keppner, B. Lehndorff-Junges and G. Schatz, "Sensitive Probing of Surfaces by Electric Quadrupole Interaction Demonstrated for Indium Metal", Phys. Rev. Lett **49** (1982) 1735

/KörK83/ W. Körner, W. Keppner, T. Klas, B. Lehndorff-Junges and G. Schatz, "Temperature dependence of the surface electric field gradient for indium metal", Hyperfine Interactions **15/16** (1983) 993

/Kra91/ G. Krausch, „PAC-Experimente an Halbleiter-Oberflächen und Metall/Halbleiter-Grenzflächen", Dissertation, Universität Konstanz (1991)

/LaiG96/ S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath and L.H. Allen, "Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements", Phys. Rev. Lett **77** (1996) 99

/LanB00/ D.P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*, University Press, Cambridge (2000)

/Mai98/ A. Maier, „Schmelzpunktbestimmung von Indium-Nanostrukturen auf Wolframdiselenid", Diplomarbeit, Universität Konstanz (1998)

/Mug96/ F. Mugele, C. Kloos, P. Leiderer and R. Möller, "A simple, ultrahigh vacuum compatible scanning tunneling microscope for use at variable temperatures", Rev. Sci. Instr. **67** (1996) 2557

/Mug97/ F. Mugele, „Stufenfluktuationen auf Ag(111)“, Dissertation, Universität Konstanz (1997)

/Paw09/ P. Pawlow, „Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers“, Z. Phys. Chem **65** (1909) 545

/PetC97/ K.F. Peters, Y.-W. Chung and J.B. Cohen, “Surface melting on small particles”, Appl. Phys. Lett **71** (1997) 2391

/PetC98/ K.F. Peters, J.B. Cohen and Y.-W. Chung, “Melting of Pb nanocrystals”, Phys. Rev. B **57** (1998) 13430

/PluD87/ B. Pluis, A.W. Denier van der Gon, J.W.M. Frenken and J.F. van der Veen, “Crystal-Face Dependence of Surface Melting”, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2678

/PócB69/ J.F. Pócza, Á. Barna and P.B. Barna, “Formation Processes of Vacuum-Deposited Indium Films and Thermodynamical Properties of Submicroscopic Particles Observed by In Situ Electron Microscopy”, J. Vac. Sci. Technol. **6** (1969) 472

/ReiW48/ H. Reiss and I.B. Wilson, “The effect of surface on melting point”, J. Colloid Sci. **3** (1948) 551

/Ret98/ A. Rettenberger, „Selbstorganisiertes Wachstum metallischer Nanostrukturen auf Schichtgitterhalbleitern“, Dissertation, Universität Konstanz (1998)

/SchK97/ M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff and H. Haberland, “Experimental Determination of the Melting Point and Heat Capacity for a Free Cluster of 139 Sodium Atoms”, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 99

/SchW92/ G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, B.G. Teubner, Stuttgart (1992)

/SeaB83/ M.P. Seah, D. Briggs (Edts.), *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York (1983)

/Ska98/ G. Skandan, “Nanostructured powders: a new class of materials for forming high performance particulate coatings”, Surface-Controlled Nanoscale Materials for High-Added-Value Applications, Materials Research Society, Symposium Proceedings (1998) 351

/Tak54/ M. Takagi, “Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films”, Journal of the Physical Society of Japan. **9** (1954) 359

/TerH85/ J. Tersoff and D.R. Hamann, “Theory of the scanning tunneling microscope”, Phys. Rev. B. **31** (1985) 805

/Tur50/ D. Turnbull, “Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals”, J. Appl. Phys. **21** (1950) 1022

/TurF49/ D. Turnbull and J.C. Fisher, “Rate of Nucleation in Condensed Systems”, J. Chem. Phys. **17** (1949) 71

/VenS84/ J.A. Venables, G.D. Spiller and M. Hanbücken, “Nucleation and growth of thin films”, Reports of Progress in Physics **47** (1984) 399

/Ven87/ J.A. Venables, “Nucleation calculations in a pair-binding model”, Phys. Rev. B **36** (1987) 4153

/Ven94/ J.A. Venables, “Atomic processes in crystal growth”, Surface Science **299-300** (1994) 798

/Voi90/ J. Voigt, „Magnetische Hyperfeinfelder und atomare Dynamik an einkristallinen Nickeloberflächen, Grenzflächen und in ultradünnen Filmen“, Dissertation, Universität Konstanz (1990)

/Wro67/ C.R.M. Wronski, “The size dependence of the melting point of small particles of tin”, Brit. J. Appl. Phys. **18** (1967) 1731

# Danke…

Am Schluß einer Dissertation steht die wichtigste Seite überhaupt (sie wird schließlich als einzige von *allen* gelesen). An dieser exponierten Stelle möchte ich mich daher bei all denen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Schatz danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das in mich gesetzte Vertrauen und die anhaltende Unterstützung, die ich erfahren durfte und immer noch darf.

Den beiden SQUIDley‘s Volker Gimple und Matthias Lämmlin danke ich für das sehr angenehme Arbeitsverhältnis. Den einen hat es beruflich in das Land der Bajuwaren verschlagen, bei dem anderen steht die Auswanderung aus dem Badischen unmittelbar bevor. Da uns jedoch mittlerweile mehr verbindet als der bloße Frust über nicht funktionierende hochtechnische Geräte, werden die hier geknüpften freundschaftlichen Bande sicherlich bestehen bleiben.

Helmut Wider, der letzte der alten PAC-Recken, stand mir im Labor immer mit Rat und Tat zur Seite. Ich wünsche ihm, daß auch er bald die finale Betätigung der P5-Lichtschalter vornehmen kann.

Andreas Maier danke ich für die Unterstützung im Labor und dafür, daß er mit Geschick unser Computernetzwerk am Laufen hält.

Christof Niedermayer, unbestrittener Experte für Spin-Up‘s und Down Jones, hat jede experimentelle Hausse und Baisse mit Interesse verfolgt und durch hilfreiche Insidertips zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Das „Myonchen“ Marianne Pleines, unsere Dauerleihgabe an das PSI, ist wieder in den Schoß der Gruppe zurückgekehrt und trägt hier wesentlich zu einer angenehmen Atmosphäre bei. Gleiches gilt für Virginia Oehmichen und Uwe Mazur, die beide mit ihrer fröhlichen und unkomplizierten Art den Aufenthalt in P1045 sehr angenehm gestalten.

Mit der MBE-Teilgruppe (M. Albrecht, M. Maret, F. Treubel) hat unsere AG kom***patente*** Verstärkung bekommen. Mögen die Ferraris und Porsches, die ihnen der warme Geldregen bescheren wird, viel Freude bereiten.

Manfred Deicher, dem Musterbeispiel eines allzeit hilfsbereiten Kollegen, danke ich für die vielen kleinen Tips und Tricks sowie für die Durchführung der gelegentlich notwendigen Exorzismen der PAC-Elektronik und meines NT-Rechners („NICHT auf Return drücken!! Satan weiche!! 💣☠↗☹ !!“).

Arno Stötzler, der schärfste Literaturkritiker seit M. Reich-Ranicki, hat die vorliegende Arbeit durch systematisches Wegstreichen des Wörtchens „also“ um mindestens 5 Seiten verkürzt. **Also**, Arno: Danke!

Auch die Mitglieder des LS Maret sowie die restlichen „P10-Bewohner“, die hier nicht namentlich genannt wurden, tragen wesentlich dazu bei, unser zehntes Stockwerk im Physikgebäude zu etwas ganz Besonderem zu machen.

Diverse Vertreter der „Schrabbelgruppe“ des LS Leiderer (Johannes Boneberg, Armin Rettenberger und Jörg Zimmermann) haben mit mir so manche Stunde mit gerunzelter Stirn vor dem STM zugebracht. Ohne ihre tatkräftige (und mentale) Unterstützung würde es vermutlich noch heute statt Dreiecken „Pfannkuchen“abbilden.

Das Motto der feinmechanischen Werkstätten („Nichts ist unmöglich!“) hat manche der hier vorgestellten Experimente überhaupt erst ermöglicht. Vielen Dank und ein dickes Lob!

Klaus Hägele und Marius Rimmele, meinen Trainern vom Uni-Karate-Dojo, verdanke ich zahlreiche Trainingseinheiten, die mich jeweils für kurze Zeit sämtliche physikalische Fragestellungen vergessen ließen und so wieder für einen klaren Kopf sorgten.

Meinen Eltern danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung der vergangenen Jahre, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Ich verspreche hiermit auch, mich in Zukunft nicht noch einmal auf eine Liaison mit radioaktiven Isotopen einzulassen.

Last, not least, möchte ich mich bei meiner Verlobten Renate Riek bedanken. Nicht nur im Hinblick auf unsere gelegentlichen Ausflüge in die Alpen hat sie die Höhen und Tiefen meiner Promotion mit durchwandert, und wenn der nächste Berg mal unbezwingbar schien, dann ging es mit vereinten Kräften doch weiter. Schön, sie an meiner Seite zu wissen!