

**Analyse und Entwicklung
kinetischer Modelle
für das Clusterwachstum auf Oberflächen**

Dissertationsschrift

vorgelegt von

Martin Körner

Arbeitsgruppe Statistische Physik

Fachbereich Physik

Universität Osnabrück

Betreuer: Prof. Dr. Philipp Maaß

Osnabrück, 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Oberflächenwachstum	7
3	Ratengleichungen	13
3.1	Selbstkonsistenz-Theorie	17
3.2	Einfangzonen	19
3.3	Level-Set-Methode	22
3.4	Aggregationszahlen	23
3.5	Skalierte Inselverteilung	25
4	Simulation	27
4.1	Diffusion durch Sprungprozesse	27
4.2	Mastergleichung und Markov-Bedingung	29
4.3	MC-Simulationsmethoden	30
5	Veröffentlichungen zu MFRE	33
5.1	Erste Veröffentlichung	36
5.2	Zweite Veröffentlichung	37
6	Veröffentlichung zu C_{60} Wachstum auf $CaF_2(111)$	39
7	Zusammenfassung und Ausblick	45
	Anhang	47
A	Skalierte Inseldichte N	47
B	Skalierte Inselgrößenverteilung n_s	48
C	Selbstkonsistenz-Theorie	50
D	Bedeckung Θ in Abhängigkeit von der Zeit t	54
E	Zufallszahlen	54
F	Metropolis-Algorithmus	56
G	KMC-Algorithmus	58
H	Fehlersuche	59
I	Speichern von Daten	62
J	Grafische Darstellung	64
	Abbildungsverzeichnis	67
	Stichwortverzeichnis	69
	Glossar	71
	Danksagung	73
	Literaturverzeichnis	75

1 Einleitung

Das Wachstum von Schichten auf einem Substrat ist ein wichtiges Teilgebiet der Oberflächenphysik [1, 2, 3]. In dieser Arbeit wird sich mit der Abscheidung im Submonolagen-Bereich befasst, so dass keine ganzen Schichten, sondern nur einzelne Inseln wachsen. Dieses Inselwachstum stellt ein stark getriebenes, dynamisches System dar, das selbstorganisierend und in einigen Fällen auch selbstanordnend die verschiedensten zwei- als auch dreidimensionalen Strukturen generieren kann. Dabei haben allgemeine Größen (z. B. Diffusionsrate D , Bedampfungsrate F und kritische Keimgröße i) und systemspezifische Eigenschaften (z. B. Oberflächenzustände, funktionelle Gruppen) einen Einfluss auf die Dynamik des Systems.

Anwendungsbeispiele für Submonolagen-Wachstum finden sich in der Erforschung von molekularen, elektrischen Bauteilen [4, 5], von stark magnetisch anisotropen Inseln für Festplatten [6, 7], von Quanten-Punkten in der Optoelektronik [8, 9] oder von chemischen Katalysatoren und Sensoren [10, 11].

Hierbei bieten die Inseldichte, die Inselgrößenverteilung und die Inselmorphologie besonders interessante Aspekte, da sie einerseits experimentell leicht zugängliche Größen darstellen und andererseits die Funktionalität der hergestellten Probe oder des Produktes maßgebend beeinflussen.

- Die Inseldichte N wird in dieser Arbeit definiert als die Anzahl an Inseln pro Einheitsfläche.
- Häufig wird eine homogene Inselgröße angestrebt. Die Inselgrößenverteilung (ISD)¹ sollte daher einen scharfen Peak mit steilen Flanken besitzen.
- Bei der Herstellung von zum Beispiel elektrischen Bauelementen oder Quanten-Punkten ist die richtige Form der Inseln entscheidend für deren Funktionsfähigkeit. In diesen Fällen ist es von großem Interesse, die Morphologieentstehung steuern zu können.

Im Abschnitt 3 werden auf Basis von Ratengleichungen (MFRE)² sowohl die Inseldichte N als auch die ISD behandelt. Die MFRE sind geeignet, um Vorhersagen für N zu treffen. Jedoch stellte sich bisher die Frage, ob sie in der Lage sind, auch die richtige ISD zu reproduzieren [3]. Bei den MFRE bilden die Aggregationszahlen σ_s den wichtigsten Satz an Parametern. Es werden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der σ_s vorgestellt. Anschließend wird genauer auf die Möglichkeiten der Skalierung der ISD eingegangen.

Der Abschnitt 4 befasst sich mit den Grundlagen von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen (KMC). Die durch KMC-Simulationen bestimmten σ_s werden im nachfolgenden Abschnitt 5 gezeigt. Mithilfe derer werden die Ratengleichungen integriert und mit der Simulation verglichen. Es werden unter anderem Ergebnisse zur Inseldichte, ISD und Koaleszenz vorgestellt. Erstmals wird gezeigt, dass erstens die MFRE die ISD erfolgreich vorhersagen

¹ "Island Size Distribution"

² "Mean-Field Rate Equations"

können und dass zweitens sowohl die skalierte ISD als auch die skalierten Aggregationszahlen für $D/F \rightarrow \infty$ unabhängig von der Bedeckung Θ werden und dadurch ein Skalenverhalten vorliegt. Zusätzlich wird erklärt, warum fraktale Inseln später als kompakte Inseln koaleszieren.

Im Abschnitt 6 wird die Morphologieentstehung behandelt. Wie im Abschnitt 2 erklärt wird, hängt die Form einer Insel von einer Vielzahl verschiedener Prozesse ab. Die Einflüsse lassen sich dabei hauptsächlich auf das Substrat und gerichtete Verbindungen zwischen Molekülen zurückführen. Neue experimentelle Ergebnisse [12, 13, 14] zeigen Inselnformen, welche jedoch scheinbar durch Entnetzung getrieben werden. Dies wird durch die Theorie bestätigt. Es werden die wichtigen elementaren Prozesse sowie die Dynamik der Morphologieentstehung entschlüsselt. Dadurch wird in dieser Arbeit ein neuer Mechanismus aufgedeckt. Mit Hilfe der Theorie konnten zwei Inselnformen unterschieden werden, welche ebenfalls im Experiment beobachtbar sind.

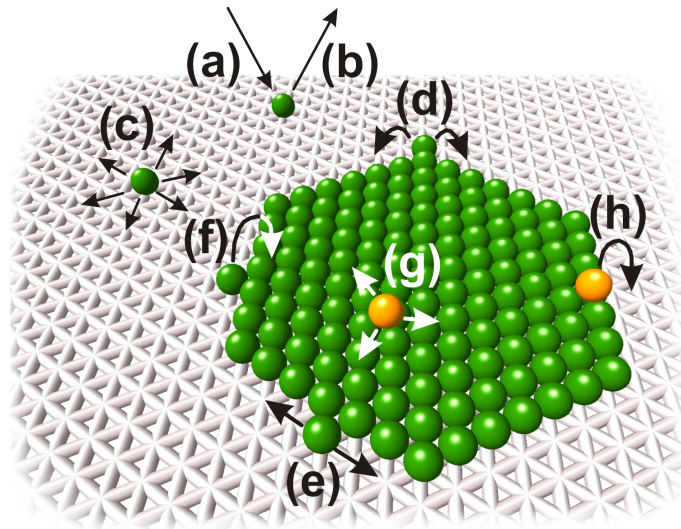


Abbildung 1: Mögliche Elementarprozesse sind: a) Deposition, b) Desorption, c) Diffusion eines freien Teilchens, d) Eckendiffusion, e) Kantendiffusion, f) Aufwärtssprung in die zweite Lage, g) Diffusion in zweiter Lage und h) Abwärtssprung in die erste Lage.

2 Oberflächenwachstum

Das Oberflächenwachstum beginnt mit dem Aufdampfen (Deposition, Abbildung 1 (a)) von Atomen, Molekülen oder Clustern auf einem Substrat. Dies kann z. B. durch Molekularstrahlepitaxie (MBE)³, chemische Gasphasenabscheidung (CVD)⁴ oder gepulste Laserdeposition geschehen. Angekommen auf der Oberfläche vollführen die Adsorbat-Teilchen eine freie Diffusion (Abbildung 1 (c),(g)), bis sie entweder wieder desorbieren (Abbildung 1 (b)), an Fehlstellen in der Oberfläche gefangen werden oder auf andere Teilchen treffen, mit denen sie wechselwirken.

Treffen sich durch Selbstorganisation genügend Teilchen an einem Punkt, so beginnt eine stabile Insel zu wachsen. Die Inseln hängen dabei stark vom Substrat, von der Substrattemperatur und dem Adsorbat ab. Es gibt je nach System eine Vielzahl an möglichen elementaren Prozessen, welche die Inselnform beeinflussen. Teilchen können sich voneinander loslösen oder entlang von Inseln (Abbildung 1 (e)) oder auch um Ecken von Inseln (Abbildung 1 (d)) diffundieren. Sie können Sprünge von höher gelegenen Lagen nach unten (Abbildung 1 (h)) oder auch von tieferen Lagen nach oben (Abbildung 1 (f)) vollführen. Alle genannten Prozesse weisen unterschiedliche Prozessbarrieren sowie Anfangs- und Endzustandsenergien auf. Ist für einen bestimmten

³ "Molecular Beam Epitaxy"

⁴ "Chemical Vapour Deposition"

Prozess die Substrattemperatur kleiner als die “Onset”-Temperatur⁵ [2]

$$T_{\text{Onset}} = E_a \cdot 400 \text{ K/eV}, \quad (E_a \text{ Aktivierungsenergie}), \quad (2.1)$$

so wird dieser Prozess in der vom Experiment relevanten Zeitskala von mehreren Stunden bis Tagen vergleichsweise selten vorkommen. Daher hat er keinen Einfluss auf die Dynamik des Systems und kann vernachlässigt werden. Bei tiefen Temperaturen ist meist nur die Diffusion der frei beweglichen Teilchen möglich. Treffen Teilchen aufeinander, verbleiben sie starr an ihrem Platz. Die daraus entstehenden Inseln besitzen eine fraktale Form. Diese Systeme werden in der Literatur häufig durch ein “Hit and Stick” Modell⁶ dargestellt und als diffusionsbegrenzt aggregierend (DLA)⁷ bezeichnet [15, 16]. Wird die Temperatur erhöht, können Teilchen eventuell noch einen oder zwei Eckdiffusions sprünge vollführen, um ihre eigene Koordinationszahl⁸ beim Anlagern an einer Insel zu erhöhen. Dadurch entstehen ebenfalls fraktale Inseln, welche sich jedoch durch dickere Äste auszeichnen [17, 18]. Weiteres Erhöhen der Temperatur hat zur Folge, dass die Kantendiffusion deutlich zunimmt und somit kompakte Inseln entstehen [19]. Daher kann durch Variieren der Temperatur die Morphologie der Inseln stark verändert werden. Weitere Einflüsse auf die Morphologie haben das Substratgitter, die Depositionsrate sowie die Art der Deposition. Werden Moleküle auf eine Oberfläche gedampft, so können sehr unterschiedliche Morphologien auftreten. Aufgrund verschiedener Einflussfaktoren wie funktioneller Gruppen [20], Wasserstoffbrücken- [21] und π -Bindungen [22], Größe und Form kann es zu unterschiedlichen Vorzugsrichtungen der Bindungen der Moleküle untereinander kommen und die Inseln wachsen nicht nur selbstorganisierend, sondern auch selbstanordnend [23, 24].

Um nun die Frage nach einer stabilen Inselgröße zu klären, betrachtet man makroskopisch die Änderung der freien Enthalpie [25]

$$\Delta G = \frac{\pi \Delta g}{A} r^2 + 2\pi \zeta r, \quad (2.2)$$

die sich aus einem Flächenterm $\approx \pi r^2$ und einem Randterm $\approx 2\pi r$ zusammensetzt. Die Differenz der freien Enthalpie beider Phasen Δg ist negativ. Weiterhin ist A die Teilchenflächendichte und ζ die spezifische, freie Grenzflächenenergie. Thermodynamisch stabil sind jene Inseln, bei denen G beim Einfangen weiterer Teilchen abnimmt. Dies ist für einen Inselradius von $r > r_{\text{krit}}$ mit $r_{\text{krit}} = -A\zeta/\Delta g$ gegeben. Als kritischen Keim werden Inseln mit Radius $r = r_{\text{krit}}$ bezeichnet. Das Inselwachstum ist jedoch weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt, so dass die Größe des kritischen Keims sehr viel kleiner ist und atomare Größenordnungen erreicht [2]. In diesem Fall bietet es sich an, die Teilchenanzahl zu betrachten. Mikroskopisch ist eine Insel

⁵ Einsatz-Temperatur, ab welcher der entsprechende Prozess in experimentellen Zeitskalen relevant wird.

⁶ Treffen und Haften: Teilchen, die sich begegnen, verbleiben unbeweglich an ihrem Ort.

⁷ “Diffusion Limited Aggregation”

⁸ Anzahl benachbarter Teilchen

dann stabil, wenn die Anlagerungsrate größer als die Dissoziationsrate ist. Die Anlagerungsrate⁹

$$\gamma_{\text{agg}} \approx Dn_1 = DFt \quad (2.3)$$

wird durch die Diffusionsrate D sowie die Bedampfungsrate F beeinflusst. Die Monomerdichte n_1 kann für sehr kleine Bedeckungen, wenn kaum Inseln entstanden sind, durch $n_1 = Ft$ ausgedrückt werden. Die Dissoziationsrate¹⁰

$$\gamma_{\text{diss}} \approx e^{-\eta E_b/k_B T} \quad (2.4)$$

hängt von der Temperatur T , der Bindungsenergie der Teilchen E_b sowie der Anzahl der Nachbarn η ab [26]. Dabei bezieht sich η auf das Teilchen mit den wenigsten Nachbarn, da dieses am schwächsten gebunden ist (siehe Abbildung 2 und 3). Gleichung (2.4) setzt voraus, dass die Gesamtbindungsenergie eines Keimes als Summe aller Paarbindungsterme der einzelnen Monomerpaaire ausgedrückt werden kann ("bond-counting"). Um die Dissoziationsrate genauer zu erfassen, müsste man Ketten von Folgedissoziationen betrachten und über die Verbundwahrscheinlichkeit eine effektive Rate bestimmen. Auf diese Detailtiefe wird aber an dieser Stelle verzichtet. Da γ_{diss} mit zunehmender Inselgröße s fällt, kann aus dem Gleichgewicht $\gamma_{\text{agg}} = \gamma_{\text{diss}}$ die kritische Keimgröße i bestimmt werden. Inseln mit mehr als i Monomeren besitzen demnach eine größere Anlagerungsrate als Dissoziationsrate und sind daher während der Bedampfung stabil.

Neben der Morphologie und der kritischen Keimgröße i sind auch die Inseldichte und die Inselgrößenverteilung von elementarer Bedeutung. Wichtige Einflussfaktoren sind D , F , i und die Inselmorphologie. Unter Vernachlässigung von Korrelationen ist die Nukleationsrate stabiler Inseln proportional zu Dn_1^{i+1} (siehe Abschnitt 3). Haben sich erst einmal flächendeckend Inseln gebildet, so lagern sich zukünftig deponierte Teilchen an diesen Inseln an, so dass die Monomerdichte n_1 wieder sinkt und nur noch wenige Inseln neu entstehen. Wie viele Inseln sich anfänglich bilden, hängt von den unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen die Diffusion und die Bedampfung stattfinden, ab. Ist die Diffusionsrate groß in Relation zur Bedampfungsrate, so treffen bereits bei sehr kleinen Bedeckungen Monomere aufeinander und es entstehen nur wenige Inseln. Ist jedoch die Bedampfungsrate vergleichsweise groß, so steigt die Monomerdichte stark an, bevor die Monomere anfangen miteinander wechselzuwirken. Dadurch entstehen viele Inseln. Dieser antiproportionale Zusammenhang zeigt sich auch in Skalenansätzen im Abschnitt 3. Ein großes D/F -Verhältnis führt demnach zu wenigen großen Inseln und ein kleines zu vielen kleinen.

Nach dieser anfänglichen Phase, in der sich die meisten Inseln gebildet haben, führt weitere Deposition von Adsorbaten unweigerlich zum Wachstum ganzer Schichten. Dies kann, wie in Abbildung 4 gezeigt, auf unterschiedliche Arten erfolgen [27]. Einfluss auf die Wachstumsmodi haben die Oberflächenenergie des Substrats α_S , die des Adsorbates α_A und die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Adsorbat $\alpha_{A,S}$ [28]. Im Fall $\alpha_A + \alpha_{A,S} > \alpha_S$ wird

⁹ Anlagerungswahrscheinlichkeit eines neuen Teilchens pro Zeit

¹⁰ Ablösewahrscheinlichkeit eines Teilchens pro Zeit

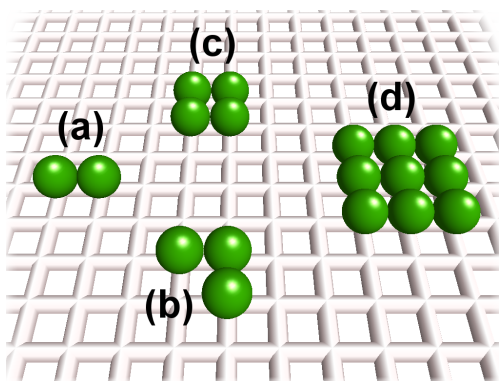


Abbildung 2: Es sind Inselkeime verschiedener Größe auf einem Quadratgitter dargestellt. a) Ein stabiles Dimer entspricht $i = 1$. b) Ein Trimer ist nicht stabiler als ein Dimer, da zwei Teilchen einfach gebunden sind. c) Bei vier Teilchen ist jedes zweifach gebunden ($i = 3$). d) Bei größeren Keimen sind die Ecken immer nur zweifach gebunden.

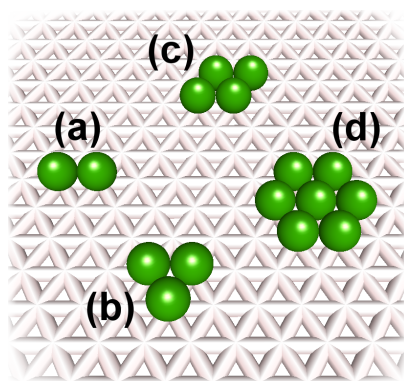


Abbildung 3: Es sind Inselkeime verschiedener Größe auf einem Dreiecksgitter dargestellt. a) Ein stabiles Dimer entspricht $i = 1$. b) Bei einem Trimer ist jedes Teilchen zweifach gebunden ($i = 2$). c) Bei vier Teilchen sind zwei je zweifach gebunden. d) Bei sieben Teilchen besitzt jedes mindestens drei Nachbarn ($i = 6$).

sowohl die Oberfläche des Adsorbates als auch die Grenzfläche zwischen Adsorbat und Substrat minimiert. Dies geschieht durch Entnetzung der ersten Lage und es resultiert ein dreidimensionales Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum). Im Fall $\alpha_A + \alpha_{A,S} < \alpha_S$ benetzen die Lagen das Substrat und es wachsen vollständige Lagen nacheinander (Frank-van-der-Merve-Wachstum). Besitzen Substrat und Adsorbat unterschiedliche Gitterkonstanten, so steigt die Gitterspannung im Adsorbat mit zunehmender Anzahl an gewachsenen Schichten. Um die Spannungsenergie zu reduzieren, kann es zu Umordnungen im Adsorbat kommen, indem sich dreidimensionale Inseln bilden und dafür die gewachsenen Schichten abnehmen. Dies wird Stranski-Krastanov-Wachstum genannt.

Bei der Bedampfung von Oberflächen handelt es sich jedoch um einen stark getriebenen Prozess, so dass der eben vorgestellte thermodynamische Standpunkt zur Unterscheidung von Lagenwachstum und dreidimensionalem Inselwachstum ungeeignet ist. Es ist besser, wenn die Zweitlagen-Nukleationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des Erstlagen-Inselradius R betrachtet wird [29, 30]. Dazu berechnet man die Nukleationsrate $\Omega(R)$ einer Insel in zweiter Lage anhand

$$\Omega(R) = c \frac{D}{a^2} \int_0^R \frac{2\pi r}{a^2} (\hat{n}(r) a^2)^{i+1} dr, \quad (2.5)$$

welche von der Zweitlagen-Monomerdichte $\hat{n}(r)$ abhängt. In Gleichung (2.5) ist a die Einheitsgitterlänge und c eine Konstante. Sowohl die Erstlagen- als auch die Zweitlagen-Insel werden als radial-symmetrisch angenommen. Der

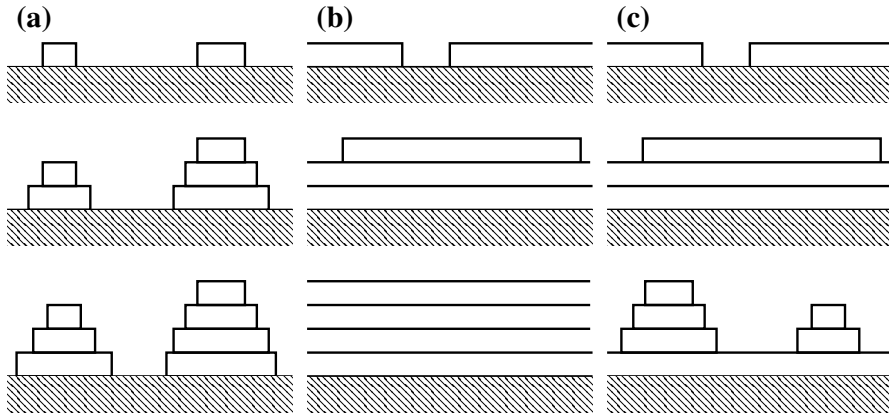


Abbildung 4: Es sind die Wachstumsmodi (a) Volmer Weber (“island growth”), (b) Frank van der Merwe (“layer by layer growth”) und (c) Stranski Krastanov (“layer and island growth”) dargestellt.

Radius der Erstlagen-Insel $R(t)$ wächst während der Bedampfung und ist eine Funktion der Zeit t . Für die Wahrscheinlichkeit $f(t)$, dass sich bis zum Zeitpunkt t eine Zweitlagen-Insel gebildet hat, gilt die Differentialgleichung $df(t) = (1 - f(t))\Omega(R)dt$. Ihre Lösung lautet

$$f(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \Omega(R(t')) dt'\right). \quad (2.6)$$

Durch $1/2 \equiv f(t_k)$ kann ein kritischer Inselradius $R_k = R(t_k)$ bestimmt werden. Ist R_k kleiner als der halbe, mittlere Abstand zwischen Inseln der ersten Lage, so werden bereits vor der Koaleszenz Zweitlagen-Inseln entstehen und es folgt ein dreidimensionales Inselwachstum. Andernfalls perkoliert die erste Lage, bevor sich Inseln in der zweiten Lage bilden können, und es folgt Lagenwachstum. Das Dichteprofil $\hat{n}(r)$ hängt vom Verhältnis $\Gamma = D/F$ und den Sprungwahrscheinlichkeiten von der ersten Lage in die zweite und umgekehrt von der zweiten in die erste Lage ab. Im Phasenraum, welcher von den eben genannten Parametern aufgespannt wird, ergeben sich Übergänge zwischen den beiden Wachstumsmodi. Bei kritischen Keimgrößen von $i \leq 2$ müssen Fluktuationseffekte berücksichtigt werden und der eben vorgestellte Ansatz versagt [30, 31].

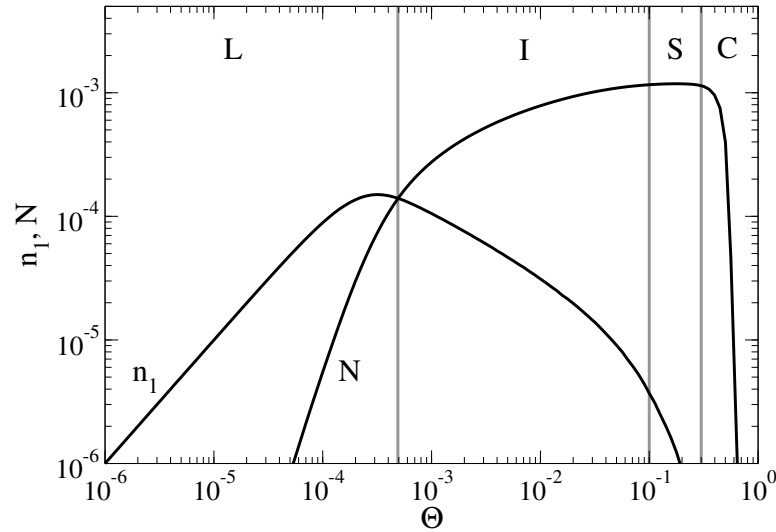


Abbildung 5: Monomer- n_1 und Inseldichte N in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ . Der Wachstumsprozess ist unterteilt in vier Gebiete. Der Bereich L bezeichnet das Regime mit niedriger Bedeckung (low coverage), I das Nukleationsregime (initial regime), S das Sättigungsregime und C das Koaleszenzregime. Die Ergebnisse resultieren aus 100 KMC-Simulationen für $D/F = \Gamma = 10^7$ auf einem quadratischem 8192×8192 Gitter und fraktaler Morphologie.

3 Ratengleichungen

Das Oberflächenwachstum beginnt normalerweise mit der Selbstorganisation von zweidimensionalen Inseln. Die zeitliche Entwicklung der Nukleation neuer Inseln sowie die daraus entstehenden Inseln unterschiedlicher Größe wird durch die Deposition von Monomeren, deren anschließender Diffusion, bis hin zur Aggregation an Inseln sowie deren eventuelles Ablösen von Inseln beeinflusst. Beim lagenweisen Wachstum kann der Aufdampfprozess in vier verschiedene Regimes unterteilt werden [32, 33]. Dies ist in Abbildung 5 dargestellt. In der ersten Phase steigt die Monomerdichte n_1 mit der Aufdampfrate F an ($n_1 \approx Ft$). Am Ende dieser Phase entstehen erste Inseln. Fällt n_1 unter die Inseldichte N , so spricht man vom Nukleationsregime. Durch die steigende Inseldichte N lagern sich Monomere hauptsächlich an Inseln an, wodurch die Bildungsrate neuer Inseln fällt. Im Sättigungsregime ist die Inseldichte annähernd konstant. Ab Bedeckungen von 20 % – 40 % beginnt die Koaleszenz von Inseln [34, 35]. In der Koaleszenzphase sinkt die Inseldichte durch das Zusammenwachsen von Inseln wieder, bis schließlich das System perkoliert. Bei weiterer Bedampfung schließt sich die Lage und die Wachstumsphasen wiederholen sich in der nächsten Ebene.

Der dynamische Prozess der ersten drei Regimes kann durch “Mean-Field”-Ratengleichungen (MFRE) beschrieben werden [36]. In dieser Arbeit wird sich auf eine Adsorbatspezies beschränkt. Für binäre Systeme sei an dieser Stelle auf Arbeiten von Einax et al. [37] und Dieterich et al. [38, 39] verwiesen. Eine

detailliertere Abhandlung über binäre Systeme kann in der Bachelorarbeit von Herrn Richter [40] nachgeschlagen werden. Für den Einkomponenten-Fall ergeben sich die Ratengleichungen zu

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= F(1 - \Theta) && \text{Gewinn durch Bedampfung} \\
 &- 2D\sigma_1 n_1^2 - Dn_1 \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s n_s && \text{Verluste durch Nukleation/Anlagerung} \\
 &- 2F\kappa_1 n_1 - \sum_{s=2}^{\infty} F\kappa_s n_s && \text{Verluste durch direktes Einfangen} \\
 &+ 2n_2 k_2 + \sum_{s=3}^{\infty} n_s k_s && \text{Gewinne durch Zerfall von Inseln}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_s}{dt} &= D\sigma_{s-1} n_1 n_{s-1} - D\sigma_s n_1 n_s && \text{Gewinn/Verlust durch Anlagerung} \\
 &+ F\kappa_{s-1} n_{s-1} - F\kappa_s n_s && \text{Gewinn/Verlust durch direktes Einfangen} \\
 &+ n_{s+1} k_{s+1} - n_s k_s && \text{Gewinn/Verlust durch Zerfall} \\
 &(\text{für } s = 2, 3, \dots).
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Diese Ratengleichungen beschreiben die Monomerdichte n_1 sowie die Dichte n_s der Inseln mit der Größe s durch lineare, gekoppelte Differentialgleichungen. Die Anlagerung von Monomeren an Inseln wird durch Aggregationszahlen σ_s berücksichtigt. Diese werden in der Literatur als “capture numbers” bezeichnet und besitzen keine Einheit. Monomere können direkt an den Rand einer Insel deponiert werden, wodurch sich diese sofort an die Insel anlagern. Dieser Effekt ist proportional zur direkten Einfangflächen κ_s , auf die im Abschnitt 5 genauer eingegangen wird. Das Ablösen von Monomeren von Inseln wird durch Ablöseraten k_s erfasst. Die Vorfaktoren $\sigma_s(\Theta, D/F)$, $\kappa_s(\Theta, D/F)$ und $k_s(\Theta, D/F)$ sind neben der Inselgröße s , der Bedeckung Θ , der Diffusionsrate D und der Depositionsrate F auch von der Inselmorphologie abhängig.

Der zeitliche Verlauf von n_s kann mithilfe mehrerer Gewinn- und Verlustterme beschrieben werden. Der Zuwachs von n_s erfolgt durch Anlagerung eines Monomers mit der Rate $Dn_1 n_{s-1} \sigma_{s-1}$ bzw. durch direktes Einfangen eines deponierten Monomers mit der Rate $F\kappa_{s-1} n_{s-1}$ an eine Insel der Größe $s - 1$. Ebenso wächst n_s , wenn sich ein Monomer von einer Insel der Größe $s + 1$ mit $n_{s+1} k_{s+1}$ ablöst. Die drei Verlustterme sind durch das Weiterwachsen einer Insel der Größe s durch Aggregation oder direktes Einfangen mit den Raten $Dn_1 n_s \sigma_s$ und $F\kappa_s n_s$ sowie das Ablösen eines Monomers mit $n_s k_s$ gegeben. Die Monomerdichte n_1 muss separat betrachtet werden, denn ihre Gewinnterme sind die Dissoziation von Inseln und das Aufdampfen neuer Atome auf die freie Fläche $(1 - \Theta)$. Sie verringert sich durch Anlagerungen an Inseln. Der Aufdampfstrom $F(1 - \Theta)$ wird durch das direkte Einfangen von Monomeren $(F\kappa_1 n_1 + \sum_s F\kappa_s n_s)$ verringert. Dies wird im Abschnitt 5 genauer behandelt.

Die Ratengleichungen gelten für kleine Bedeckungen vor dem Koaleszenzregime. Oft wird daher der Einfluss des direkten Einfangs von aufgedampften Monomeren vernachlässigt¹¹ ($\kappa_s = 0$). Weiterhin wird der kritische Keim i eingeführt, wobei Inseln mit $s > i$ als stabil betrachtet werden ($k_{s>i} = 0$). Am Ende des Nukleations- und während des Sättigungsregimes kann ein stationäres Gleichgewicht

$$D\sigma_{s-1}n_1n_{s-1} = k_s n_s \quad (3.3)$$

zwischen den nicht stabilen Inseln angenommen werden. Durch iteratives Einsetzen folgt eine allgemeinere Form der Walton-Relation [26]

$$n_s = n_1 \prod_{j=2}^s D n_1 \frac{\sigma_{j-1}}{k_j} = D^{s-1} n_1^s \prod_{j=2}^s \frac{\sigma_{j-1}}{k_j} . \quad (3.4)$$

Mithilfe der Selbstkonsistenz-Theorie¹² kann für die Zerfallszahlen für ein System, das Aggregation und Dissoziation beinhaltet, folgender Ausdruck

$$k_s = \frac{\omega_s \sigma_{s-1}}{m_{s-1}} \quad (3.5)$$

erhalten werden [41]. Die Ablöserate eines einzelnen Monomers ω_s kann mit

$$\omega_s = D e^{-(E_s - E_{s-1})/k_B T} \quad (3.6)$$

angegeben werden. Dabei ist E_s die Bindungsenergie einer Insel der Größe s . Hat sich ein Monomer mit der Rate ω_s durch einen Sprung losgelöst, kann es durch Rücksprünge zur Insel hin wieder eingefangen werden. Dieser Effekt wird durch den Parameter m_s berücksichtigt. Er entspricht der Anzahl an Verbindungen von übernächsten Nachbarn zu nächsten Nachbarn am Rand der Insel. Er ist für jedes System verschieden und kann als Fitparameter verwendet oder mit Summen über jede mögliche Inselkonfiguration bestimmt werden [42].

Setzt man in Gleichung (3.4) die Gleichungen (3.5) und (3.6) ein, ergibt sich mit der Definition $E_1 = 0$

$$n_s = n_1^s e^{E_s/k_B T} \prod_{j=1}^{s-1} m_s = n_1^s M_s e^{E_s/k_B T} . \quad (3.7)$$

Walton leitet diese Gleichung über die kanonische Zustandssumme her und erhält den Ausdruck [26]

$$n_s = n_1^s e^{E_s/k_B T} , \quad (3.8)$$

welcher in der Literatur als Walton-Relation bezeichnet wird.

Die Dichte aller stabilen Inseln $N = \sum_{s>i} n_s$ hängt nur vom Term $n_1 n_i \sigma_i$ ab. Die Inseldichten $n_{s \leq i}$ können durch die Walton-Relation mit Hilfe von n_1

¹¹ Im Abschnitt 5 wird gezeigt, dass die direkten Einfangflächen κ_s wichtig sind, um die Inselgrößenverteilung exakt zu reproduzieren.

¹² Siehe Abschnitt 3.1.

berechnet werden. Somit lässt sich die Anzahl der Ratengleichungen auf zwei reduzieren

$$\frac{dn_1}{dt} = F(1 - \Theta) - D(1 + \delta_{i,1})\sigma_i n_1 n_i - D\bar{\sigma} n_1 N \quad (3.9)$$

$$\frac{dN}{dt} = D\sigma_i n_1 n_i . \quad (3.10)$$

Es wird dabei die mittlere Aggregationszahl $\bar{\sigma} = 1/N \sum_{s>i} n_s \sigma_s$ verwendet.

Durch Skalierung der Zeit mit $1/F$ können die Gleichungen (3.9) und (3.10) in Abhängigkeit der Menge an deponierten Monomeren $\tilde{\Theta} = Ft$ dargestellt werden. Die Bedeckung $\Theta = \sum_s s n_s$ entspricht der mit erster Lage bedeckten Oberfläche. Im Folgenden wird das Verhältnis $\Gamma = D/Fa^4$ verwendet, welches in Experimenten typischerweise im Bereich von $10^5 \dots 10^{12}$ liegt. Dabei entspricht a der Einheitslänge des Gitters und wird in dieser Arbeit Eins gesetzt.

Die quasi-stationäre Bedingung

$$F = D\bar{\sigma} n_1 N \quad (3.11)$$

ergibt sich aus Gleichung (3.9) und gilt am Ende des Nukleations- und während des Sättigungsregimes. Alle bedampften Monomere lagern sich an Inseln an. Die Terme dn_1/dt und $2D\sigma_1 n_1^2$ sind näherungsweise Null. Dadurch kann Gleichung (3.9) umgestellt und in Gleichung (3.10) eingesetzt werden. Durch Integration folgt für Punktinseln [43]

$$n_1(\tilde{\Theta}) \approx \frac{1}{\bar{\sigma}\Gamma N(\tilde{\Theta})} \quad (3.12)$$

$$N(\tilde{\Theta}) \approx \left((i+2) \frac{\sigma_i M_i}{\bar{\sigma}^{i+1}} \tilde{\Theta} \right)^{1/i+2} \Gamma^{-i/i+2} e^{E_i/(i+2)k_B T} . \quad (3.13)$$

Im Anhang A werden die quasi-stationäre Bedingung und das Skalenverhalten genauer hergeleitet.

Die Gleichung (3.13) wird häufig verwendet, um die Größe des kritischen Keimes i aus dem Experiment anhand

$$\frac{\partial \ln(N)}{\partial \ln(F)} = \frac{i}{i+2} \quad (3.14)$$

bei konstanter Temperatur T zu bestimmen [44, 45, 46, 47, 48]. Darauf aufbauend kann die Diffusionsbarriere E_D durch

$$E_D = k_B \frac{1+2}{i} \frac{\partial \ln(N)}{\partial 1/T} - \frac{E_i}{i} \quad (3.15)$$

und die Versuchsfrequenz ν durch den Grenzwert $T \rightarrow \infty$

$$\nu = 4F \frac{1}{a^2} \left(\frac{\left((i+2) \frac{\sigma_i}{\bar{\sigma}^{i+1}} M_i \Theta \right)^{1/i+2}}{N_{(1/T) \rightarrow 0}} \right)^{(i+2)/i} \quad (3.16)$$

berechnet werden. Die Skalentheorie wurde im Artikel von Einax et al. [49] für binäre Systeme erweitert.

Wenn neben der Inseldichte N die gesamte Inselgrößenverteilung (ISD) gesucht wird, ist eine Reduzierung der Ratengleichungen auf zwei Gleichungen nicht möglich. Um den gesamten Satz an Ratengleichungen integrieren zu können, müssen die Aggregationszahlen σ_s , die direkten Einfangflächen κ_s und die Ablöseraten k_s bekannt sein.

In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung von σ_s vorgestellt. Zuerst wird auf eine selbstkonsistente Theorie eingegangen, danach auf drei Möglichkeiten, die σ_s aus Simulationen zu bestimmen. Im letzten Unterkapitel wird auf skalierte Inselverteilungsfunktionen Bezug genommen.

3.1 Selbstkonsistenz-Theorie

Um die MFRE (Gleichung (3.1) und (3.2)) vollständig zu lösen, müssen die Aggregationszahlen $\sigma_s(\Theta)$ bekannt sein. Sie können aus dem gerichteten Strom von Monomeren zu einer Insel hin bestimmt werden. Dieser entspricht dem Diffusionsgradienten der Monomerdichte $\tilde{n}_1(r)$, welche der Anzahl an Monomeren pro Einheitsfläche a^2 entspricht. Dafür muss die Monomer-Diffusionsgleichung im Umfeld einer Insel der Größe s [36]

$$\frac{\partial \tilde{n}_1(r)}{\partial t} = D\Delta \tilde{n}_1(r) + F(1 - \Theta) - \frac{D}{\xi^2} \tilde{n}_1(r) \quad (3.17)$$

gelöst werden. Für $r \rightarrow \infty$ soll $\tilde{n}_1(r)$ dem globalen Wert der Monomerdichte n_1 aus den MFRE entsprechen. Durch Vergleichen von Gleichung (3.1) und (3.17) folgt für die freie Diffusionslänge ξ

$$1/\xi^2 = 2\sigma_1 n_1 + \sum_{s>2} \sigma_s n_s . \quad (3.18)$$

Wie im Anhang C genauer erklärt wird, erhält man für σ_s in Abhängigkeit von Θ [41, 50]

$$\sigma_s = 2\pi \frac{R_s}{\xi} \frac{K_1(R_s/\xi)}{K_0(R_s/\xi)} . \quad (3.19)$$

Hier stellt $K_j(x)$ die modifizierte Besselfunktion der j -ten Ordnung dar [51]. Der effektive Radius R_s hängt von der Größe und der Form der Inseln ab. Für Punktinseln folgt $R_s = 1$. Für fraktale Inseln gilt $R_s = s^{1/1.72}$ und für kompakte $R_s = 0,95s^{1/2}$. Diese s -Abhängigkeiten wurden aus dem Flächenträgheitsradius und die Vorfaktoren durch Optimierung der Ergebnisse hinsichtlich der KMC-Simulation erhalten [50]. Die σ_s können nun gemeinsam mit ξ selbstkonsistent durch Gleichung (3.18) und (3.19) bei gegebenen Dichten $n_{s \geq 1}$ bestimmt werden.

Während die globale Monomerdichte n_1 auf die gesamte Fläche normiert ist, sollte man jedoch die lokale Monomerdichte $\tilde{n}_1(r)$ auf die freie Fläche $(1 - \Theta)$ normieren [43]. Dadurch ändert sich der Term für σ_s zu [52] (siehe Anhang C)

$$\sigma_s = 2\pi \frac{R_s}{\xi(1 - \Theta)} \frac{K_1(R_s/\xi)}{K_0(R_s/\xi)} . \quad (3.20)$$

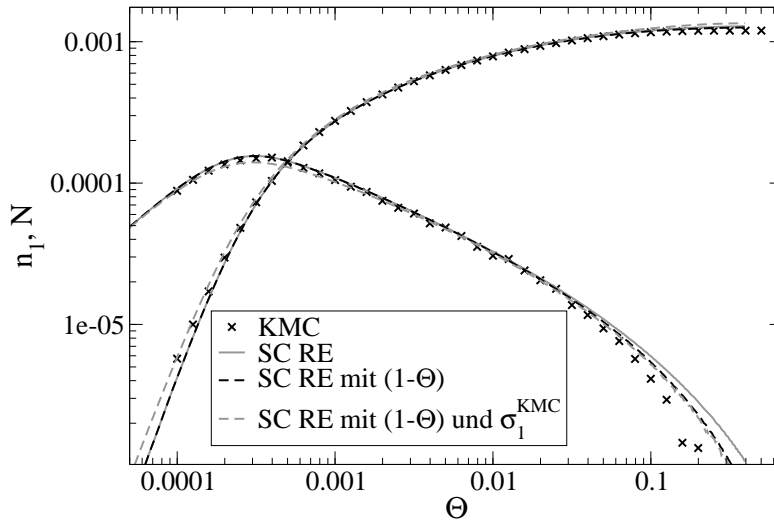


Abbildung 6: Monomerdichte n_1 und die Inseldichte N für $\Gamma = 10^7$ und fraktaler Morphologie (“Hit and Stick”, $R_s = s^{1/1,72}$).

Die freie Diffusionslänge ξ wird durch die Normierung von $\tilde{n}_1(r)$ auf die freie Fläche nicht beeinflusst. Abbildung 6 zeigt n_1 und N in Abhängigkeit von Θ , welche aus der normierten und aus der unnormierten Selbstkonsistenz-Theorie (SC-Theorie¹³) berechnet wurden im Vergleich zu den Ergebnissen aus KMC-Simulationen. Es ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung. Die Normierung mit $(1 - \Theta)$ führt zu einer etwas besseren Reproduzierung der Monomerdichte n_1 aus der KMC-Simulation für größere Bedeckungen Θ . Die Inselgrößenverteilungsfunktion (ISD) ist in der Abbildung 7 dargestellt. Zwischen den Kurven der SC-Theorie bestehen kaum Unterschiede. Sie versagen im Vergleich zur KMC.

Bales und Chrzan [50] weisen auf die Probleme der selbstkonsistenten Lösung für die Berechnung von σ_s für kleinere Inseln und im Speziellen für σ_1 hin. Dies liegt einerseits daran, dass sich um gerade nukleierte Keime noch kein stationäres Dichteprofil ausgebildet hat, und andererseits daran, dass der Rand kleinerer Inseln nicht als Kreisring annäherbar ist. Des Weiteren gibt es unter kleineren Inseln starke Korrelationen¹⁴, welche ebenfalls durch die SC-Theorie nicht erfasst werden.

Im Abschnitt 3.4 wird eine Möglichkeit gezeigt, die σ_s^{KMC} aus der KMC-Simulation zu bestimmen. Mit Hilfe der so bestimmten σ_s^{KMC} besitzen die MFRE eine sehr gute Übereinstimmung mit der KMC (siehe Abschnitt 5). Diese gemessenen Aggregationszahlen σ_s^{KMC} werden im Folgenden für kleine $s \leq s'$ in die SC-Theorie eingesetzt. Dabei entspricht s' einem Abschneideparameter, so dass für Inseln der Größe $s > s'$ die Aggregationszahlen selbstkonsistent durch die Gleichung (3.18) und (3.19) gelöst werden. Die σ_s , mit

¹³ “self consistent theory” (SC-theory“)

¹⁴ Dies ist z. B. am nicht linearen Verhalten der Einfangzonen bezüglich der Inselgröße s zu erkennen (siehe Abschnitt 3.2).

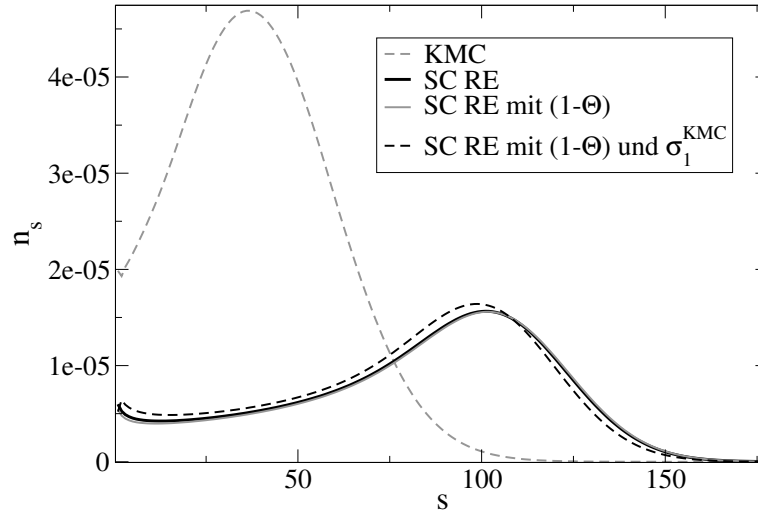


Abbildung 7: ISD n_s bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,1$ für $\Gamma = 10^7$ und fraktaler Morphologie (“Hit and Stick”, $R_s = s^{1/1,72}$). Alle selbstkonsistenten Lösungen stimmen nicht mit der KMC überein. Die Normierung auf $(1 - \Theta)$ hat kaum Auswirkung.

denen die MFRE gelöst werden, sehen wie folgt aus

$$\sigma_s = \begin{cases} \sigma_s^{\text{KMC}}, & s \leq s' \\ \sigma_s^{\text{SC}}, & s > s' \text{ (SC-Theorie)} \end{cases} . \quad (3.21)$$

In Abbildung 6 und Abbildung 7 sind die Lösung für den Fall $s' = 1$ dargestellt. Zwar wird die Monomerdichte n_1 besser erfasst, aber die ISD stimmt nicht mit der ISD der KMC überein. Nicht gezeigt sind die Lösungen für $s' = 2, \dots, 5$, welche dem Fall $s' = 1$ ähneln.

Es bleibt zu prüfen, ob ein kritischer Wert s_{krit} existiert, so dass Lösungen für $s' \geq s_{\text{krit}}$ eine gute Übereinstimmung der ISD von KMC und SC-Theorie erreichen. Jedoch versagen bei Bedeckungen von $\Theta \geq 0,1$ die selbstkonsistenten σ_s gerade für große s , obwohl bei großen Bedeckungen der Einfluss von Nukleationen und kleinen Inseln gering ist. Dies wird im Abschnitt 5.2 gezeigt. Daher wird $s' \geq s_{\text{krit}} > \bar{s}$ sein. Für $s > \bar{s}$ sind die σ_s in s linear und es ist unnötig, das Diffusionsfeld um die Inseln herum analytisch zu berechnen, um dann selbstkonsistent den linearen Anstieg der Aggregationszahlen zu bestimmen.

Die SC-Theorie kann erweitert werden, indem die direkten Einfangflächen $\kappa_s \neq 0$ berücksichtigt werden [50]. Eine kritische Keimgröße größer als Eins wurde von Bales und Zangwill [41] und von Popescu et al. [42] betrachtet.

3.2 Einfangzonen

Eine bessere Übereinstimmung zwischen KMC-Simulation und MFRE kann erreicht werden, wenn man die σ_s nicht selbstkonsistent, sondern mit Hilfe von Einfangzonen [53] von Inseln bestimmt. Die Größe dieser Einfanggebiete

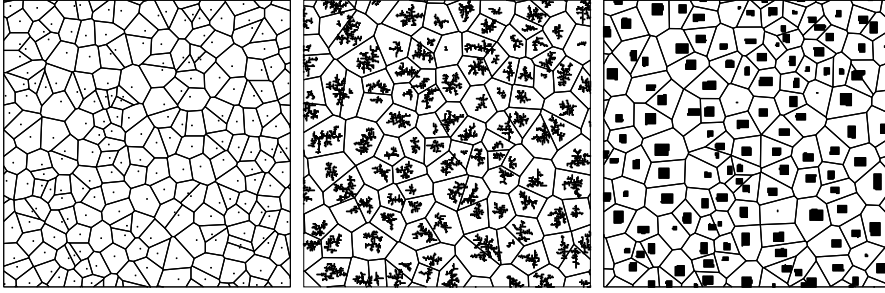


Abbildung 8: Voronoi-Konstruktion auf einer Oberflächen (300×300 Ausschnitt eines 8192×8192 Gitters) mit einer Bedeckung von $\Theta = 0,1$ für $\Gamma = 10^7$ und “Hit and Stick” Algorithmus. Von links nach rechts ist die Konstruktion für punktförmige, fraktale und kompakte Inseln gezeigt.

wird durch die Distanz zu den Nachbarinseln bestimmt und lässt sich durch die Voronoi-Konstruktion¹⁵ [52, 55, 56] ermitteln. In der Literatur finden sich aber auch andere Möglichkeiten [57, 58], Einfangzonen zu konstruieren und Korobov [59] geht in seinem Artikel näher auf die unterschiedlichen Konstruktionsmöglichkeiten ein.

Atome, die in diese Einfangzone deponiert werden, diffundieren frei, lagern sich allerdings im Mittel an die zur Einfangzone zugehörige Insel an. Der Zuwachs von Atomen an dieser Insel ist somit proportional zur Fläche der Zone und zur Aufdampfprate. Der Zusammenhang zu den Aggregationszahlen ergibt sich aus [60]

$$\sigma_s = \frac{F}{Dn_1} A_s, \quad (3.22)$$

wobei die mittlere Einfangzone A_s den Mittelwert aller Einfangzonen von Inseln der Größe s darstellt. Bei ausgedehnten (kompakten) Inseln muss von A_s noch die Fläche der Inseln selbst abgezogen werden, da effektiv nur auf die freie Einfangzone $A_s^f = A_s - s$ Atome aufgedampft werden [61].

Abbildung 8 zeigt die Voronoi-Konstruktion für fraktale, kompakte sowie Punktinseln und Abbildung 9 die Einfangfläche A_s in Abhängigkeit von der Inselgröße s . Die Einfangzonen aller drei Inselformen besitzen eine lineare Abhängigkeit für größere s und ein nichtlineares Verhalten für kleine s .

Der lineare Anstieg liegt darin begründet, dass Inseln mit doppelt so großer Einfangzone in gleicher Zeit doppelt so viele Atome einfangen¹⁶ und dadurch doppelt so schnell wachsen. Dieses Argument ist aber nur gültig, sofern die Distanz benachbarter Inseln weder zu groß noch zu klein ist, also weder für kleine noch für große A_s .

Sind die Abstände zwischen den Inseln klein, so nehmen die Korrelationen zwischen den Inseln zu. Fluktuationen in den Inselgrößen bei gleichgroßer Einfangzone wirken sich bei kleinen s sehr stark aus, so dass für kleine s eine

¹⁵ Ein Algorithmus zum Konstruieren von Voronoi-Zellen kann im Buch von Klein [54] nachgelesen werden.

¹⁶ Dies gilt unter der Annahme, dass die Atome gleichverteilt auf die Oberfläche deponiert werden.

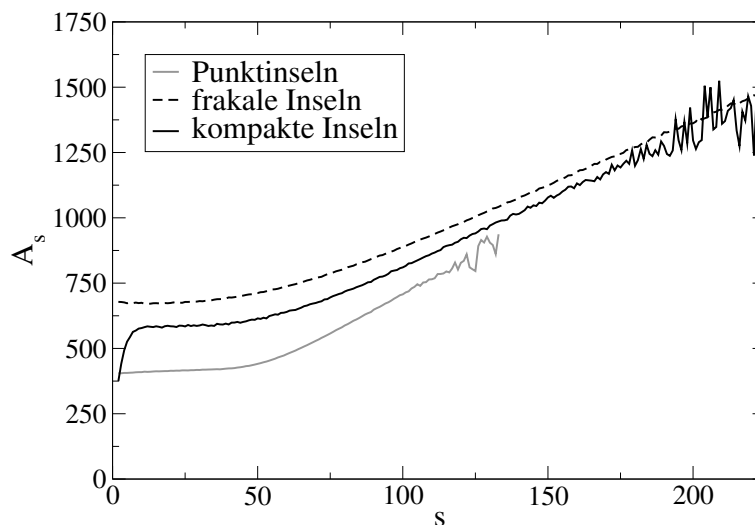


Abbildung 9: Mittlere Einfangzone A_s in Abhängigkeit von s bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,1$ für $\Gamma = 10^7$ und “Hit and Stick” Algorithmus für punktförmige, fraktale und kompakte Inseln. Die Kurven sind Resultate von je 100 KMC-Simulationen mit einer Gittergröße von 8192×8192 .

nichtlineare Abhängigkeit der A_s von s besteht. Dies ist im Punktinselmodell besonders ausgeprägt, da die Inseln sich in ihrer Ausdehnung nicht unterscheiden. Zusätzlich überschätzen die Voronoi-Zellen die Aggregationszahlen für kleine, ausgedehnte Inseln¹⁷ [57].

Ist der Abstand benachbarter Inseln hingegen groß, so steigt die Nukleationswahrscheinlichkeit zwischen diesen Inseln an, da die Monomerdichte mit größerem Abstand zur Insel zunimmt. Die Einfangzone einer neu entstandenen Insel setzt sich aus Teilen von Einfanggebieten bereits existierender Inseln zusammen. Die Einfangzonen der benachbarten Inseln werden dadurch kleiner. Sie besitzen nun, nachdem sie einen Teil ihres Einfanggebietes verloren haben, eine kleinere Zone, als es der lineare Anstieg für sie vorhersagt. Dadurch würde man ein Abknicken für große s erwarten. Da die Nukleationsrate bei Bedeckungen $\Theta \gtrsim 0,01$ sehr gering ist, wirkt sich dieser Effekt für $\Theta > 0,01$ nur sehr schwach aus und wurde daher weder in der Literatur noch in meinen Simulationen beobachtet.

Mithilfe der Voronoi-Konstruktion kann die mittlere Einfangzone A_s in Abhängigkeit der Inselgröße s sowohl aus dem Experiment [61, 62] als auch aus der KMC-Simulation [57, 58] bestimmt werden. Mit den A_s können die Aggregationszahlen σ_s durch Gleichung (3.22) bestimmt und dadurch die MFRE integriert werden. Die dadurch erhaltene ISD zeigt keine quantitative Übereinstimmung mit der ISD, welche aus KMC-Simulationen berechnet wurde [52, 55]. Die mithilfe der A_s integrierten MFRE unterschätzen die ISD [63].

Möchte man die Übereinstimmung von MFRE und KMC verbessern, so

¹⁷ Infolgedessen wird der lineare Anstieg unterschätzt.

sollten die Auswirkungen neuer Nukleationen innerhalb existierender Einfangzonen berücksichtigt werden. Wie bereits beschrieben, setzt sich die Einfangzone des neuen Inselkeims aus Teilflächen der umliegenden Einfanggebiete zusammen. Mulheran und Robbie [64] betrachteten dazu die Verbundverteilung $f(A, s, t)dAds$, um Inseln der Größe $[s, s + ds]$ in einem Einfanggebiet $[A, A + dA]$ zu finden. Sie nahmen zwei wichtige, neue Ansätze an:

- Die Teilfläche ist λA . Demnach ist die verbleibende Einfangzone der großen Insel $(1 - \lambda)A$.
- Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Nukleation in einer Einfangzone der Größe A stattfindet, ist $p(A) \approx A^{2(i+1)}$.

Sie erhalten

$$f(A, s, t) = \frac{N^3}{\Omega Ft} \Phi(A/A_{av}, s/\bar{s}) \quad (3.23)$$

mit der Oberfläche Ω , der Bedampfungsrate F und der Verbundwahrscheinlichkeitsverteilung (joint probability distribution) $\Phi(\tilde{A}, \tilde{s})$. Im Gegensatz zur SC-Theorie wurden qualitative Übereinstimmungen der ISD zwischen MC-Simulationen und MFRE, welche auf Basis der JPD gelöst wurden, für $i = 0 - 3$ erhalten [64, 65]. Eine quantitative Übereinstimmung konnte für die Monomerdichte $n_1(\Theta)$ und die Inseldichte $N(\Theta)$ erreicht werden [66].

Mit Hilfe der SC-Theorie können die Einfangzonen entwickelt werden [67, 68, 69]. Die so gewonnenen ISD zeigen teilweise eine qualitative Übereinstimmung zur KMC, können diese aber nicht exakt reproduzieren.

3.3 Level-Set-Methode

Die Level-Set-Methode besteht im Lösen des Stefan-Problems in 2D [70, 71]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + v \nabla \phi = 0. \quad (3.24)$$

Dabei ist ϕ eine glatte, kontinuierliche Funktion, welche kleiner Null auf der freien Oberfläche und größer Null für Inseln ist (level set). Der Rand ζ einer Insel ist demnach durch $\phi = 0$ gegeben, welcher dem Phasenübergang vom zweidimensionalen "Monomer-Gas" zum "Festkörper" (Insel) entspricht [72]. Die Wachstumsgeschwindigkeit v , mit der der Rand der Insel in Richtung der freien Oberfläche wächst, ist durch

$$v(t) = D\rho(t)a \quad (3.25)$$

gegeben. Dabei bezeichnet D die Diffusionskonstante, ρ die mittlere Monomerdichte und a die Gitterlänge. Die Monomerdichte $\rho(t)$ hängt von der Bedampfungsrate F , den Aggregationszahlen $\sigma_{\bar{s}}$ und der Nukleationsrate dN/dt ab. Die Nukleationsrate wird durch

$$\frac{dN}{dt} = D\rho^2 \quad (3.26)$$

festgelegt. Es muss jedoch zusätzlich entschieden werden, an welchem Ort und zu welchem Zeitpunkt eine Insel entsteht, da sich von selbst keine Keime

bilden würden. Die Form der ISD hängt stark von der Art und Weise ab, wie die Keime verteilt werden. Die lokale Verteilung kann durch Zufall bestimmt werden. Wird dabei die lokale Dichte ρ^2 als Wichtung verwendet, kann eine quantitative Übereinstimmung der ISD aus der Level-Set-Simulation¹⁸ und aus der MC-Simulation erreicht werden [73, 74].

Die Aggregationszahl von Inseln der Größe s kann über die Integration über deren Rand ζ_s

$$\sigma_s = \frac{\int_{\zeta_s} v d\zeta_s}{D\rho} \quad (3.27)$$

bestimmt werden. Mit Hilfe der σ_s können nun die MFRE integriert werden. Die so gewonnene ISD zeigt eine qualitative Übereinstimmung mit der ISD, welche direkt aus der Level-Set-Simulation erhalten wurde [75]. Weiter wurden die σ_s zusätzlich in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ gemessen und in die MFRE eingesetzt. Der Vergleich der ISD, erhalten aus MFRE und aus Level-Set-Simulationen, zeigt ebenfalls eine qualitative Übereinstimmung [60, 76].

3.4 Aggregationszahlen

Die Aggregationszahlen σ_s beeinflussen direkt den Wachstumsfluss¹⁹ einer Insel der Größe s

$$\gamma_{s \rightarrow s+1} = D\sigma_s n_s n_1. \quad (3.28)$$

Bartelt und Evans [56] schlugen vor, diesen Wachstumsfluss während einer KMC-Simulation zu bestimmen. Sie führen einen Zähler $M_s(t)$ für jede Inselgröße s ein, der jeweils um Eins erhöht wird, wenn eine Insel der Größe s ein Atom einfängt. Die Rate σ_s kann mittels

$$\sigma_s(t) = \frac{1/L^2 (M_s(t + \Delta t) - M_s(t))}{Dn_1 n_s \Delta t} \quad (3.29)$$

bestimmt werden. Die Anzahl an Wachstumsprozessen M_s muss auf die Simulationsfläche L^2 normiert werden. Die so bestimmten σ_s stimmen qualitativ mit den Einfangzonen A_s (siehe Abschnitt 3.2) überein [56]. Integriert man die MFRE einerseits mit σ_s und andererseits mit A_s , so erhält man für die beiden ISD eine qualitative Übereinstimmung [77]. Die im Artikel von Bartelt und Evans [56] publizierten σ_s wurden in anderen Arbeiten verwendet [52, 67, 77]. Jedoch wurde die Art und Weise der σ_s -Bestimmung nicht noch einmal eingesetzt.

Da bisher keine exakte Reproduzierung der ISD mithilfe der MFRE erfolgt ist, wurde noch nicht geklärt, ob die MFRE überhaupt in der Lage sind, die ISD richtig vorherzusagen [3]. Die in diesem Kapitel vorgestellte Art der Bestimmung der Aggregationszahlen wurde in dieser Arbeit verwendet. Auf Grundlage der so bestimmten σ_s wurden die MFRE integriert und zum ersten Mal eine quantitative Übereinstimmung der ISD von KMC und MFRE gezeigt

¹⁸ Durch das zufällige Verteilen der Inselkeime handelt es sich um eine Simulation, da für jeden Programmdurchlauf eine andere Trajektorie im Phasenraum bestimmt wird.

¹⁹ Wachstumswahrscheinlichkeit pro Zeitintervall

(siehe Abschnitt 5). Im Folgenden wird die hier angewendete Methode zur Ermittlung der σ_s genauer erklärt.

Die σ_s werden nur für bestimmte Bedeckungen Θ' berechnet. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes liegen die gewählten Θ' für große Bedeckungen weiter entfernt voneinander, da bei größeren Bedeckungen eine geringere Θ -Abhängigkeit der σ_s zu erwarten ist. Bei jedem Θ' werden mehrere, lange Simulationen gestartet, um über viele Aggregationsereignisse mitteln zu können.

Die σ_s werden wie von Bartelt und Evans [56] durch Zählen der Aggregationsereignisse berechnet. Für jede Insel werden separat über einen bestimmten Zeitraum hinweg alle Wachstumsprozesse gezählt. Das Verfahren funktioniert wie folgt:

1. Bedampfungsphase: Inselwachstum wird bis zur Bedeckung Θ' simuliert.
2. Die Bedampfung wird gestoppt, alle Zähler werden auf Null gesetzt.
3. Messphase: Die Diffusion aller frei beweglichen Atome wird für eine Zeit $\Delta t \gg 1$ fortgesetzt.
 - findet ein Aggregationsprozess statt:
 - Der Zähler der Insel wird um Eins erhöht.
 - Das aggregierte Atom wird zufällig auf die freie Fläche²⁰ gesetzt.
 - findet ein Nukleationsprozess statt:
 - Der Nukleationszähler wird um Eins erhöht.
 - Eines der beiden Atome wird zufällig auf die freie Fläche²⁰ gesetzt.
4. Für jede Inselgröße s wird die mittlere Randlänge der Inseln bestimmt.
5. Die Zählerstände, Inseldichten, mittleren Randlängen sowie die Messzeit werden in eine Datei geschrieben.
6. Die Bedampfung wird angeschaltet und es wird wieder mit Schritt 1 begonnen (nächstgrößeres Θ').

Das Umsetzen eines aggregierten Atoms (Schritt 3) hat drei Gründe. Erstens muss die Monomerdichte konstant bleiben, zweitens soll die Dichte dem Diffusionsprofil aufgedampfter Atome entsprechen und drittens sollen sowohl die Morphologie als auch die Inselgröße unverändert bleiben.

Die Monomerdichte $n_1(r, t)$ geht am Anfang der Messphase in ein stationäres, zeitunabhängiges Dichteprofil $\hat{n}_1(r)$ über. Diese Methode gilt daher nur unter der Annahme, dass das $\hat{n}_1(r)$ während der Messphase annähernd dem Dichteprofil $n_1(r, t)$ (für $t = t'$, so dass $\Theta = \Theta'$) während der kontinuierlichen Bedampfung entspricht. Das Umverteilen aggregierter Monomere kann durch eine effektive Bedampfungsrate beschrieben werden, die der Summe aus

²⁰ Zur freien Fläche werden an dieser Stelle alle unbesetzten Plätze gezählt, deren Nachbarplätze ebenfalls unbesetzt sind.

Nukleations- $D\sigma_1 n_1^2$ und mittlerer Aggregationsrate $D\bar{\sigma}N = D\sum_{s>i}\sigma_s n_s$ entspricht. Bei kleinen Bedeckungen ist diese effektive Bedampfungsrage ungleich F . Für größere Bedeckungen und im Speziellen für $\Gamma \rightarrow \infty$ gilt die quasi-stationäre Annahme (siehe Anhang A), wonach Aggregationsrate und F gleichgroß sind. In diesen Fällen ist davon auszugehen, dass $\hat{n}_1(r)$ die gleiche r -Abhängigkeit wie $n_1(r, t')$ aufweist.

Die Aggregationszahlen bestimmen sich analog zu Gleichung (3.29) durch

$$\sigma_s(\Theta') = \frac{M_s(\Theta')/L^2}{Dn_1(\Theta')n_s(\Theta')\Delta t_{\text{sim}}(\Theta')} , \quad (3.30)$$

wobei $M_s(\Theta')$ der Zählerstand bei der Bedeckung Θ' und $\Delta t_{\text{sim}}(\Theta')$ die Simulationszeit bei der Bedeckung Θ' ist. Der Vollständigkeit halber wurden die mittleren Randlängen der Inseln erwähnt, da sie den direkten Einfangflächen $\kappa_s(\Theta')$ im Abschnitt 5 entsprechen.

Eine Optimierung der Simulation kann erreicht werden, wenn alle Inseln durchnummeriert werden und diese Nummerierung auch nach der Koaleszenz zweier Inseln beibehalten wird. Dadurch kann während einer Simulation die Inselgrößenverteilung (ISD) und auch die Subinselgrößenverteilung (Sub-ISD) [34] bestimmt werden. Bei der Sub-ISD wird jede Insel einzeln betrachtet, auch wenn diese bereits mit anderen Inseln zusammengewachsen ist. Analog werden dann während der Messphase sowohl die Aggregationszahlen σ_s als auch die Subinsel-Aggregationszahlen σ'_s bestimmt. Gleiches gilt für die direkten Einfangflächen κ_s und die direkten Einfangflächen der Subinseln κ'_s . Auf Seite 35 im Abschnitt 5 sind in Abbildung 12 die direkten Einfangflächen sowie das Konzept der Subinseln schematisch dargestellt.

3.5 Skalierte Inselverteilung

Vicsek und Family [78] schlugen eine Skalenrelation für die mittlere Inselgröße (siehe Anhang A)

$$\bar{s} = \frac{\sum_{s>i} s n_s}{\sum_{s>i} n_s} = \bar{s}(t) \approx t^z \quad (3.31)$$

vor. Für $\Gamma \rightarrow \infty$ geht die mittlere Inselgröße $\bar{s} \rightarrow \infty$. Dadurch wird $x = s/\bar{s}$ eine kontinuierliche Variable und man kann die Inselgrößenverteilung n_s als kontinuierliche Funktion $f_i(x)$ darstellen [78]

$$n_s \approx f(s/\bar{s}) . \quad (3.32)$$

Family und Meakin entwickelten die Skalentheorie für Tröpfchenwachstumsmodelle [79, 80] weiter. Sie wurde im Speziellen für Inselwachstum auf Oberflächen sowohl von Amar, Family und Lam [81, 82, 83] als auch von Bartelt und Evans [34, 43, 84] betrachtet. Die Inselverteilungsfunktion

$$n_s = \frac{\Theta}{\bar{s}^2} f_i(s/\bar{s}) \quad (3.33)$$

ist abhängig von der Skalenfunktion $f_i(x)$, welche selbst unabhängig von $\Gamma = D/F$ und Θ ist. Die Vorfaktoren werden durch die Normierung und die

Forderung für die mittlere Inselgröße $\bar{x} = 1$

$$\int_0^\infty f_i(x) dx = 1 \quad \bar{x} = \int_0^\infty x f_i(x) dx = 1 \quad (3.34)$$

bestimmt. Im Folgenden werden drei funktionelle Zusammenhänge von $f_i(x)$ vorgestellt.

Für Punktinseln kann $f_i(x)$ hergeleitet werden zu [38, 84]

$$f_i(x) = \begin{cases} \frac{1}{1+2} \left(1 - \frac{i+1}{i+2}x\right)^{-i/i+1} & , 0 \leq x \leq \frac{i+2}{i+1} \\ 0 & , x > \frac{i+2}{i+1} . \end{cases} \quad (3.35)$$

Jedoch hat diese Funktion eine Polstelle bei $x = \frac{i+2}{i+1}$, welche nicht durch Simulationen bestätigt werden kann. Von Amar und Family wurde die empirische Form [82]

$$f_i(x) = C_i x^i e^{-ia_i x^{1/a_i}} \quad (3.36)$$

für die skalierte ISD $f_i(x)$ vorgeschlagen. Die Parameter C_i und a_i können durch Gleichung (3.34)

$$(ia_i)^{a_i} = \frac{\tilde{\Gamma}((i+2)a_i)}{\tilde{\Gamma}((i+1)a_i)} \quad (3.37)$$

$$C_i = \frac{(ia_i)^{(i+1)a_i}}{a_i \tilde{\Gamma}((i+1)a_i)} . \quad (3.38)$$

bestimmt werden, wobei $\tilde{\Gamma}(x)$ die Gammafunktion ist [51]. In der Literatur werden gute Vergleiche von experimentell gemessenen, skalierten ISD und der Gleichung (3.36) erzielt [14, 85, 86, 87]. Dadurch lässt sich die kritische Keimgröße i als Fitparameter bestimmen. In Simulationen fällt jedoch $f(0)$ für punktförmige und kompakte Inseln nicht auf Null ab, so dass Gleichung (3.36) für kleine x versagt. Im Experiment hingegen wird die ISD meist erst nach einer kurzen Reifungsphase gemessen, so dass die ISD für kleine Inseln bereits auf Null abgefallen ist.

Bartelt und Evans [56, 58] betrachteten die Ratengleichungen (3.2) in Abhängigkeit von $x = s/\bar{s}$ und erhalten unter der Bedingung, dass sowohl $f(x)$ als auch die skalierten Aggregationszahlen $C(x) = \sigma(x)/\bar{\sigma}$ unabhängig von der Bedeckung sind,

$$f(x) = f(0) \exp\left(\int_0^x \frac{(2z-1) - \frac{d}{dy}C(y)}{C(y) - zy} dy\right), \quad (3.39)$$

wobei $z = d \ln \bar{s} / d \ln t \approx i+1/i+2$ für Punktinseln ist. Aus experimentell bestimmter ISD können durch

$$C(x) = \frac{\int_0^x \left((2z-1)f(y) + zy \frac{df(y)}{dy}\right) dy + C(0)f(0)}{f(x)} \quad (3.40)$$

die skalierten Aggregationszahlen bestimmt werden. Die Gleichungen (3.39) und (3.40) werden im Anhang B hergeleitet. Deren Gültigkeit wird erstmalig in der Literatur im Abschnitt 5.2 bewiesen. Dadurch wird ebenfalls gezeigt, dass sowohl $f(x)$ als auch $C(x)$ für $\Gamma \rightarrow \infty$ unabhängig von Θ sind und die verwendete Bedingung erfüllt ist.

4 Simulation

Um die Dynamik von großen Systemen mit Hilfe von Rechnern zu simulieren, haben sich zwei Standardmethoden durchgesetzt, zum einen die Molekular-Dynamik (MD) und zum anderen die kinetische Monte-Carlo-Simulation (KMC).

Die erste löst numerisch die Newton'schen Bewegungsgleichungen für jedes Atom. Mittlerweile sind Systeme von mehreren hunderttausend Atomen auf einem Rechner und innerhalb eines Rechenclusters von mehr als einer Milliarde Atome berechenbar. Die Dauer in Echtzeit, welche benötigt wird, um eine gewisse Simulationszeit zu berechnen, hängt dabei stark von den verwendeten Potentialen und von der Anzahl der Atome ab. Im Falle von Metallen werden meist Vielteilchen-Potentiale²¹ verwendet, der Coulomb-Term nicht berücksichtigt²² und keine Winkelpotentiale benutzt²³.

Selbst mit Grafikkarten²⁴ würde man für ein Metallsystem Rechenzeiten in der Größenordnung von mindestens einem Tag pro 1 μ s Simulationszeit erwarten. Da für gewöhnlich Aufdampfexperimente im Zeitbereich von Sekunden bis Minuten liegen, sind diese mithilfe einer MD-Simulation zurzeit noch nicht simulierbar.

4.1 Diffusion durch Sprungprozesse

Um Inselwachstum simulieren zu können, muss die Diffusion auf einer größeren Zeitskala beschrieben werden. Dies geschieht, indem das Substrat durch eine feste Energielandschaft genähert wird, in der sich die diffundierenden Atome bewegen. Auf sie wirkt eine stochastische, symmetrisch verteilte Kraft, welche durch die Gitterschwingungen des Substrats hervorgerufen wird. Die Atome vibrieren hauptsächlich in den Minima der Landschaft und bewegen sich selten thermisch angeregt in ein Nachbarminimum. Der Diffusionspfad wird meist über den Sattelpunkt zwischen den beiden Minima führen. Da man hinsichtlich der Diffusion nur an den Übergängen von einem Minimum zum nächsten interessiert ist und nicht an der tatsächlichen Bewegung des Teilchens, werden die Minima als Plätze aufgefasst und die Sattelpunkte zwischen ihnen als Barrieren (siehe Abbildung 10).

Ein wichtiger Punkt ist hierbei die Bestimmung der Sprungraten, mit denen die Teilchen zwischen den Plätzen hin und her springen. In der Literatur finden sich viele verschiedene Möglichkeiten zum Berechnen oder Messen der Sprungraten.

²¹ Häufig über EAM ("embedded-atom method") berechnet.

²² Dieser ist langreichweitig und muss daher entweder über ein Ewaldsumme oder über PPPM ("Particle-Particle Particle-Mesh") berechnet werden. Dies bedeutet einen zusätzlichen Rechenaufwand.

²³ Vor allem in organischen Verbindungen sind Winkelpotentiale wichtig, da die MD keine Orbitale berechnet und somit ohne winkelabhängige Kraftterme keine Vorzugsrichtungen für Verbindungen generieren würde.

²⁴ Mit Grafikkarten können 3- bis 15-mal höhere Rechenleistungen erzielt werden, als bei vergleichbarem Code für MultiCPU's. Hier sei vor allem auf LAMMPScuda [88] hingewiesen.

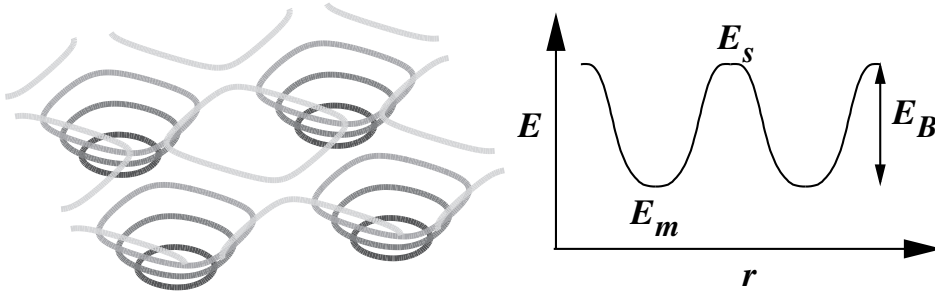


Abbildung 10: Links: Skizze einer dreidimensionalen Energielandschaft mit vier Minima für eine Oberfläche mit quadratischem Gitter und rechts ein Querschnitt dieser Energielandschaft mit zwei Minima. E_m bezeichnet die Energie des Minimums, E_s die des Sattelpunktes und E_B die der Barriere.

Zum Beispiel lassen sich für ein spezielles System mit Hilfe von MD-Simulationen mehrere μ -Sekunden berechnen. Durch Zählen von Sprungprozessen und Normieren der Anzahl auf die Simulationszeit können Diffusionsraten bestimmt werden. Dies beinhaltet die freie Diffusion genauso wie z. B. die Kanten- oder Eckdiffusion. Dadurch können für dieses System individuelle Raten bestimmt werden [89, 90]. Bei höheren Temperaturen findet ein Übergang von thermisch angeregter Diffusion (Arrhenius-Gesetz) zu Brown'scher Diffusion statt [91, 92]. Diese kann gut durch eine Langevin-Gleichung beschrieben werden [93].

Allgemeiner kann die Teilchenbewegung mithilfe der "Transition State Theorie" (TST) berechnet werden [77]. Die Lösungen variieren in Abhängigkeit von der Potentiallandschaft. Im Allgemeinen besteht eine exponentielle Abhängigkeit sowohl von der Höhe des Sattelpunktes als auch von der Energiedifferenz der beiden Minima [94, 95]. Die Potentiallandschaft kann mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet werden [96, 97]. In dieser Arbeit werden die Sprungraten durch

$$\gamma = \nu a^2 e^{-E_B/k_B T} e^{-\Delta E/2k_B T} \quad (4.1)$$

definiert. Dabei ist ν die Versuchsfrequenz, E_B die Barriere und ΔE die Energiedifferenz der Gesamtenergie vor und nach dem Sprung. Werden die Diffusionsraten (z. B. durch MD oder durch DFT) berechnet, um sie anschließend in einer KMC-Simulation zu verwenden, so wird von "ab-initio"-KMC gesprochen [98, 99].

Experimentell können Diffusionsraten z. B. durch Feldionenmikroskopie (FIM) [100, 101], Tunnelmikroskopie (STM)²⁵ [102, 103] oder Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) [104] bestimmt werden. Im Abschnitt 3 wird die Möglichkeit gezeigt, die Diffusionsbarriere auch über die gemessene Inseldichte zu berechnen.

Auf Oberflächen finden auch lange Sprünge statt [105, 106], bei denen mit einem Sprung mehrere Minima übersprungen werden. Diese werden in

²⁵ "Scanning Tunneling Microscope"

dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Ein Übersichtsartikel zum Thema Atom- und Clusterdiffusion auf Oberflächen wurde von Ala-Nissila et al. [107] veröffentlicht.

4.2 Mastergleichung und Markov-Bedingung

Mithilfe der Sprungdynamik kann die Diffusion der Teilchen und deren Wechselwirkung untereinander auf einer größeren Zeitskala dargestellt werden. Die Teilchen sitzen auf festen Plätzen und das Gesamtsystem ist dadurch in diskrete Zustände aufgeteilt. Dabei entspricht ein Zustand einer exakten Anordnung aller Teilchen. Das System entwickelt sich zeitlich, indem es von einem Zustand in einen nächsten übergeht. Diese Dynamik kann durch einen Markov-Prozess beschrieben werden. Für zeitlich unkorrelierte Ereignisse folgt aus der Markov-Bedingung, dass die Übergangswahrscheinlichkeit $\gamma_{j,k}(t)$ für den Übergang vom j -ten in den k -ten Zustand nicht von vorangegangenen Zuständen abhängt. Für die Wahrscheinlichkeit p_j , das System im j -ten Zustand zu finden, kann folgende Differentialgleichung aufgestellt werden

$$\frac{\partial p_j}{\partial t} = - \sum_{k=1}^K \gamma_{j,k} p_j + \sum_{l=1}^L \gamma_{l,j} p_l. \quad (4.2)$$

Die erste Summe beschreibt dabei den Verlust an Wahrscheinlichkeit durch Übergänge vom Zustand j in alle möglichen Zustände $1, \dots, K$ und die zweite Summe beschreibt den Gewinn an Wahrscheinlichkeit durch Übergänge von den Zuständen $1, \dots, L$ in den Zustand j . Dieses Differentialgleichungssystem wird Mastergleichung genannt [108].

Wird die rechte Seite als Produkt von Matrix und Zustandsvektor \vec{p} und die linke Seite als Ableitung $\dot{\vec{p}}$ aufgefasst, so kann die Mastergleichung als Eigenwertproblem behandelt werden. Die Elemente der Hauptdiagonalen entsprechen $-\sum_k \gamma_{j,k}$ und die Elemente der Nebendiagonalen sind $\gamma_{l,j}$. Häufig sind sowohl Hin- als auch Rücksprung zwischen zwei Zuständen erlaubt. In diesem Fall wird in der Gleichung (4.2) mit k und l über die gleichen Zustände summiert und die Matrix besitzt folglich einen Rangabfall von mindestens Eins. Dementsprechend existiert mindestens ein Eigenwert mit dem Wert Null und der dazugehörige Eigenvektor²⁶ beschreibt einen stationären Zustand²⁷ [109].

Für thermodynamische Systeme ist es wichtig, dass sie bei Abwesenheit von äußeren Einflüssen in das thermische Gleichgewicht streben. Mit der ka-

²⁶ Der Eigenvektor muss in der Art normiert werden, dass die Summe der einzelnen Elemente Eins ergibt. Daher besitzt er im Allgemeinen nicht die Länge Eins.

²⁷ An dieser Stelle sei auf die Problematik des Wortes "Zustand" in der Thermodynamik hingewiesen. Es wird verwendet (I) für den Wert einer mikroskopischen Observablen (z. B. Besetzung eines Platzes, 0 oder 1), (II) für die Gesamtheit an Werten bestimmter mikroskopischer Variablen (z. B. Besetzung aller Plätze auf der Oberfläche) und (III) für eine Dynamik des Systems, die einer gegebenen statistischen Verteilung folgt (z. B. Gleichgewichts- oder stationärer Zustand).

nonischen Zustandssumme

$$Z = \sum_{m=1}^M e^{-E_m/k_B T} \quad (M \equiv \text{Anzahl aller Zustände}) \quad (4.3)$$

ergibt sich für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten des j -ten und k -ten Zustandes

$$\frac{p_j}{p_k} = \frac{\frac{1}{Z} e^{-E_j/k_B T}}{\frac{1}{Z} e^{-E_k/k_B T}} = e^{\Delta E/k_B T} \quad (\Delta E \equiv E_k - E_j) . \quad (4.4)$$

Fordert man das detaillierte Gleichgewicht

$$\gamma_{j,k} p_j = \gamma_{k,j} p_k , \quad (4.5)$$

folgt für die Raten

$$\frac{\gamma_{k,j}}{\gamma_{j,k}} = \frac{p_j}{p_k} = e^{\Delta E/k_B T} . \quad (4.6)$$

Die im Abschnitt 4.1 definierten Raten (4.1) erfüllen diese Bedingung.

In den meisten Systemen existieren nur wenige mögliche Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen, wodurch die Matrix sehr dünn besetzt ist. Jedoch wächst die Anzahl der Zustände exponentiell mit der Anzahl der Plätze²⁸. Dadurch ist der Speicher mit rund 30 Plätzen auf einem heutigen Rechner voll ausgeschöpft. Durch diesen exponentiell zunehmenden Speicherbedarf wird es auch in naher Zukunft nicht möglich sein, Systeme mit relevanten Größen von mehreren hundert Plätzen durch Lösen der Mastergleichung zu behandeln.

Eine Alternative zum Lösen der Mastergleichung (4.2) liegt in der Realisierung mehrerer Markov-Prozesse, um mit ihnen Markov-Ketten zu erzeugen, deren statistische Analyse die gesuchten Observablen liefert. Ein solcher Markov-Prozess ist beispielsweise eine Monte-Carlo-Simulation, welche in verschiedensten Methoden verwendet wird.

4.3 MC-Simulationsmethoden

Die bekannteste Methode ist der Metropolis-Algorithmus. Obwohl sich diese Methode leicht am Rechner umsetzen lässt, ist die dahinter steckende Physik nicht ganz so trivial, wie sie anfangs scheint. Deshalb wird sie im Anhang F näher erläutert. Der Metropolis-Algorithmus weist drei Nachteile auf. Erstens ist er diskret in der Zeit und dementsprechend nicht exakt, zweitens ist er bei tiefen Temperaturen sehr rechenintensiv im Vergleich zu den kinetischen Monte-Carlo-Methoden (KMC) und drittens ist man an die Metropolis-Raten gebunden.

KMC-Algorithmen²⁹ berechnen alle möglichen Sprungprozesse inklusive der dazugehörigen Raten im Voraus und entscheiden anhand gewichteter Zufallszahlen, welcher Prozess ausgeführt wird. Man kann alle Sprungprozesse

²⁸ Eine Ausnahme bildet hierbei das Ein-Teilchen-Modell, da hier die Anzahl der Plätze auch der Anzahl der Gleichungen entspricht.

²⁹ In der Literatur wird sehr fein zwischen diversen KMC-Methoden unterschieden und es gibt viele verschiedene Namen, aber keine einheitliche Namensgebung. Ich bezeichne in dieser Arbeit alle dynamischen MC-Methoden als KMC.

in Listen speichern. Nach einem Sprung bleiben die meisten Einträge in den Listen erhalten und nur wenige Einträge müssen auf den neuen Zustand des Gesamtsystems angepasst werden. Danach werden wieder erneut gewichtete Zufallszahlen gezogen und der nächste Prozess ausgeführt. Das Simulationsprogramm besteht hauptsächlich darin, diese Listen zu führen und zu aktualisieren. Bei großen Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen sind solche Simulationsprogramme daher auch Bandbreiten-limitiert bezüglich der Anbindung des RAMs an die CPU. Da KMC-Algorithmen im Gegensatz zum Metropolis-Algorithmus in jedem Schritt einen Prozess ausführen, können sie deutliche Geschwindigkeitsvorteile erzielen, wenn man die effektive Anzahl an Prozessen auf wenige reduziert.

Die KMC-Algorithmen unterscheiden sich in der Art, wie die Zufallszahlen gewichtet werden, um den nächsten Sprungprozess auszuwählen. Die bekannteste aller KMC-Methoden geht auf eine Arbeit von Bortz, Kalos und Lebowitz (BKL) [110] zurück. Jeder Rate w_l aller möglichen Prozesse $1, \dots, L$ wird ein Teilintervall der Größe w_l/W mit der Gesamtrate $W = \sum_{l=1}^L w_l$ zugeordnet. Diese Teilintervalle werden der Reihe nach in das Gesamtintervall $[0, 1]$ eingefügt. Es wird eine gleichverteilte Zufallszahl im Intervall $[0, 1]$ gezogen, welche in einem der Teilintervalle liegt. Ein zu diesem Teilintervall zugehöriger Prozess wird ausgeführt. Der Zeitfortschritt wird durch die Gesamtrate bestimmt und folgt der Verteilung

$$v(t) = W e^{-Wt} . \quad (4.7)$$

In dieser Arbeit wurde die “first reaction method”³⁰ verwendet, welche von Gillespie [111] für chemische Reaktionskinetik entwickelt wurde. Hierbei zieht man für alle Prozesse l anhand ihrer Raten w_l Zufallszeiten t_l . Der Prozess j mit der kleinsten Zeit t_j wird ausgeführt und der Zeitfortschritt im Gesamtsystem entspricht t_j . Diese Methode eignet sich auch, um zeitabhängige Raten exakt zu behandeln [112, 113]

$$v_l(t) = \frac{1}{\int_0^\infty e^{\int_0^{t'} w_l(t'') dt''} dt'} e^{-\int_0^t w_l(t') dt'} . \quad (4.8)$$

Nach einem ausgeführten Prozess müssen nur jene Zeiten neu gezogen werden, deren Raten oder zugehörige Prozesse sich verändert haben [114].

Die in dieser Arbeit verwendeten Simulationsprogramme wurden alle von mir in C/C++ entwickelt. Im Anhang G gehe ich detaillierter auf KMC-Algorithmen und im Speziellen auf die “first reaction method” ein. Der Anhang E befasst sich mit dem von mir verwendeten Zufallszahlengenerator sowie mit zeitlich veränderlichen Raten. Der Anhang H behandelt Möglichkeiten der Fehlersuche im eigenen Programmcode. Im Anhang I wird auf die Problematik der binären Speicherung von Daten eingegangen. Es wird gezeigt, wie der Speicherbedarf und die Anzahl an Dateien reduziert werden können.

³⁰ Erste-Reaktions-Methode

5 Veröffentlichungen zu MFRE

Im Zusammenhang mit den folgenden zwei Veröffentlichungen wurden durch KMC-Simulationen Größen wie die ISD n_s , Aggregationszahlen σ_s , direkte Einfangflächen κ_s und Koaleszenzraten bestimmt. Diese Daten wurden verwendet, um MFRE zu integrieren, die ISD auf Skalenverhalten zu testen, Ansätze der SC-Theorie zu überprüfen und neue Erkenntnisse über die Koaleszenz von Inseln zu gewinnen. Die betrachteten Modelle des Inselwachstums verwendeten alle ein quadratisches Gitter und einen kritischen Keim von Eins ($i = 1$). Monomere werden gleichverteilt zufällig mit der Depositionsrate F auf die Oberfläche deponiert. Ist der Platz besetzt, so wird der Depositionsprozess verworfen. Ein aufgedampftes Monomer vollführt so lange eine isotrope Diffusion auf der freien Fläche, bis es mindestens einen Nachbarn besitzt, an dem es haften bleibt. Sowohl die Nachbarn als auch das aggregierte Monomer werden dann unbeweglich. Die verschiedenen Inselnformen (fraktal, punktförmig, kompakt) werden durch unterschiedliche Modelle realisiert. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Methode, wie das angelagerte Monomer umgesetzt wird, bevor es endgültig unbeweglich auf der Oberfläche verbleibt. Bei fraktalen Inseln findet keine Umsetzung statt. Punktinseln entstehen, wenn das aggregierte Monomer auf die Position seines Nachbarn gesetzt wird (Mehrfachbesetzung). Bei kompakten Inseln werden die Monomere zufällig auf einen freien Platz der äußersten Schale der Insel gesetzt. Kompakte Inseln wachsen hier also in einem vorgegebenen quadratischen Muster. Die Vernachlässigung der Kanten- und Eckdiffusion ist gültig, wenn im Mittel die Kantendiffusion bis zu einem höher koordinierten Platz in kürzerer Zeit erfolgt als das Einfangen des nächsten Monomers.

Für diese drei Modelle ergeben sich folgende MFRE (siehe Abschnitt 3)

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & F(1 - \Theta) \\ & - 2D\sigma_1 n_1^2 - Dn_1 \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s n_s \\ & - 2F\kappa_1 n_1 - \sum_{s=2}^{\infty} F\kappa_s n_s \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_s}{dt} = & D\sigma_{s-1} n_1 n_{s-1} - D\sigma_s n_1 n_s \\ & + F\kappa_{s-1} n_{s-1} - F\kappa_s n_s \end{aligned} \quad (5.2)$$

(für $s = 2, 3, \dots$).

Diese Ratengleichungen wurden mithilfe von MATLAB[®] integriert. Dafür wurden mehrere Differentialgleichungslöser getestet, wobei sich der `ode45`, ein expliziter Runge-Kutta Löser vierter Ordnung, am besten eignete.

Die $\sigma_s(\Theta)$ und $\kappa_s(\Theta)$ wurden, wie im Abschnitt 3.4 beschrieben, durch KMC-Simulationen bestimmt. Abbildung 11 zeigt $\sigma_s(\Theta)$ für verschiedene Morphologien und ausgewählte Bedeckungen. Für die Integration der Gleichungen (5.1) und (5.2) wurden die $\sigma_s(\Theta)$ und $\kappa_s(\Theta)$ approximiert, da

- die Schwankungen für große s stark zunehmen (es gibt nur sehr wenige

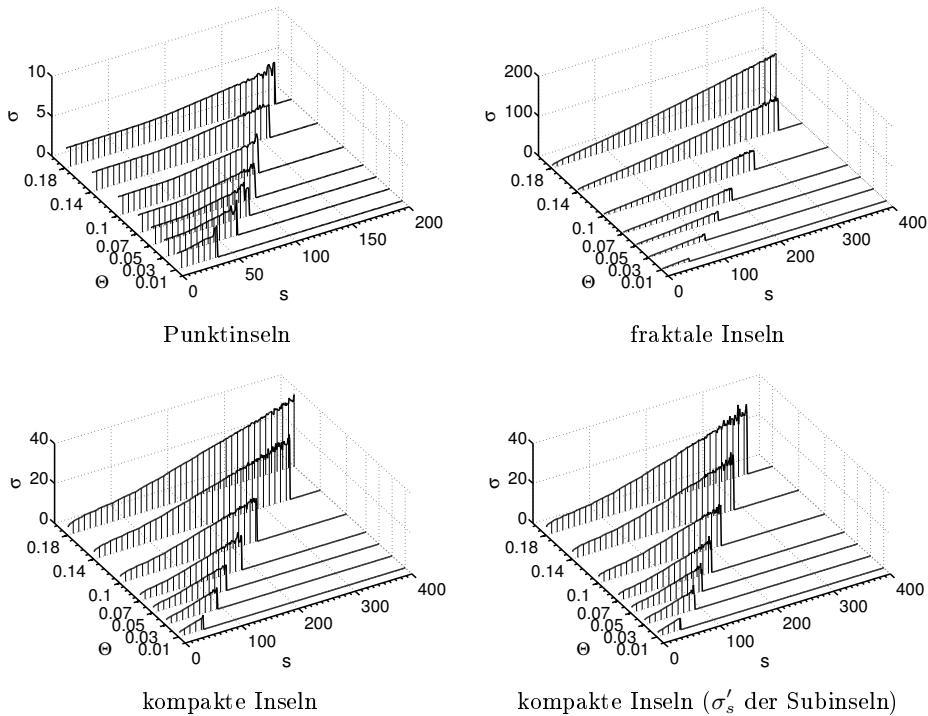


Abbildung 11: Aggregationszahlen $\sigma_s(\Theta)$ in Abhängigkeit von s für ausgewählte Θ und verschiedene Morphologien.

sehr große Inseln in der Simulation) und

- mithilfe der Fit-Funktion (für noch größer s) auch Werte für $\sigma_s(\Theta)$ und $\kappa_s(\Theta)$ berechnet werden können, welche durch ein KMC-Simulation nicht bestimmbar sind. Dies ist für die numerische Integration der Gleichungen (5.1) und (5.2) wichtig.

Die $\sigma_s(\Theta)$ und $\kappa_s(\Theta)$ wurden jeweils in s für kleine Werte von s polynomial in der 8. Ordnung und für große Werte von s linear geschätzt. Bezüglich Θ wurden die Daten linear approximiert, um Werte zwischen den Stützstellen Θ' zu erhalten, an denen $\sigma_s(\Theta')$ und $\kappa_s(\Theta')$ bestimmt wurden.

Im Folgenden wird auf den direkten Eingang genauer eingegangen (siehe Abbildung 12 (a)). Dieser hat zwar kaum Bedeutung für die Inseldichte N , beeinflusst aber dennoch die n_s merklich, so dass eine quantitative Übereinstimmung von MFRE und KMC nur mithilfe der richtigen Bestimmung der κ_s möglich ist. Einerseits führt der Term $F\kappa_s n_s$ zum Verschieben des Maximums der ISD zu größeren Werten und andererseits verändert er die Monomerdichte. Der Aufdampfstrom muss um

$$F\Theta = F \sum_{s=1}^{\infty} s n_s \quad (5.3)$$

reduziert werden, da im Mittel diese Anzahl an Aufdampfprozessen in der

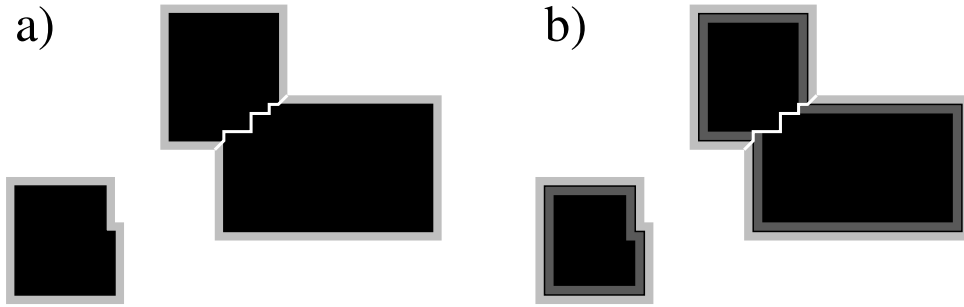


Abbildung 12: (a), (b): schematische Darstellung derselben Inseln. Bei der Inselgrößenverteilung n_s werden zwei Inseln, bei der Subinselgrößenverteilung n'_s hingegen drei Inseln gezählt [115]. Der weiße Strich markiert die Trennung zwischen den beiden Subinseln. (a) Die Fläche der Inseln (schwarz) ist $a^4 \sum_{s=2}^{\infty} s n_s$ (siehe Gleichung (5.3)). Die Ränder der Inseln (hellgrau) sind nicht bedeckt und besitzen eine Fläche von $a^2(\kappa_1 n_1 + \sum_{s=2}^{\infty} \kappa_s n_s)$ (siehe Gleichung (5.4)). In (b) sind zusätzlich Teilgebiete der Insel dunkelgrau markiert. Diese entsprechen den effektiven Einfanggebieten durch Funneling und Zweitlagen-Deposition. Die hellgrauen und dunkelgrauen Flächen ergeben zusammen $a^2(\hat{\kappa}_1 n_1 + \sum_{s=2}^{\infty} \hat{\kappa}_s n_s)$.

Simulation verworfen werden. Zusätzlich müssen die Terme

$$2F\kappa_1 n_1 + \sum_{s=2}^{\infty} F\kappa_s n_s \quad (5.4)$$

vom Aufdampfstrom F abgezogen werden, da diese Monomere direkt eingefangen werden und die Monomerdichte demnach nicht erhöhen.

Würde man Funneling³¹ oder Deposition in die zweite Lage mit der Möglichkeit des anschließenden Sprunges über die Schwoebel-Barriere [116] in die erste Lage in der Simulation erlauben, so müsste man dies durch die direkten Einfangflächen mit berücksichtigen. Diese wären dann größer aufgrund der größeren, effektiven Einfangfläche (siehe Abbildung 12 (b)). Dies kann durch $\hat{\kappa}_s$ erfasst werden, welche zusätzlich zum mittleren Randterm (κ_s) einen effektiven Term enthalten, welche Funneling und Zweitlagen-Deposition erfassen. In Gleichung (5.2) müsste nun $\hat{\kappa}_s$ anstelle von κ_s verwendet werden.

Zusätzlich muss der Aufdampfstrom in Gleichung (5.1) angepasst werden, da nun Gleichung (5.3) und (5.4) einen Teil der Fläche zweimal enthalten (dunkelgraue Fläche in Abbildung 12 (b)). Die erste Lösungsmöglichkeit besteht darin, in Gleichung (5.4) weiterhin κ_s zu verwenden. Bei der zweiten wird in Gleichung (5.4) $\hat{\kappa}_s$ eingesetzt, dafür aber in Gleichung (5.3) ein zusätzlicher Summand $+F \sum_{s=1}^{\infty} (\hat{\kappa}_s - \kappa_s)$ eingefügt.

In beiden Fällen reicht es also nicht aus, $\hat{\kappa}_s$ alleine zu bestimmen, κ_s muss immer mitberechnet werden. Um die Anzahl der Parameter zu reduzieren,

³¹ Wenn Monomere nahe am Rand auf eine Insel deponiert werden, so besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass diese unmittelbar die Schwoebel-Barriere [116] überwinden und in die erste Lage springen.

wurde sich daher in dieser Arbeit für ein Modell ohne Funneling und ohne Zweitlagen-Deposition entschieden. Das Ziel dieses Abschnittes besteht darin, zu zeigen, dass die MFRE die richtige ISD wiedergeben können und dass die ISD ein Skalenverhalten für $\Gamma \rightarrow \infty$ aufweist. Daher ist eine einfache Umsetzung des direkten Einfangs zielführender.

5.1 Erste Veröffentlichung

Island size distributions in submonolayer growth: Prediction by mean field theory with coverage dependent capture numbers

Martin Körner, Mario Einax, and Philipp Maass

PRB **82**, 201401(R) (2010)

Evans, Thiel und Bartelt stellen 2006 bereits im Abstract ihres 128 Seiten langen Übersichtsartikel fest, das “Mean-Field”-Ratengleichungen (MFRE) bisher nicht in der Lage sind, die Inselverteilungsfunktion (ISD) richtig wiederzugeben [3]. In unserem Artikel [117] wird zum ersten Mal eine quantitative Übereinstimmung der ISD von MFRE und von KMC gezeigt, obwohl die MFRE drei Aspekte vernachlässigen:

- Vielteilchen-Korrelationen
- Fluktuationen in der Einfangzone und der Morphologie der Inseln
- Koaleszenzen; obwohl sie im Anfangswachstum zwar selten sind, können sie starken Einfluss aufweisen.

Das lineare Verhalten in s der σ_s für große Inseln wurde geschätzt und der Anstieg $a(\Theta)$ sowie das Restglied $b(\Theta)$ in Abhängigkeit von Θ dargestellt. Die Größen $\sigma_1(\Theta)$ und $\bar{\sigma}(\Theta)$ werden ebenfalls gezeigt. Die ISD der MFRE wurden außerdem für drei Spezialfälle betrachtet

1. $\kappa_s = 0$, für σ_s wurden die Werte aus der Simulation genommen.
2. $\sigma_{s>1} = a(\Theta) \cdot s + b(\Theta)$, für σ_1 wurde der Wert aus der Simulation genommen.
3. $\sigma_{s>1} = \bar{\sigma}(\Theta)$, für σ_1 wurde der Wert aus der Simulation genommen.

Der erste Fall liefert gute Ergebnisse, jedoch keine Übereinstimmung der ISD zwischen MFRE und KMC. Der Einfluss der κ_s nimmt jedoch für punktförmige und kompakte Inseln mit größerem Γ ab (siehe Anhang B). Die Punkte 2 und 3 weisen beide drastische Unterschiede zur ISD der KMC auf. Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die komplette s - und Θ -Abhängigkeit der Aggregationszahlen $\sigma_s(\Theta)$ und der direkten Einfangflächen $\kappa_s(\Theta)$ berücksichtigt werden müssen, um eine Übereinstimmung der ISD von MFRE und KMC zu erreichen. Es sei angemerkt, dass die Θ -Abhängigkeit für $\Gamma \rightarrow \infty$ verschwindet.

5.2 Zweite Veröffentlichung

Capture numbers and island size distributions in models of submonolayer surface growth

Martin Körner, Mario Einax, and Philipp Maass

PRB **86**, 085403 (2012)

In diesem Artikel [118] werden drei Inselnformen (punktförmige, fraktale und kompakte Inseln) behandelt. Für alle drei werden die $\sigma_s(\Theta)$ dargestellt. Die ISD aus MFRE und KMC stimmt für punktförmige und für fraktale Inseln quantitativ überein, aber aufgrund von Koaleszenz nicht für kompakte. Die Koaleszenz wird in den MFRE nicht erfasst, da entsprechende Terme fehlen. Es wird jedoch gezeigt, dass durch Messen der Subinselgrößenverteilung n'_s , der dazugehörigen Subinsel-Aggregationszahlen σ'_s und der direkten Subinsel-Einfangflächen κ'_s die MFRE Koaleszenz-bereinigt integriert werden können und die richtige Subinselverteilung für kompakte Inseln erhalten wird.

Weiterhin wird gezeigt, dass sich die Finger fraktaler Inseln meiden, wodurch sich Verarmungszonen zwischen ihnen bilden. Dadurch koaleszieren fraktale Inseln bei höheren Bedeckungen als kompakte Inseln. Daher können die MFRE für Bedeckungen kleiner als $\Theta < 0,2$ die ISD von fraktalen Inseln richtig vorhersagen.

Die freie Diffusionslänge

$$1/\xi^2 = 2\sigma_1 n_1 + \sum_{s>2} \sigma_s n_s \quad (5.5)$$

(siehe Abschnitt 3.1) wird aus der Simulation bestimmt. Die selbstkonsistenten Aggregationszahlen

$$\sigma_s^{\text{SC}} = 2\pi \frac{R_s}{\xi(1-\Theta)} \frac{K_1(R_s/\xi)}{K_0(R_s/\xi)}. \quad (5.6)$$

werden mit den bestimmten ξ berechnet und für jede der drei Inselnformen mit den durch die KMC bestimmten σ_s verglichen. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Aggregationszahlen zeigt, dass durch die Selbstkonsistenz-Theorie eine falsche s -Abhängigkeit vor allem für große s vorhergesagt wird.

Die skalierte ISD

$$n_s = \frac{\Theta}{\bar{s}^2} f(s/\bar{s}) \quad (5.7)$$

wird für verschiedene Θ und Γ für alle drei Inselnformen gezeigt. Im Gegensatz zu Amar und Family [82, 83] wird keine universelle Kurve erhalten, welche unabhängig von der Morphologie ist. Unsere Ergebnisse decken sich mit Arbeiten von Bartelt und Evans [43, 56, 115]. Wir zeigen erstmals, dass für $\Gamma \rightarrow \infty$ sowohl die skalierte ISD $f(x)$ als auch die skalierten Aggregationszahlen $C(x)$ für Punktinseln unabhängig von Θ sind. Das bedeutet, dass sowohl von der ISD als auch von den Aggregationszahlen ein Skalenverhalten vorliegt.

Des Weiteren wird die Gültigkeit der von Bartelt und Evans hergeleiteten [56] Gleichung (3.39) für die skalierte Inselgrößenverteilung bewiesen. Dazu wurde $C(x)$ durch die ISD der KMC-Simulation und anschließend selbst-

konsistent $f(x)$ durch $C(x)$ bestimmt. Die berechneten $f(x)$ und $C(x)$ stimmen mit den Ergebnissen der KMC-Simulation für punktförmige und kompakte Inseln überein. Für fraktale Inseln sind Unterschiede erkennbar. Wie im Anhang B beschrieben wird, gilt Gleichung (3.39) unter der Annahme, dass die mittlere Inselgröße mit einer höheren Potenz bezüglich Γ wächst als die mittlere, direkte Einfangfläche. Dies ist für fraktale Inseln nicht gültig und zusätzliche Terme müssen berücksichtigt werden.

Durch die selbstkonsistente Beweisführung wird eine neue Methode zur Bestimmung von $C(x)$ aus dem Experiment aufgezeigt. Diese Methode wird im Anhang B näher erläutert. Im Gegensatz zu der meist üblichen Bestimmungsmethode der Aggregationszahlen mithilfe der Einfangzonen (siehe Abschnitt 3.2) werden durch die hier vorgeschlagene Methode die skalierten Aggregationszahlen direkt erhalten.

6 Veröffentlichung zu C₆₀ Wachstum auf CaF₂(111)

Second-Layer Induced Island Morphologies in Thin-Film Growth of Fullerenes

Martin Körner, Felix Loske, Mario Einax, Angelika Kühnle, Michael Reichling, and Philipp Maass
PRL **107**, 016101 (2011)

Dieses Kapitel befasst sich mit der Morphologieentstehung von C₆₀-Inseln auf CaF₂(111), welche bei höheren Temperaturen stark durch Entnetzung getrieben ist. Entnetzung tritt unter anderem auf, wenn die Bindungsenergie der Monomere untereinander größer ist als die Bindungsenergie zwischen Monomer und Substrat. Dadurch ist es energetisch günstig, wenn Monomere aus der ersten in die zweite Lage springen. Folglich ist die relative Zweitlagen-Bedeckung einer Insel³² größer als Θ (für $\Theta \lesssim 0,05$, siehe Anhang D). Entnetzung ist bei vielen organischen Verbindungen beobachtbar [28], zum Beispiel bei Pentacen auf SiO₂ oder Au [119] und Perylen auf Au oder Cu [120].

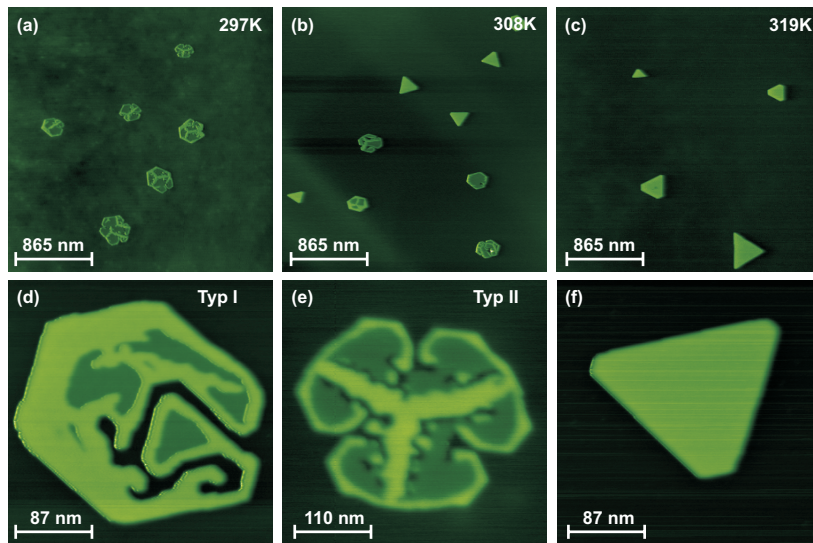
C₆₀-Moleküle wurden in der Gruppe von Herrn Grütter auf KBr und NaCl [12, 13] und in der Gruppe von Frau Kühnle auf CaF₂ [14, 121] aufgedampft. Abbildungen 13 (a)-(c) zeigen Inseln bei verschiedenen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen entstehen hexagonale, kompakte, einlagige Inseln, da Entnetzung nicht stattfindet. Bei mittleren Temperaturen ist Entnetzung auf einer Zeitskala möglich, die leicht größer ist als die des Einfangs von C₆₀-Molekülen während der Bedampfungsphase. Es wachsen hexagonale Inseln, welche im Nachhinein entnetzen und dadurch eine verästelte, fraktale, vorwiegend zweilagige Struktur aufweisen. Bei hohen Temperaturen findet Entnetzung bereits bei kleinen Inseln während der Deposition statt, dabei entstehen dreieckige kompakte, mehrlagige Inseln. Um diese temperaturabhängige Morphologieentstehung und -unterschiede zu untersuchen, wurde ein Modell entwickelt. Die Parameter wurden zum Einen aus der Literatur und zum Anderen von Herrn Loske bestimmt [14]. Lediglich die Entnetzungsbarriere $E_{1,2}$ muss noch ermittelt werden. Sie ist die Prozessbarriere für einen Sprung aus der ersten Lage über zwei nächste Nachbarn in die zweite Lage³³ und wurde als freier Eingabewert angepasst, so dass wie im Experiment bei 308 K ein gleiches 1:1-Verhältnis von dreieckigen zu fraktalen Inseln in der Simulation entsteht. Dadurch wurde erstmals für C₆₀ auf CaF₂(111) eine Abschätzung von $E_{1,2} \approx 0,42$ eV berechnet. Die Rate für einen Emtnetzungsprung ist durch

$$\gamma_{\text{Entnetzung}} = \nu a^2 e^{-E_{1,2}/k_B T} e^{((\eta_2 - \eta_1)E_B/2k_B T)} \quad (6.1)$$

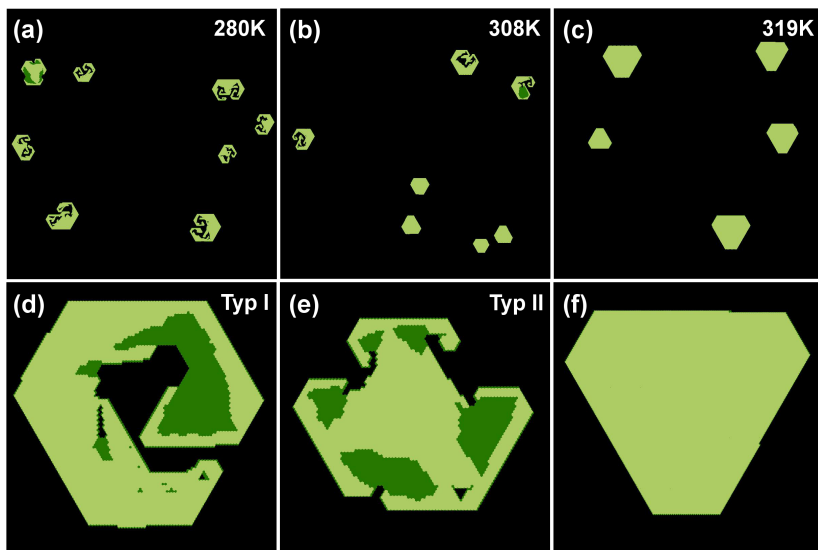
gegeben. Hier ist E_B die Bindungsenergie zwischen zwei C₆₀-Molekülen, η_1 die Anzahl der Nachbarn in erster Lage und η_2 die in der zweiten Lage. Diese Rate liegt besonders hoch, wenn die Anzahl der Nachbarn in der ersten Lage gering (also für C₆₀ am Rand einer Insel) und in der zweiten Lage hoch ist. Wenn

³² Mit der Fläche der ersten Lage A_1 und der Fläche der zweiten Lage A_2 ergibt sich die relative Zweitlagen-Bedeckung zu A_2/A_1 .

³³ Siehe Abbildung 14 und Abbildung 1 (f) im Abschnitt 2 auf Seite 7.



Experiment (Mit Genehmigung von F. Loske [121])



KMC-Simulation

Abbildung 13: AFM-Aufnahmen aus dem Experiment und Ergebnisse aus KMC-Simulationen. Die erste Lage ist dunkelgrün und die zweite Lage hellgrün dargestellt. (a)-(c) zeigen Ausschnitte der Oberfläche für verschiedene Temperaturen: (a) bei niedrigen Temperaturen sind nur hexagonale fraktale Inseln zu erkennen, (b) bei 308 K sind fraktale und dreieckige Inseln im Verhältnis 1 : 1 vorhanden, (c) bei hohen Temperaturen wachsen nur zweilagige, dreieckige Inseln, (d)-(f) zeigen je eine Insel: (d) fraktale Insel des Typs I, (e) fraktale Insel des Typs II und (f) kompakte dreieckige Insel.

ein C₆₀-Molekül nach einem Entnetzungsprung mindestens ein anderes C₆₀ als Nachbarn in zweiter Lage besitzt, so wird dies als unterstützte Entnetzung bezeichnet.

Mit Hilfe der Rate (6.1) lässt sich das Wachstum von Mauern³⁴ am Rand von fraktalen Inseln erklären. Diese wachsen an ihren Endpunkten weiter entlang dem Rand einer Insel, da hier ein unterstütztes Entnetzen möglich ist. Bewegen sich zwei Mauerenden aufeinander zu (z. B. kurz bevor eine Mauer vollständig um eine Insel herumgewachsen ist), bildet sich ein Trichter zwischen ihnen und ein Graben wächst in das Innere der Insel.

In den Simulationen sind zwei fraktale Inseln unterscheidbar. Bei Inseln des Typs I wächst nur ein Graben (siehe Abbildung 13 (d)). Bereits während der Bedampfung bildet sich eine Zweitlagen-Insel direkt am Rand der Insel, so dass an dieser Stelle unterstütztes Entnetzen stattfindet. Nach der Bedampfung wächst die Mauer in beide Richtungen um die Insel herum, so dass sich der Trichter meist gegenüberliegend zum einstigen Zweitlagen-Nucleus befindet. Die Inseln des Typs II besitzen eine Kleeblatt-ähnliche Struktur (siehe Abbildung 13 (e)), bei der drei Gräben in das Innere der Insel wachsen. Der Zweitlagen-Keim befindet sich bei diesem Inseltyp in der Mitte der Insel, so dass kein unterstütztes Entnetzen am Rand der Insel möglich ist. Nach der Bedampfungsphase finden selten aufwärts gerichtete Sprünge statt. Diese Zweitlagen-C₆₀ diffundieren und lagern sich an die Zweitlagen-Insel an, welche selbst dreieckig wächst. Diese Zweitlagen-Insel wächst dadurch langsam mit ihren drei Spitzen in Richtung des Randes der Erstlagen-Insel, welche selbst schrumpft, da mehr und mehr C₆₀ entnetzen. Wenn eine Spitze den Rand berührt, beginnen von dieser Stelle aus Mauern durch unterstütztes Entnetzen zu wachsen. Die Erstlagen-Insel beginnt stark zu schrumpfen und kurz darauf berühren auch die anderen beiden Spitzen den Rand und es beginnen hier ebenfalls Mauern zu wachsen. Resultierend beginnt zwischen je zwei Spitzen der Zweitlagen-Insel ein Graben zu wachsen. Beide Inseltypen konnten im Experiment nachgewiesen werden.

Die Besetzung der zweiten Lage führt zu A-Kanten und B-Kanten. Eine hexagonale, kompakte, zweilagige Insel hat sowohl drei A- als auch drei B-Kanten, welche alternierend um je 120° zueinander gedreht sind. Aggregierte C₆₀-Moleküle diffundieren schnell an diesen Kanten entlang, da sie nur zweifach gebunden sind. Für einen Entnetzungsprung werden mindestens zwei C₆₀ an einer A-Kante und mindestens drei an einer B-Kante benötigt (siehe Abbildung 14). Findet ein solcher aufwärts gerichteter Sprung statt, so sind die zwei bzw. drei C₆₀-Moleküle an der Kante fest gebunden. Sie wirken als eine Art Falle für weitere C₆₀, welche an den Kanten der Insel diffundieren, da diese dort dreifach gebunden werden können. Durch die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit werden weitere Entnetzungsprünge vorwiegend an dieser Stelle stattfinden. Somit entsteht eine Reihe, die entlang der Kante zu den Ecken hin wächst. Eine solche Reihe ist beispielsweise in Abbildung 13 (d) (KMC-Simulation) sowohl an der unteren als auch an der linken oberen Kante zu erkennen. Da bereits zwei C₆₀-Moleküle an einer glatten A-Kante

³⁴ Mit dem Begriff der Mauer ist ein dünner Bereich am Rand der Insel gemeint, welcher in der zweiten Lage bedeckt ist.

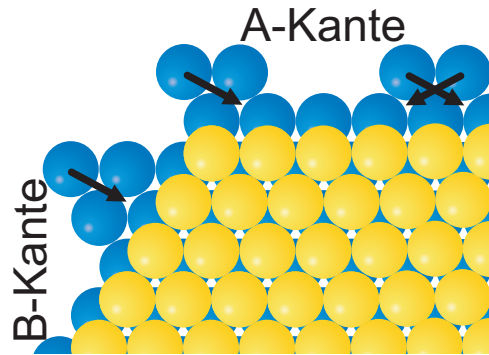


Abbildung 14: Ausschnitt einer C_{60} -Insel: Blau markiert sind C_{60} der ersten und gelb markiert C_{60} der zweiten Lage. An der A-Kante können bereits zwei C_{60} einen Entnetzungsprung vollführen und somit den Keim einer neuen Reihe bilden. Dabei ist das Entnetzen an der Ecke der Insel energetisch vorteilhafter, da ein C_{60} nur zwei Nachbarn in der ersten Lage besitzt. An der B-Kante werden mindestens drei C_{60} für einen aufwärts gerichteten Sprung benötigt.

entnetzen können, entstehen vorwiegend an den A-Kanten neue Reihen. Die Insel wächst somit senkrecht zu den A-Kanten, wodurch die B-Kanten immer länger werden. Die Entnetzungswahrscheinlichkeit an einer Kante ist auch abhängig von deren relativen Länge zur gesamten Randlänge der Insel. Sinkt die relative Länge, nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für einen Entnetzungsprung an dieser Kante ab. Daher wird die Insel so lange bevorzugt senkrecht zu den A-Kanten wachsen, bis diese so klein in Relation zum Umfang der Insel geworden sind, dass gleich viele aufwärts gerichtete Sprünge an A- und B-Kanten stattfinden. Die resultierende Morphologie ist kompakt und dreieckig mit stumpfen Spitzen (siehe Abbildung 13 (f)).

Im Experiment sind häufig stabile Inseln³⁵ mit unbesetzter zweiter Lage zu erkennen, die von besetzten Zweitlagen-Gebieten umschlossen sind. Dies ist in der Simulation sehr selten der Fall. Ein weiterer Unterschied zwischen Experiment und Simulationen betrifft die Morphologie von fraktalen Inseln des Typs I. Wenn in der Simulation der Kanal zu wachsen beginnt, so berührt er auch gleich das gegenüberliegende Ende der Insel. Dadurch teilt sich der Kanal auf und es wachsen zwei neue Kanäle jeweils nach links und rechts. Diese markante Zweiteilung des Kanals ist im Experiment nicht beobachtbar. Beide Unterschiede lassen sich auf die Inselgröße zurückführen. Mit den gewählten Parametern entstehen in der Simulation deutlich kleinere Inseln als im Experiment (rund die Hälfte bis zwei Drittel weniger im Durchmesser). Dadurch ist im Inselinneren nicht genügend freie Fläche für das Kanalwachstum verfügbar.

Im Experiment sind die Finger der dreieckigen Zweitlagen-Inseln deutlich dünner als in der Simulation. Um die gleiche Inselmorphologie zu erhalten, müssten die Kanten- und Eckdiffusion mit entsprechenden Parametern einge-

³⁵ Stabil während der Reifung, das heißt, es wurde keine weitere Entnetzung festgestellt.

fügt werden. Auf diese Detailtiefe wurde verzichtet, da das Ziel dieser Arbeit in dem grundlegenden Verständnis der Morphologieentstehung liegt und nicht in der exakten Reproduzierung der Inselformen. Weiterhin beruht das verwendete Modell auf zwei Annahmen, einer schwachen Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat und auf einer isotropen Wechselwirkung der C₆₀-Moleküle untereinander ("bond-counting"). Die gewonnenen Erkenntnisse sind daher allgemein auf Fullerene auf Isolatoren anwendbar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit behandelte das Inselwachstum auf Oberflächen im Submonolagen-Bereich. Dabei wurde eine Vielzahl an Problemstellungen aufgezeigt und gelöst. Für diese Arbeit wurden eigens mehrere KMC-Simulationen und eine grafische Oberfläche zur Visualisierung der Ergebnisse erstellt.

Im Abschnitt 5 konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass Ratengleichungen (MFRE) die richtige ISD wiedergeben können, wenn die Aggregationszahlen σ_s und die direkten Einfangflächen κ_s in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ und von der Inselgröße s bestimmt werden. Dies konnte durch viele rechenintensive KMC-Simulationen für drei Morphologien dargelegt werden. Da die hier verwendeten MFRE keine Koaleszenzterme beinhalten, mussten für kompakte Inseln die Sub-ISD und die Subinsel-Aggregationszahlen bestimmt werden, um eine Übereinstimmung der Sub-ISD von KMC-Simulation und MFRE zu erreichen. Dies ist für fraktale Inseln bis zu einer Bedeckung von $\Theta \approx 0,2$ nicht nötig, da sie im Gegensatz zu kompakten Inseln erst später koaleszieren. Es wurde gezeigt, dass sich die Finger fraktaler Inseln meiden und sie daher abschirmend für frei diffundierende Monomere wirken. Es stellt sich dadurch eine geringere Monomerdichte zwischen fraktalen Inseln ein.

In der Literatur wird häufig die skalierte ISD in Form der Gleichung (3.33) auf Seite 25 als Θ -unabhängig angenommen. In dieser Arbeit wurde dies erstmals für $D/F = \Gamma \rightarrow \infty$ bewiesen. Im gleichen Zusammenhang wurde auch gezeigt, dass die skalierten Aggregationszahlen ebenfalls Θ -unabhängig werden. Die Gültigkeit von Gleichung (3.39) auf Seite 26 wurde bestätigt und darüber hinaus eine neue Methode vorgeschlagen, wie die skalierten Aggregationszahlen aus dem Experiment bestimmt werden können.

In Zukunft kann man Koaleszenzraten und für den Fall eines kritischen Keims $i > 1$ auch Dissotioationsraten durch KMC-Simulationen bestimmen. Anschließend bleibt zu prüfen, ob die MFRE auch für diese Systeme die ISD korrekt vorhersagen können. Dadurch kann einerseits untersucht werden, ob die MFRE mithilfe eines Koaleszenzterms auch im Koaleszenzregime die ISD richtig reproduzieren können und andererseits die Gültigkeit der Walton-Relation bestätigt wird. Weiterführend kann dann die Veränderung der ISD während der Reifung untersucht werden. Eine wichtige Fragestellung ist die Existenz einer Morphologie- und Gittertyp-unabhängigen, universellen Kurve der ISD nach der Reifung. Die hierbei wichtigen Parameter³⁶ sind die skalierten Aggregationszahlen $C(x)$ und die skalierten Dissoziationsraten $K(x)$. Ich bin der Meinung, dass das Verhältnis von $C(x)/K(x)$ die Form der skalierten, gereiften ISD steuert, da es bestimmt, an welchen Stellen die ISD abfällt und an welchen sie dafür wächst. Dieser Ansatz sollte mithilfe des thermodynamischen Grenzwertes überprüft werden.

Des Weiteren lassen sich durch erneute Simulationen für jede Insel einzeln die Aggregationszahlen und die Einfangzonen bestimmen, wodurch man die Korrelation zwischen beiden Größen erhält. Dadurch kann die eine Größe in die andere umgerechnet werden und dies bietet eine weitere Möglichkeit,

³⁶ Für Systeme, in denen dynamische Reifung also durch Diffusion und Koaleszenz von Inseln vernachlässigbar ist.

Aggregationszahlen durch Einfangzonen aus dem Experiment zu bestimmen.

Der Abschnitt 6 befasst sich mit der Morphologieentstehung von C_{60} -Inseln auf $CaF_2(111)$. Diese weisen abhängig von der Temperatur unterschiedliche Strukturen auf. Durch Erhöhen der Temperatur verändert sich die Inselform von kompakten, einlagigen, hexagonalen (unterhalb von 217 K) zu teils hexagonalen, fraktalen, vorwiegend zweilagigen (unterhalb von 319 K) bis hin zu kompakten, dreieckigen, zweilagigen Inseln (oberhalb von 297 K). Die Ausbildung dieser Inselmorphologien wurde in dieser Arbeit erklärt. Dabei wurde der neue Mechanismus des unterstützten Entnetzens aufgedeckt, welcher die Mauer- und Grabenbildung von fraktalen Inseln treibt. Die Ausbildung von A- und B-Kanten sowie die Morphologieentstehung der dreieckigen Zweitlagen-Inseln sind abhängig von der Zweitenlage-Besetzung. Es wurde daher gezeigt, dass die Inselmorphologie von C_{60} auf $CaF_2(111)$ nicht durch das Substrat, sondern durch die Besetzung der zweiten Lage beeinflusst wird. Die Entnetzungsbarriere wurde für dieses System zu $E_{1,2} \approx 0,42$ eV angegeben. Die erbrachten Erklärungen beruhen auf einer schwachen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat sowie ungerichteten Verbindungen der Moleküle untereinander ("bond-counting"). Sie sind somit nicht nur speziell für C_{60} auf $CaF_2(111)$, sondern auch für ähnliche Systeme gültig. Es sollte untersucht werden, ob der Mechanismus des unterstützten Entnetzens im Allgemeinen bei organischen Molekülen auf isolierenden Oberflächen eine wichtige Rolle spielt.

Da mit den gewählten Parametern in der Simulation deutlich kleinere Inseln als im Experiment entstehen, könnten durch Eininsel-Simulation mit vorgegebener Inselgröße neue Rückschlüsse auf die genauen Dynamiken im Kanalwachstum gezogen werden. Besonders interessant sind dabei die Entstehung der auffälligen 300° -Kurven innerhalb eines Kanals. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Fragestellung, ob Kanäle eher in der Nähe einer Ecke oder in der Mitte einer Kante anfangen zu wachsen. Weiter sollten charakteristische Größen wie die Kanal- und die Mauerdicke in Abhängigkeit der Diffusionsbarriere in zweiter Lage und der Entnetzungsbarriere untersucht werden. Die Relation der Längen von A- und B-Kanten bei dreieckigen Inseln stellt eine experimentell einfach messbare Größe dar, für die eventuell ein analytischer Ausdruck hergeleitet werden kann.

A Skalierte Inseldichte N

Wie im Abschnitt 3 erklärt wird, lassen sich die MFRE unter den Näherungen $k_{s>i} = 0$ und $D\sigma_{s-1}n_1n_{s-1} = k_s n_s$ mithilfe einer allgemeineren Form der Walton-Relation [26]

$$n_s = n_1 \prod_{j=2}^s D n_1 \frac{\sigma_{j-1}}{k_j} = D^{s-1} n_1^s \prod_{j=2}^s \frac{\sigma_{j-1}}{k_j} = n_1^s e^{E_s/k_B T} \prod_{j=1}^{s-1} m_s = n_1^s M_s e^{E_s/k_B T} \quad (\text{A.1})$$

auf zwei Gleichungen reduzieren

$$\frac{dn_1}{d\tilde{\Theta}} = (1 - \Theta) - \Gamma(1 + \delta_{i,1})\sigma_i M_i e^{E_i/k_B T} n_1^{i+1} - \Gamma \bar{\sigma} n_1 N \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{dN}{d\tilde{\Theta}} = \Gamma \sigma_i M_i e^{E_i/k_B T} n_1^{i+1}. \quad (\text{A.3})$$

Die Bedeckung $\Theta = \sum_{s \geq 1} s n_s$ entspricht der mit erster Lage bedeckten Oberfläche und $\tilde{\Theta} = Ft$ gibt die Menge deponierter Monomere auf der Oberfläche an. Es wird dabei die mittlere Aggregationszahl $\bar{\sigma} = 1/N \sum_{s>i} n_s \sigma_s$ und das Verhältnis $\Gamma = D/Fa^4$ verwendet, welches in Experimenten viele Größenordnungen größer als Eins umfasst ($10^5 < \Gamma < 10^{12}$). Dieterich et al. [38] führen daher Skalenansätze für die Monomerdichte $n_1(\tilde{\Theta}) \approx n_{1,\infty}(\tilde{\Theta})\Gamma^{-\varsigma}$ und für die Inseldichte $N(\tilde{\Theta}) \approx N_\infty(\tilde{\Theta})\Gamma^{-\chi}$ für den Grenzwert $\Gamma \rightarrow \infty$ ein, wobei $\varsigma > 0$ und $\chi > 0$ gilt, da sowohl n_1 als auch N bei konstantem $\tilde{\Theta}$ mit steigendem Γ fallen müssen. Es folgt

$$\Gamma^{-\varsigma} \frac{dn_{1,\infty}}{d\tilde{\Theta}} \approx (1 - \Theta) - (1 + \delta_{i,1})\sigma_i M_i e^{E_i/k_B T} \Gamma^{1-(i+1)\varsigma} n_{1,\infty}^{i+1} - \bar{\sigma} \Gamma^{1-\varsigma-\chi} n_{1,\infty} N_\infty \quad (\text{A.4})$$

$$\Gamma^{-\chi} \frac{dN_\infty}{d\tilde{\Theta}} \approx \sigma_i M_i \Gamma^{1-(i+1)\varsigma} n_{1,\infty}^{i+1}. \quad (\text{A.5})$$

Für $\chi = (i+1)\varsigma - 1$ wird Gleichung A.5 unabhängig von Γ . Diese Gleichung in Gleichung A.4 eingesetzt, ergibt

$$\Gamma^{-\varsigma} \frac{dn_{1,\infty}}{d\tilde{\Theta}} \approx (1 - \Theta) - (1 + \delta_{i,1})\sigma_i M_i e^{E_i/k_B T} \Gamma^{-\chi} n_{1,\infty}^{i+1} - \bar{\sigma} \Gamma^{1-\varsigma-\chi} n_{1,\infty} N_\infty. \quad (\text{A.6})$$

Mit $0 = 1 - \varsigma - \chi$ folgt

$$\Gamma^{-\varsigma} \frac{dn_{1,\infty}}{d\tilde{\Theta}} \approx (1 - \Theta) - (1 + \delta_{i,1})\sigma_i M_i e^{E_i/k_B T} \Gamma^{-\chi} n_{1,\infty}^{i+1} - \bar{\sigma} n_{1,\infty} N_\infty \quad (\text{A.7})$$

Für $\Gamma \rightarrow \infty$ sind die Terme proportional zu $\Gamma^{-\varsigma}$ und $\Gamma^{-\chi}$ vernachlässigbar und aus Gleichung (A.2) folgt

$$\begin{aligned} 0 &= (1 - \Theta) - \Gamma \bar{\sigma} n_1 N \\ n_1 &= \frac{(1 - \Theta)}{\Gamma \bar{\sigma} N}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Gleichung (A.8) wird in der Literatur auch als quasi-stationäre Näherung bezeichnet. Die Monomerdichte n_1 kann nun in Gleichung (A.3) eingesetzt werden. Für Punktinseln können $(1 - \Theta) \approx 1$ und $\tilde{\Theta} \approx \Theta$ genähert werden und man erhält

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\Theta} &= \Gamma \sigma_i M_i e^{E_i/k_B T} \left(\frac{1}{\Gamma \bar{\sigma} N} \right)^{i+1} \\ N^{i+1} dN &= \frac{\sigma_i M_i e^{E_i/k_B T}}{\bar{\sigma}} \Gamma^{-i} d\Theta \\ N &= \left((i+2) \frac{\sigma_i M_i}{\bar{\sigma}^{i+1}} \right)^{1/i+2} \Theta^{1/i+2} \Gamma^{-i/i+2} e^{E_i/(i+2)k_B T}. \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

Im Falle ausgedehnter Inseln folgt aus Gleichung (A.3) unter Berücksichtigung des Terms $(1 - \Theta)$ und des funktionellen Zusammenhangs $\Theta = 1 - \exp(-\tilde{\Theta})$ (siehe Anhang D)

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\tilde{\Theta}} &= \frac{d\Theta}{d\tilde{\Theta}} \frac{dN}{d\Theta} = \frac{d(1 - \exp(-\tilde{\Theta}))}{d\tilde{\Theta}} \frac{dN}{d\Theta} = \exp(-\tilde{\Theta}) \frac{dN}{d\Theta} = (1 - \Theta) \frac{dN}{d\Theta} \\ \frac{dN}{d\Theta} &= \Gamma \sigma_i M_i e^{E_i/k_B T} \frac{(1 - \Theta)^i}{(\Gamma \bar{\sigma} N)^{i+1}} \\ N &= \left(\frac{\sigma_i M_i}{\bar{\sigma}^{i+1}} \right)^{1/i+2} \left(\frac{1 - (1 - \Theta)^{i+1}}{i+1} \right)^{1/i+2} \Gamma^{-i/i+2} e^{E_i/(i+2)k_B T}. \quad (\text{A.10}) \end{aligned}$$

Für die mittlere Inselgröße

$$\bar{s} = \frac{\sum_{s>1} s n_s}{\sum_{s>1} n_s} \approx \frac{\Theta}{N} \quad (\text{A.11})$$

folgt für Punktinseln mit Gleichung (A.9)

$$\bar{s} \approx c \Theta^{i+1/i+2} = c \Theta^z \quad (\text{A.12})$$

mit der systemabhängigen Konstante c .

B Skalierte Inselgrößenverteilung n_s

Für die Inseldichte n_s lautet die Ratengleichung (siehe Abschnitt 3)

$$\begin{aligned} \frac{dn_s}{dt} &= D \sigma_{s-1} n_{s-1} n_1 - D \sigma_s n_s n_1 + F \kappa_{s-1} n_{s-1} - F \kappa_s n_s \\ \frac{dn_s}{dFt} = \frac{dn_s}{d\tilde{\Theta}} &= \Gamma \sigma_{s-1} n_{s-1} n_1 - \Gamma \sigma_s n_s n_1 + \kappa_{s-1} n_{s-1} - \kappa_s n_s \\ (1 - \Theta) \frac{dn_s}{d\Theta} &= \Gamma \sigma_{s-1} n_{s-1} n_1 - \Gamma \sigma_s n_s n_1 + \kappa_{s-1} n_{s-1} - \kappa_s n_s. \quad (\text{B.1}) \end{aligned}$$

Für $\Gamma \rightarrow \infty$ geht $\bar{s} \rightarrow \infty$, dadurch wird die Variable $x = s/\bar{s}$ kontinuierlich. Die Inseldichte n_s kann daher ebenfalls als kontinuierliche Funktion $f(x)$ aufgefasst werden. Durch die Normierungsbedingungen $\int_0^\infty f(x) dx = 1$ und die Festlegung $\bar{x} = \int_0^\infty x f(x) dx = 1$ folgt

$$f(x) = \frac{\bar{s}^2}{\Theta} n_s. \quad (\text{B.2})$$

Im Folgendem wird jede Seite von Gleichung (B.1) einzeln für $\Gamma \rightarrow \infty$ betrachtet. Dabei wird der Skalenansatz $\bar{s} \approx \Theta^z$ verwendet und formal angenommen, dass die Funktion $f(x(\Theta), \Theta)$ von $x(\Theta) = s/\bar{s}(\Theta)$ und Θ abhängt. Zuerst wird die linke Seite behandelt, dabei wird der Term $(1 - \Theta)$ der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_s}{d\Theta} &= \frac{d\frac{\Theta}{\bar{s}^2}f(x)}{d\Theta} = \frac{d\Theta^{1-2z}f(x)}{d\Theta} \\
 &= (1-2z)\Theta^{-2z}f(x) + \Theta^{1-2z}\frac{df(x)}{d\Theta} \\
 &= \frac{1}{\bar{s}^2}(1-2z)f(x) + \frac{\Theta}{\bar{s}^2}\left(\frac{dx}{d\Theta}\frac{\partial f(x)}{\partial x} + \frac{\partial f(x)}{\partial \Theta}\right) \\
 &= \frac{1}{\bar{s}^2}(1-2z)f(x) + \frac{\Theta}{\bar{s}^2}\left(\frac{-zx}{\Theta}\frac{\partial f(x)}{\partial x} + \frac{\partial f(x)}{\partial \Theta}\right) \\
 &= \frac{1}{\bar{s}^2}\left((1-2z)f(x) - zx\frac{\partial f(x)}{\partial x} + \Theta\frac{\partial f(x)}{\partial \Theta}\right) \tag{B.3}
 \end{aligned}$$

Mit der Stationaritätsbedingung $(1 - \Theta) = \Gamma\bar{\sigma}Nn_1$ kann die rechte Seite der Gleichung (B.1) umgeformt werden zu

$$\begin{aligned}
 &\Gamma n_1 \frac{\sigma_{s-1}n_{s-1} - \sigma_s n_s}{\Delta s} + \frac{\kappa_{s-1}n_{s-1} - \kappa_s n_s}{\Delta s} \\
 &= \Gamma n_1 \left(\frac{\sigma_{s-1}n_{s-1} - \sigma_s n_s}{\bar{s}\Delta s/\bar{s}} \right) + \left(\frac{\kappa_{s-1}n_{s-1} - \kappa_s n_s}{\bar{s}\Delta s/\bar{s}} \right) \\
 &= \frac{(1-\Theta)}{\bar{\sigma}N} \left(\bar{\sigma} \frac{\Theta}{\bar{s}^2} \frac{-\partial(C(x)f(x))}{\bar{s}\partial x} \right) + \left(\bar{\kappa} \frac{\Theta}{\bar{s}^2} \frac{-\partial(K(x)f(x))}{\bar{s}\partial x} \right) \\
 &= -\frac{1}{\bar{s}^2} \left((1-\Theta) \frac{\partial(C(x)f(x))}{\partial x} + \Theta \frac{\bar{\kappa}}{\bar{s}} \frac{\partial(K(x)f(x))}{\partial x} \right). \tag{B.4}
 \end{aligned}$$

Aus den Gleichungen (B.3) und (B.4) ergibt sich

$$\begin{aligned}
 0 &= (1-2z)f - zx\frac{\partial f(x)}{\partial x} + \Theta\frac{\partial f(x)}{\partial \Theta} \\
 &\quad + \frac{\partial(C(x)f(x))}{\partial x} + \frac{\Theta}{(1-\Theta)}\frac{\bar{\kappa}}{\bar{s}}\frac{\partial(K(x)f(x))}{\partial x}. \tag{B.5}
 \end{aligned}$$

Nimmt man weiterhin an, dass $f(x)$ unabhängig von Θ ist, so ist $\Theta\frac{\partial f(x)}{\partial \Theta} = 0$.

Die skalierten Aggregationszahlen $C(x)$ ändern sich vorwiegend durch Nukleationen (siehe ‘‘Joint Probability Distribution (JPD)’’ im Abschnitt 3.2). Das Ende des Nukleationsregimes skaliert mit $\Theta_N \approx \Gamma^{-2/i+3}$ [3] und geht gegen Null für $\Gamma \rightarrow \infty$. Daher kann auch $C(x)$ in guter Näherung als Θ unabhängig angenommen werden.

Außerdem wurde unter der Annahme $\Theta = 1 - \exp(-\tilde{\Theta})$ (siehe Gleichung (D.1)) die Gleichheit

$$\frac{dN}{d\tilde{\Theta}} = (1-\Theta)\frac{dN}{d\Theta} \tag{B.6}$$

(siehe Gleichung (A.10)) verwendet. Die Gleichung (D.1) setzt voraus, dass die abwärts gerichteten Sprünge die aufwärts gerichteten Sprünge zwischen

den einzelnen Lagen ausgleichen, also der Netto-Monomerfluss zwischen den Lagen Null ist. Für kompakte Inseln gilt daher $\bar{\kappa} \approx \sqrt{\bar{s}}$. Dadurch geht $\bar{\kappa}/\bar{s} \rightarrow 0$ für $\Gamma \rightarrow \infty$.

Mit den drei Annahmen $\frac{\partial f(x)}{\partial \Theta} = 0$, $\frac{\partial C(x)}{\partial \Theta} = 0$ und $\bar{\kappa}/\bar{s} = 0$ ist die Lösung der partiellen Differentialgleichung (B.5)

$$f(x) = f(0) \exp \left(\int_0^x \frac{(2z-1) - \frac{dC(y)}{dy}}{C(y) - zy} dy \right). \quad (\text{B.7})$$

Dieses Ergebnis wird auch für Punktinseln erhalten, wenn die Terme $(1-\Theta) \approx 1$ und $Ft \approx \Theta$ in der Herleitung der Gleichungen (B.3) und (B.4) genähert werden.

Da sich im Allgemeinen für große Γ Werte die ISD einfacher als die σ_s durch Simulationen berechnen lassen und man im Experiment nur die ISD direkt bestimmen kann, ist das Lösen der Gleichung (B.5) nach

$$C(x) = \frac{\int_0^x \left((2z-1)f(y) + zy \frac{df(y)}{dy} \right) dy + C(0)f(0)}{f(x)} \quad (\text{B.8})$$

eine gute Methode zur Bestimmung der skalierten Aggregationszahlen anhand der skalierten ISD. Integriert man Gleichung B.5 über x erhält man einen Zusammenhang zwischen $C(0)$ und z [3, 58]

$$C(0) = \frac{1-z}{f(0)}. \quad (\text{B.9})$$

In der Simulation kann z durch $d \ln(\bar{s})/d \ln(\Theta)$ bestimmt werden. Im Experiment kann man z so wählen, dass $C(x)$ gegen eine Asymptote für $x \rightarrow \infty$ geht. Leider ist Gleichung (B.8) numerisch instabil, wenn $f(x)$ für große x auf Null abfällt. Alternativ kann Gleichung (B.7) nach

$$\frac{\partial C(x)}{\partial x} = (2z-1) - (C(x) - zx) \frac{d \ln(f(x))}{dx} \quad (\text{B.10})$$

umgestellt und die so erhaltene, partielle Differentialgleichung numerisch integriert werden. Der Fitparameter z wird auf gleiche Weise bestimmt. Das numerische Lösen der Gleichung (B.10) ist wesentlich stabiler als das Lösen der Gleichung (B.8).

C Selbstkonsistenz-Theorie

Die Ratengleichungen (MFRE) für ein ‘‘Hit and Stick’’ System ($i = 1$) lauten (siehe Abschnitt 3)

$$\frac{dn_1}{dt} = F(1-\Theta) - 2D\sigma_1 n_1^2 - Dn_1 \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s n_s \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{dn_s}{dt} = D\sigma_{s-1} n_1 n_{s-1} - D\sigma_s n_1 n_s \quad (s = 2, 3 \dots). \quad (\text{C.2})$$

Wie im Abschnitt 3.1 erklärt wurde, werden die $\sigma_s(\Theta)$ durch den Diffusionsgradienten der Monomerdichte $\tilde{n}_1(r)$ am Rand der Insel berechnet. Die Monomer-Diffusionsgleichung im Umfeld einer Insel der Größe s ist durch

$$\frac{\partial \tilde{n}_1(r)}{\partial t} = D\Delta \tilde{n}_1(r) + F(1 - \Theta) - \frac{D}{\xi^2} \tilde{n}_1(r) \quad (\text{C.3})$$

gegeben [36]. Für die lokale Monomerdichte wird $\lim_{r \rightarrow \infty} \tilde{n}_1(r) = n_1$ gefordert, wobei n_1 die globale Monomerdichte aus den MFRE ist. Für die freie mittlere Diffusionslänge ξ wird durch Vergleich von Gleichung (C.1) und (C.3)

$$1/\xi^2 = 2\sigma_1 n_1 + \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s n_s \quad (\text{C.4})$$

erhalten. Zieht man von Gleichung (C.3) die Gleichung (C.1) ab, ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 \approx \frac{\partial \tilde{n}_1(r)}{\partial t} - \frac{dn_1}{dt} &= D\Delta \tilde{n}_1(r) - \frac{D}{\xi^2} \tilde{n}_1(r) + 2D\sigma_1 n_1^2 + Dn_1 \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s n_s \\ &= D\Delta \tilde{n}_1(r) - \frac{D}{\xi^2} (\tilde{n}_1(r) - n_1). \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Diese radial symmetrische Helmholtzgleichung besitzt für die Randbedingung

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \tilde{n}_1(r) = n_1 \quad (\text{C.6})$$

die Lösung [41]

$$\tilde{n}_1(r) = n_1 - CK_0(r/\xi). \quad (\text{C.7})$$

Hier stellt $K_j(x)$ die modifizierte Besselfunktion der j -ten Ordnung dar [51]. Die Konstante C wird durch die Randbedingung für $r = R_s$ in Gleichung (C.5) bestimmt, wobei R_s der effektive Radius einer Insel der Größe s ist. Für den Fall $i = 1$ fällt die Monomerdichte $\tilde{n}_1(r)$ am Rand der Insel ($r = R_s$) auf Null ab und es folgt [50]

$$\tilde{n}_1(r) = n_1 \left[1 - \frac{K_0(r/\xi)}{K_0(R_s/\xi)} \right] \quad (\text{C.8})$$

und für σ_s erhält man

$$\sigma_s = \frac{2\pi R_s}{n_1} \left. \frac{\partial \tilde{n}_1(r)}{\partial r} \right|_{r=R_s} = 2\pi \frac{R_s}{\xi} \frac{K_1(R_s/\xi)}{K_0(R_s/\xi)}. \quad (\text{C.9})$$

Die σ_s können nun bei gegebenen n_s gemeinsam mit ξ selbstkonsistent durch Gleichung (C.4) und (C.9) bestimmt werden.

Während die globale Monomerdichte n_1 auf die gesamte Fläche normiert ist, sollte man die lokale Monomerdichte $\tilde{n}_1(r)$ jedoch auf die freie Fläche $(1 - \Theta)$ normieren [43, 122]. Dadurch wird aus Gleichung (C.3)

$$\frac{\partial (\tilde{n}_1(r)/(1-\Theta))}{\partial t} = D\Delta \frac{\tilde{n}_1(r)}{(1-\Theta)} + F(1 - \Theta) - \frac{D}{\xi^2} \frac{\tilde{n}_1(r)}{(1-\Theta)}. \quad (\text{C.10})$$

Aus dem Vergleich von Gleichung (C.1) und (C.10) folgt

$$\begin{aligned} 1/\xi^2 &= (1 - \Theta) \left(2\sigma_1 n_1 + \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s n_s \right) \\ &= 2\tilde{\sigma}_1 n_1 + \sum_{s=2}^{\infty} \tilde{\sigma}_s n_s \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

und analog zu Gleichung (C.5) ergibt sich

$$0 \approx \frac{\partial(\tilde{n}_1(r)/(1-\Theta))}{\partial t} - \frac{dn_1}{dt} = D\Delta \frac{\tilde{n}_1(r)}{(1-\Theta)} - \frac{D}{\xi^2(1-\Theta)}(\tilde{n}_1(r) - n_1) \quad (\text{C.12})$$

Da der Term $(1 - \Theta)$ wegfällt, entspricht die Randbedingung ebenfalls Gleichung (C.6). Somit ist die Lösung für $\tilde{n}(r)$ durch Gleichung (C.8) gegeben. Für die σ_s folgt nun [52]

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \left. \frac{2\pi R_s}{n_1} \frac{\partial(\tilde{n}_1(r)/(1-\Theta))}{\partial r} \right|_{r=R_s} \\ &= \frac{2\pi}{(1-\Theta)} \frac{R_s}{\xi} \frac{K_1(R_s/\xi)}{K_0(R_s/\xi)} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

$$\tilde{\sigma}_s = (1 - \Theta)\sigma_s = 2\pi \frac{R_s}{\xi} \frac{K_1(R_s/\xi)}{K_0(R_s/\xi)}. \quad (\text{C.14})$$

Die Gleichung (C.14) wird verwendet, um mit Gleichung (C.11) die mittlere freie Diffusionslänge ξ selbstkonsistent zu bestimmen. Sie wird demnach durch die Normierung von $\tilde{n}_1(r)$ auf die freie Fläche nicht beeinflusst. Mit dem berechneten ξ wird durch Gleichung (C.13) die σ_s bestimmt und mit Hilfe derer die MFRE integriert. Hier ergibt sich ein zusätzlicher $1/(1-\Theta)$ Term.

An dieser Stelle sei auf ein Problem beim Lösen der selbstkonsistenten MFRE aufmerksam gemacht. Es stellt sich die Frage, wie man ξ und σ_s numerisch während der Integration der Gleichung (C.1) und (C.2) bestimmt. Dazu wird die Nullstelle für ξ in Gleichung (C.4) bzw. (C.11) gesucht. Im Folgenden sind für den unnormierten Fall zwei mögliche Nullstellen-Gleichungen aufgestellt

$$f_I(\xi) = \xi^2 \left(2D\sigma_1(\xi)n_1 + D \sum_{s>2} \sigma_s n_s(\xi) \right) - 1 \quad (\text{C.15})$$

$$f_{II}(\xi) = 2D\sigma_1(\xi)n_1 + D \sum_{s>2} \sigma_s n_s(\xi) - 1/\xi^2. \quad (\text{C.16})$$

Beide Formeln liefern dasselbe Ergebnis, jedoch lässt sich die erste Gleichung numerisch leichter lösen als die zweite. Abbildung 15 zeigt beide Nullstellen-Gleichungen in Abhängigkeit von ξ . Vor allem bei niedrigen Bedeckungen³⁷ verläuft die Funktion $f_{II}(\xi)$ fast parallel zur ξ -Achse, wodurch die Bestimmung der exakten Nullstelle schwerfällt.

Abbildung 16 zeigt die ISD für verschiedene Lösungen der selbstkonsistenten MFRE. Die Wahl der Nullstellengleichung wirkt sich viel stärker auf die ISD aus als die Normierung von \tilde{n}_1 auf die freie Fläche $(1 - \Theta)$.

³⁷ Bei niedrigen Bedeckungen ist die freie Diffusionslänge ξ groß.

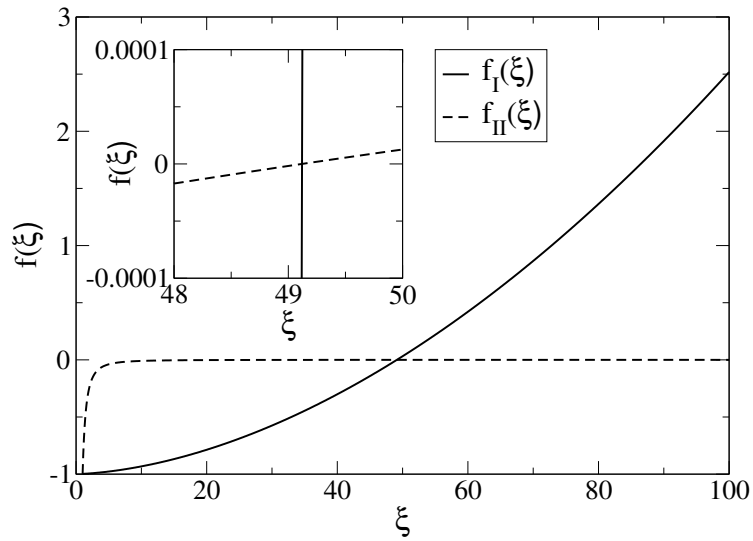


Abbildung 15: Nullstellengleichungen (C.15) und (C.16) für $\Theta = 1,6 \cdot 10^{-4}$, $\Gamma = 10^7$ und fraktale Inselmorphologie (“Hit and Stick”, $R_s = s^{1/1,72}$).

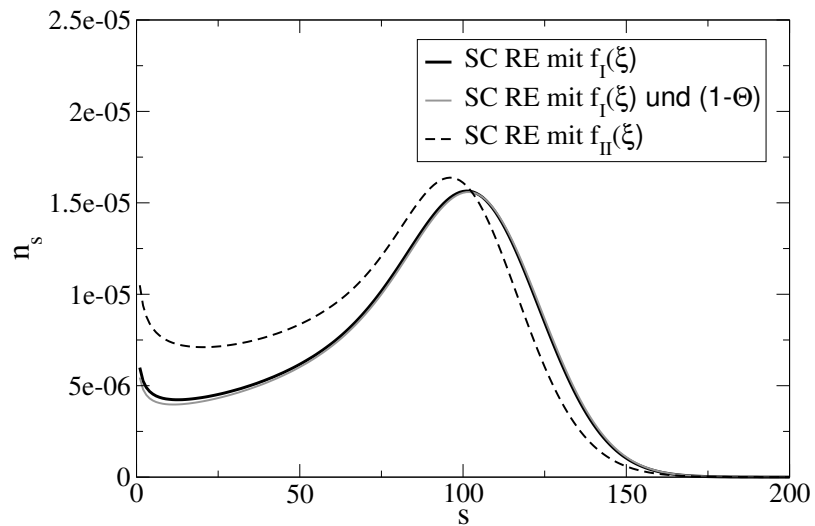


Abbildung 16: ISD bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,1$ für $\Gamma = 10^7$ und fraktale Inselmorphologie (“Hit and Stick”, $R_s = s^{1/1,72}$).

D Bedeckung Θ in Abhängigkeit von der Zeit t

In diesem Kapitel wird die Abhängigkeit der Bedeckung der ersten Lage Θ_1 und der zweiten Lage Θ_2 von F und t hergeleitet. Es werden kompakte Inseln angenommen, bei denen der Fluss an Monomeren zwischen den Lagen Null ist. Das bedeutet, dass gleich viele aufwärts gerichtete Sprünge stattfinden wie abwärts gerichtete. Des Weiteren ist die Anzahl frei diffundierender Monomere gering, so dass sich die Bedeckung Θ nur aus Inseln zusammensetzt. Für die erste Lage gilt

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta_1(t)}{dt} &= (1 - \Theta_1(t))F \\ \frac{1}{(1 - \Theta_1(t))} d\Theta_1 &= F dt \\ \Theta_1(t) &= 1 - e^{-Ft} \quad (\text{für } \Theta_1(0) = 0). \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

Eine Entwicklung in erster Ordnung ergibt $\Theta_1 = Ft$. Für die zweite Lage folgt nun

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta_2(t)}{dt} &= (\Theta_1(t) - \Theta_2(t))F \\ \frac{d\Theta_2(t)}{dt} &= (1 - e^{-Ft} - \Theta_2(t))F \\ \Theta_2(t) &= (1 - Fte^{-Ft} + Ce^{-Ft})F \quad (C = -1 \text{ für } \Theta_2(0) = 0) \\ \Theta_2(t) &= 1 - (1 + Ft)e^{-Ft}. \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

In der ersten Ordnung wächst $\Theta_2 = (Ft)^2 = \Theta_1^2$ quadratisch mit der Erstlagen-Bedeckung (für $Ft \lesssim 0,05$). Dieses Ergebnis ist verständlich, da die Wahrscheinlichkeit für die Zweitlagen-Deposition linear von der Anzahl freier Plätze in der zweiten Lage, also Θ_1 , abhängt. Folglich wächst Θ_2 mit $\Theta_1 \cdot Ft$. Aus diesem Verhältnis lassen sich Schlussfolgerungen über das Flächenverhältnis einer einzelnen Insel ziehen

$$\frac{A_2}{A_1} = \Theta_1 = Ft = \Theta. \quad (\text{D.3})$$

Dabei ist A_1 die Fläche der Erstlagen-Insel und A_2 die Fläche der Zweitlagen-Insel. Im Experiment lassen sich bereits bei geringen Bedeckungen erste Aussagen bezüglich des Wachstumsmodus treffen. Ist A_2/A_1 im Mittel kleiner als Θ , beeinflussen abwärtsgerichtete Sprünge über die Schwoebel-Barriere [116] das Inselwachstum ("layer-by-layer growth"). Ist dieses Verhältnis im Mittel größer als Θ , so findet Entnetzung statt ("island growth").

E Zufallszahlen

Zufallszahlengeneratoren generieren im Allgemeinen gleichverteilte Zahlen im Intervall $[0, 1[$. Alle rein software-realisierten Generatoren basieren auf einem Vorgänger-Nachfolger-Prinzip. Einige berechnen die nächste Zufallszahl aus dem direkten Vorgänger, andere aus mehreren Vorgängern. Jeder Algorithmus benötigt demnach auch eine oder mehrere Anfangszahlen, welche als **seed**

bezeichnet werden. Bei gleichem `seed` wird die exakt gleiche Zufallszahlenreihenfolge generiert, es handelt sich also um Pseudo-Zufallszahlen. Ein sehr einfacher Algorithmus ist der lineare Kongruenzgenerator³⁸

$$z_l = (z_{l-1}c_1 + c_2) \bmod c_3 \quad (c_1 = 2416, c_2 = 37441, c_3 = 1771875),$$

welcher den Nachteil einer maximalen Periodenlänge von c_3 aufweist. `mod` steht für den Modulo-Operator. Ebenfalls einfach in der Umsetzung ist ein Verzögerter-Fibonacci-Generator [123], welcher in dieser Arbeit in der Form³⁹

$$z_l = z_{(l \bmod c_2)} \text{ XOR } z_{(l+c_1) \bmod c_2} \bmod c_3 \\ (c_1 = 17, c_2 = 1024 = \text{Feldlänge}, c_3 = 2^{64} - 1)$$

verwendet wurde. XOR steht für den “exclusive or”⁴⁰-Operator. Dabei wird z_l einerseits an die $(l \bmod c_2)$ -te Stelle in das Feld geschrieben und andererseits als aktuelle Zufallszahl verwendet. Bei dieser Version müssen nur die zwei Variablen l und c_1 sowie das Feld der Länge c_2 gespeichert werden. Die Operation $\bmod c_3$ kann bei Verwendung von `unsigned integer`⁴¹ weggelassen werden, sofern c_3 der größten darstellbaren Zahl entspricht. Dieser Generator zeigte keine signifikanten Korrelationen bis zur 10. Ordnung und besitzt eine Periodizität, die größer ist als 10^{12} . Dieser Verzögerter-Fibonacci-Generators ist daher geeignet für eine KMC-Simulation.

Eine Umsetzung in C++ sieht wie folgt aus:

```
inline double RandomGenerator::GetDouble(void){
if (++Pos1 == 1024) Pos1=0; if (++Pos2 == 1024) Pos2=0;
return ((double)(Feld[Pos1]^=Feld[Pos2]))
/9223372036854775808.0;}
```

Andere schnelle und für eine KMC-Simulation ebenfalls geeignete Zufallszahlengeneratoren sind der Mersenne-Twister [124] und der Xorshift-Generator [125].

Um aus den gleichverteilten Zufallszahlen mit der Verteilungsfunktion $G(r) = 1$ Zufallszahlen aus einer Exponential-Verteilungsfunktion $v(t) = \gamma e^{-\gamma t}$ zu ziehen, wird die Inversionsmethode verwendet. Der Vergleich der Integrale beider Verteilungsfunktionen ergibt

$$\int_0^r G(r')dr' = \int_0^r 1dr' = r = \int_0^t v(t')dt' = \int_0^t \gamma e^{-\gamma t'} dt' = 1 - e^{-\gamma t}.$$

Für t folgt

$$t = \frac{-\ln(1-r)}{\gamma}.$$

Eine Umsetzung in C++ sieht wie folgt aus:

³⁸ Die angegebenen Werte wurden in den KMC-Simulationen zum Initialisieren des Verzögerten-Fibonacci-Generators verwendet.

³⁹ Die angegebenen Werte wurden in den KMC-Simulationen verwendet.

⁴⁰ entweder oder

⁴¹ Ganzzahlvariablen ohne Vorzeichen

```

inline double RandomGenerator::GetExp(double gamma){
if (++Pos1 == 1024) Pos1=0; if (++Pos2 == 1024) Pos2=0;
return -log(1.0-(((double)((Feld[Pos1]^=Feld[Pos2])))
/9223372036854775808.0))/gamma;}

```

Für eine Exponential-Verteilungsfunktion mit einer zeitabhängigen Rate $\gamma(t)$ gilt die Verteilungsfunktion

$$v(t) = 1 / \left(\int_0^\infty e^{\left(\int_0^{t'} \gamma(t'') dt'' \right)} dt' \right) e^{-\int_0^t \gamma(t') dt'}$$

Um auch hier die Inversionsmethode anwenden zu können, muss die Rate $\gamma(t)$ analytisch integrierbar sein und die Umkehrfunktion von $v(t)$ existieren. Wenn die Umkehrfunktion nicht bekannt ist, so kann t iterativ (z. B. durch Intervallhalbierung) gefunden werden. Ist die Stammfunktion nicht bekannt, muss $\gamma(t)$ numerisch integriert werden, was den Rechenaufwand enorm erhöht. Ein neuer Algorithmus, bei dem zeitabhängige Raten verwendet werden können, ist der “attempt time algorithm”⁴² [113]. Es werden Zeiten für eine geschätzte Rate gezogen, welche größer gleich der eigentlichen zeitabhängigen Rate sein muss. Anschließend werden diese Zeiten anhand von zusätzlichen, gewichteten Zufallszahlen verworfen oder akzeptiert. Dieser Algorithmus hat den Vorteil, dass die Umkehrfunktion nicht bekannt sein muss.

F Metropolis-Algorithmus

Der Metropolis-Algorithmus stellt einen sehr einfachen und daher auch weitverbreiteten Algorithmus dar. Er wurde im Artikel von Metropolis et al. [126] publiziert und kann unter anderem auch im Buch von Newman und Barkema [127] nachgelesen werden. In diesem Abschnitt wird kurz die zugrunde liegende Theorie erklärt, die verwendeten Annahmen werden aufgezeigt und auf die Problematik der Metropolis-Raten für dynamische System wird hingewiesen.

Wie im Abschnitt 4 erklärt wurde, ist der Durchlauf einer Monte-Carlo-Simulation eine Realisierung eines Markov-Prozesses, der ein System anhand entsprechender Übergangsraten von einem Zustand in den nächsten überführt. Im Folgenden wird ein Isingsystem mit M Spins betrachtet. Befindet sich das System in einem bestimmten Zustand, müssen die M möglichen Übergänge in andere Zustände betrachtet werden. Für jeden dieser Übergänge kann eine Übergangsrate γ bestimmt werden. Wird die Zeit diskretisiert, so ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit $\gamma\Delta t$ für einen Übergang innerhalb des Zeitintervalls Δt . Dabei muss Δt so gewählt werden, dass $\gamma\Delta t \ll 1$ gilt. Der Algorithmus sieht nun wie folgt aus:

1. Schleife über alle N Spins:
 - (a) Berechne die Übergangsrate γ für den betrachteten Spin.
 - (b) Ziehe eine Zufallszahl r im Intervall $[0, 1[$; ist diese kleiner gleich dem Wert $\gamma\Delta t$, so wird der Spin geflippt

⁴² Versuchszeit-Algorithmus

2. Erhöhe die Zeit um Δt und gehe zu Schritt 1.

Diese Methode ist sehr rechenintensiv, da für jeden Zeitfortschritt Δt alle N Spins betrachtet werden müssen. Außerdem ist die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für einen Spin-Flip sehr gering, da $\gamma\Delta t \ll 1$ gilt. Durch drei Annahmen kann der Rechenaufwand verringert werden:

1. Wähle die Raten $\gamma = \begin{cases} 1, & \text{falls } \Delta E \leq 1, \\ e^{-\beta\Delta E}, & \text{sonst.} \end{cases}$
2. Setze $\Delta t = 1/M$ (für $M \gg 1$ ist $\gamma\Delta t \ll 1$ erfüllt, da $\max_{E \in \mathbb{R}} \gamma(E) = 1$).
3. Während des Zeitfortschrittes von Δt beträgt die Wahrscheinlichkeit eines Spinflips $\gamma\Delta t = \gamma/M$. Die Flippwahrscheinlichkeit γ/M wird zu γ transformiert, dafür wird ein Teilchen aber nur noch mit der Wahrscheinlichkeit $1/M$ in jedem Zeitschritt ausgewählt.

Der letzte Schritt ist für große M gültig, da innerhalb von $\Delta t = 1$ jeder Spin im Mittel einmal betrachtet wurde. Mit diesen Annahmen wird der Metropolis-Algorithmus erhalten:

1. Wähle zufällig einen der M Spins.
2. Berechne für den Flip dieses Spins die Energiedifferenz ΔE .
3.
 - $\Delta E \leq 0$: Führe den Flip aus.
 - $\Delta E > 0$: Führe den Flip aus, wenn eine Zufallszahl im Intervall $[0, 1[$ kleiner gleich $e^{-\beta\Delta E}$ ist.
4. Erhöhe die Zeit um $1/M$ und gehe zu Schritt 1.

Aus den verwendeten Annahmen geht hervor, dass der Algorithmus mit zwei Bedingungen verbunden ist:

1. Metropolis-Raten
2. $\Delta t = 1/M$

Werden die Metropolis-Raten verwendet, besitzen Sprünge, bei denen die Energie verringert wird oder konstant bleibt, die gleiche Rate $\gamma = 1$. Dies bedeutet beispielsweise für ein frei diffundierendes Atom, dass ein Sprung zu einem Platz ohne Nachbarn genauso bevorzugt ist wie ein Sprung zu einem Platz mit einem oder drei Nachbarn. Außerdem werden unterschiedliche Diffusionsbarrieren⁴³ durch die Metropolis-Raten nicht erfasst. Der Metropolis-Algorithmus eignet sich daher meistens nicht, um Oberflächenwachstum oder andere getriebene Systeme zu simulieren. Für Systeme im Nichtgleichgewicht sollten KMC-Algorithmen verwendet werden.

⁴³ Z. B. die Diffusionsbarrieren E_1 für die erste und E_2 für die zweite Lage sowie die Entnetzungsbarriere $E_{1,2}$ im C_{60} -Modell (siehe Abschnitt 6)

G KMC-Algorithmus

Dieser Abschnitt geht vor allem auf das Führen von Listen und den dafür verwendeten Speicher ein. In Simulationen von großen Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen bringt eine Optimierung diesbezüglich (für einen nicht parallelisierten Simulationscode) den größten Rechengeschwindigkeitsvorteil.

Wie im Abschnitt 4 erklärt wurde, wird in einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation für jeden möglichen Prozess die Rate ausgerechnet und anhand gewichteter Zufallszahlen der auszuführende Prozess ausgewählt. Viel Rechenleistung kann gespart werden, wenn die effektive Anzahl der Prozesse reduziert wird. Dazu werden alle M Prozesse mit der gleichen Rate γ in eine gemeinsame Klasse eingeordnet⁴⁴. Diese Klasse wird nun in der KMC als ein effektiver Prozess mit der Rate $\hat{\gamma} = M\gamma$ geführt. Wählt der KMC-Algorithmus diesen effektiven Prozess aus, so wird eine gleichverteilte, ganzzahlige Zufallszahl aus dem Intervall $[1, M]$ gezogen und der entsprechende Prozess ausgeführt.

Die Unterteilung in Klassen kann z. B. anhand der Energiedifferenz erfolgen, welche beim “bond-counting” nur diskrete Werte annehmen kann. Meist reduziert sich dadurch die Anzahl der Prozessklassen auf weniger als 100. Häufig ist während der Simulation nicht jede Klasse mit Prozessen gefüllt, so dass die Anzahl an aktiven Klassen nochmals geringer ist.

Wenn ein Sprung ausgeführt wurde, so werden alle Prozesseinträge in den Klassen beibehalten und nur die Umgebung um den ausgeführten Sprung angepasst. Das bedeutet, dass ungültige Prozesse entfernt und neue Prozesse hinzugefügt werden. Daher muss eine eindeutige Zuordnung zwischen dem Eintrag in der Klasse und der Position des Teilchens auf der Oberfläche existieren. In einer Simulation von Oberflächenwachstum können pro Klasse mehrere hunderttausend einzelne Prozesse eingetragen sein. Dementsprechend muss die Referenz⁴⁵ von der Position des Teilchens auf der Oberfläche zum Klasseneintrag ein 4-Byte-Eintrag sein, da mit 2 Byte nur 65 536 Prozesse gelistet werden können. Diese Referenzfelder nehmen den größten Teil des Speicherbedarfs ein. Da kurzreichweitig wechselwirkende Systeme immer Bandbreiten-limitiert sind, kann ein gut durchdachtes Referenzsystem entscheidende Geschwindigkeitsvorteile bringen. Um die Ladezeiten der Felder zu reduzieren, sollte versucht werden, wenig Speicher und wenige Felder zu verwenden.

Für Systeme, bei denen ein Teilchen gleichzeitig in mehreren Klassen eingetragen sein kann⁴⁶, könnte z. B. nur ein Referenzfeld der Größe des tatsächlichen Gitters im Speicher gehalten werden, das Null ist bei unbesetzten

⁴⁴ Das Wort Klasse wird im Folgenden im allgemeinen Sinne verwendet und nicht als C++ Fachausdruck, wobei die Realisierung einer Klasse durch eine `class` möglich ist.

⁴⁵ Das Wort Referenz wird im Folgenden im allgemeinen Sinne verwendet und nicht als C++ Fachausdruck.

⁴⁶ Z. B. bei der C_{60} -SSimulation, in der ein Teilchen theoretisch gleichzeitig in sechs verschiedenen Diffusions- und sechs verschiedenen Entnetzungsprozesslisten eingetragen sein kann.

Positionen und sonst den Zeigerwert auf ein Teilchenobjekt hält. Dieses Teilchenobjekt besitzt die tatsächlichen Referenzen zu den Einträgen in den Klassen. Dies hat zwei Vorteile. Erstens wird nur so viel Speicher für Referenzen benötigt, wie auch Teilchen existieren. Zweitens kann das Feld, welches die Zeiger auf die Objekte hält, bereits als Feld für die Besetzungen genutzt werden. Des Weiteren könnte man im eben genannten Feld den Wert Eins für alle unbeweglichen Teilchen nutzen, was das Feld der Teilchenobjekte nochmals drastisch reduzieren kann.

Im Folgenden wird die “first reaction method” beschrieben. Bei ihr wird für jede aktive Klasse eine Zufallszeit entsprechend ihrer Rate gezogen. Der Prozess mit der kleinsten Zeit wird ausgeführt. Es bietet sich an, ein Feld für die Zeiten in den `Stack` zu legen⁴⁷, welches die Zufallszeiten jeder aktiven Klasse enthält. Es gibt zwei Möglichkeiten, die kleinste Zeit im Feld zu erhalten. Bei der ersten durchsucht man das ganze Feld und bei der zweiten wird zuerst das Feld sortiert und dann der erste Eintrag genommen. Die erste Methode braucht in jedem KMC Schritt K Operationen, die zweite benötigt nur beim Initialisieren der Sortierung $K \log(K)$ Operationen. Dafür muss aber nach einem KMC Schritt mindestens eine Zeit neu einsortiert werden oder eine kompliziertere Logik angewendet werden. Heutige CPUs können ein Feld der Größe 100 derart schnell auf den kleinsten Wert durchsuchen, dass dies im Vergleich zu den Aktualisierungen der einzelnen Listen, der damit verbundenen Ladezeiten der `Pages`⁴⁸ und dem Ziehen neuer exponentialverteilter Zufallszahlen nicht ins Gewicht fällt. Listen zu sortieren und nach jedem Schritt nach zu sortieren bringt daher nur minimale Rechenzeiterparnis. Die Suche zu parallelisieren wird bei 100 Einträgen wahrscheinlich auch mehr Overhead⁴⁹ erzeugen als es Zeit spart. Die Art der Implementierung der eindeutigen Zuordnung zwischen Position des Teilchens und Referenz zum Klasseneintrag spielt bei Simulationen von großen Systemen eine deutlich größere Rolle als die Suche nach der kleinsten Zeit.

Bei Feldern, bei denen die Einträge nicht sortiert sind, wie die in den Klassen oder das Zeitfeld, werden neue Einträge hinzugefügt, indem sie hinten angehängt werden. Beim Löschen eines Eintrages wird der zu löschende Eintrag durch den letzten Eintrag des Feldes überschrieben und die Länge des Feldes um Eins reduziert.

H Fehlersuche

Es ist wichtig, Fehler zu suchen und sich die Ergebnisse des Programms genau anzuschauen. Fehler können die Physik verändern und so entstehen vermeintlich Effekte, die eigentlich nicht existieren. Dieser Abschnitt zeigt Wege auf,

⁴⁷ Im `Stack` befinden sich jegliche lokalen Variablen sowie aufgerufene Funktionen. Er ist sehr schnell im Zugriff, kann aber nicht beliebig groß werden. Große Felder sollten daher z. B. mit `new` im `Heap` angelegt werden.

⁴⁸ Felder werden in Teilstücken aus dem RAM in den `Cache` der CPU geladen, den sogenannten `Pages`.

⁴⁹ Die Initialisierung von Threads kostet Zeit. Wenn die Rechnung sehr kurz ist, kann die Initialisierung länger dauern als die Rechnung selbst.

wie Fehler im Code schnell gefunden werden können. Zuerst kommen drei Fakten, derer man sich bewusst werden sollte.

- Auch wenn ein Programm scheinbar fehlerfrei läuft, kann es dennoch mehrere Fehler enthalten, die sich bisher noch nicht ausgewirkt haben.
- Speicherzugriffsfehler können sich an ganz anderen Stellen im Programm auswirken.
- Uninitialisierte Werte sind auch Fehler und können (vor allem bei eingeschalteter Optimierung des Codes beim Compilieren) sehr merkwürdiges Programmverhalten auslösen.

Als Nächstes folgt eine kleine Auflistung an Fehlern, die sich bei einer KMC-Simulation einschleichen können.

- Beim Bestimmen von Observablen muss der Zustand mit der Zeitdauer normiert werden, die der Zustand existiert (also mit Δt des aktuellen Schrittes).
- Die Diffusionsrate in der MFRE ist in der KMC-Simulation gleich der Diffusionsrate pro Richtung zu setzen. Wenn die freie Diffusion in eine Klasse zusammengefasst wird, darf z. B. der Faktor 4 für ein quadratisches Gitter nicht fehlen.
- Die Zeit wird üblicherweise in einer Variable, z. B. ein `double`, gespeichert. Dieser kann 15 Stellen nach dem Komma genau darstellen. Werden kleine dt aufaddiert, wird die Addition nach mehreren Milliarden Schritten ungenau. Nach spätestens 10^{16} Schritten werden nur noch Nullen addiert. Die Lösung dieses Problem ist das Aufteilen der Zeit in einen `long` und einen `double`. Der `long` wird jedes Mal um Eins erhöht, wenn der `double` größer als ein Δt wird. Gleichzeitig wird der `double` um Δt verringert.

```
if (TimeDouble>Delta_t){
long t = (long) (TimeDouble/Delta_t);
TimeDouble -= ((double) t)*Delta_t;
TimeLong += t;}
```

Bevor es an die Fehlersuche geht, sollte man die Compiler-Optionen für Warnungen nutzen.

Kompiler	Kommandozeilenoption
<code>gcc, g++</code>	<code>-Wall -Wextra</code>
<code>icc, icpc</code>	<code>-Wall</code>
<code>cl.exe</code> (Visual C Compiler)	<code>/W4 /Wall</code>

Erst wenn alle Warnungen gründlich analysiert (und am besten alle beseitigt) wurden, sollte man auf Fehlersuche gehen.

Viele Leute schwören auf Debugger, um Fehler aufzuspüren. Bei einem Debugger setzt man sich Sprungpunkte, bei denen das Programm anhält und man den Zustand aller Variablen abfragen und auf Richtigkeit prüfen kann. Aus Erfahrung weiß ich, dass die schwierig zu findenden Fehler in KMC-Simulationen meist zufällig nach mehreren Millionen Schritten auftreten. Daher empfinde ich Debugger für diese Probleme eher als ungeeignet.

Stattdessen nutze ich `valgrind`. Mithilfe dieses Programmes lassen sich Speicherzugriffsfehler⁵⁰ im Heap sowie uninitialisierte Werte und Speicherleaks⁵¹ feststellen. Dafür sollte der Code mit der Debugger-Option `-g` kompiliert werden. Die Bedienung von `valgrind` ist sehr einfach, lediglich die Rechenzeit nimmt enorm zu. Um dem immensen Anstieg an Rechenzeit entgegenzuwirken, lassen sich beispielsweise kleinere Rechnungen starten.

Wenn Programme nicht allzu stark verflochten sind, bietet sich das Auskommentieren von Teilstücken des Codes an. Es werden so lange immer mehr Codepassagen auskommentiert, bis der entsprechende Fehler nicht mehr auftritt. Anschließend können in einer anderen Reihenfolge wieder Stücke des Codes hinzugefügt werden, bis der Fehler erneut auftritt. So können relativ schnell die fehlerhaften Zeilen im Code gefunden werden.

Als Letztes kann ich Precompiler-Makros zum Einfügen von zusätzlichen Tests empfehlen. So ein Makro könnte wie folgt aussehen:

```
#ifndef DEBUG
#define STRINGIFY(x) #x
#define TOSTRING(x) STRINGIFY(x)
#define ERROR( cond, ... ) {if ((cond)) {printf( __FILE__ \
" at line " TOSTRING(__LINE__) " : " __VA_ARGS__); exit(1);}}
#else
#define ERROR(...)
#endif
```

Beispielsweise können vor jedem Zugriff auf ein Feld, jedem Löschen eines Eintrages oder jedem Springen eines Teilchens nun Indizes, Besetzungen etc. zusätzlich auf ihre Richtigkeit geprüft werden und notfalls eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben werden. Vor dem Zugriff auf den Index 1 eines Feldes würde dann folgender Befehl stehen:

```
ERROR( 1<0 || 1>=max, "Fehler beim Zugriff auf das
        Feld %d [0...%d]\n", i, max);
```

Eine mögliche Fehlermeldung sieht wie folgt aus

```
dateiname.cpp at line 83 :
        Fehler beim Zugriff auf das Feld 30 [0...10]
```

⁵⁰ Zugriffsfehler im Stack können (noch) nicht von `valgrind` erkannt werden.

⁵¹ Als Speicherleaks werden allozierte Speicherbereiche bezeichnet, die nach ihrer Verwendung nicht wieder frei gegeben wurden. Treten Speicherleaks vermehrt auf, so steht immer weniger Arbeitsspeicher zur Verfügung und das System kann dadurch langsamer werden.

Diese Art der Implementierung hat den Vorteil, dass der Code nur dann zusätzliche Abfragen ausführt, wenn `DEBUG` beim Kompilieren definiert ist (z. B. `g++ -D DEBUG`). Ansonsten wird `ERROR(...)` durch den Precompiler entfernt.

I Speichern von Daten

Dieses Kapitel zeigt, wie der Platzbedarf sowie die Anzahl benötigter Dateien zum Speichern von Daten reduziert werden kann. Natürlich stellt sich die Frage, warum man sich als Wissenschaftler die Mühe machen sollte, Speicherplatz zu reduzieren oder möglichst wenige Dateien zu verwenden. Schließlich ist Speicherplatz billig. Aber die Daten werden meist in einem Rechenzentrum zentral verwaltet und der eigene Rechner ist nur per Netzwerk angebunden. Ein Zugriff auf sehr große Dateien ist mit langen Ladezeiten durch das Netzwerk verbunden. Viele Dateien und Unterordner innerhalb eines Ordners verlangsamen das Dateisystem. Man sollte nicht mehr als tausend Objekte innerhalb eines Ordners ablegen, wenn man mit diesem noch zügig arbeiten will. Letztendlich bezahlt man selbst mit langen Wartezeiten beim Auswerten der Daten. Es stellt sich also die Frage, ob ein bisschen mehr Programmieraufwand im Nachhinein Zeit spart.

Eine Simulation oder eine Rechnung erzeugt Daten, die entweder direkt geplottet oder in Dateien gespeichert werden. Häufig wird dabei das ASCII-Format⁵² verwendet, da sie noch gelesen und verstanden werden sollen. Das ist vor allem dann richtig, wenn es sich um wenige Millionen Datenpunkte handelt. Wenn aber absehbar größere Datenmengen entstehen, sollte man sich Gedanken über deren Speicherung machen. Eine beispielhafte Abschätzung für eine im Rahmen dieser Dissertation gestartete Simulation für C_{60} -Moleküle zeigt warum.

- Drei Gitter mit je 1024×1024 Plätzen (Erstlagen- und zwei Zweitlagen-Gitter)
 - Jede Besetzung wird durch eine Null oder Eins gespeichert (entspricht 1 Byte)
- 3 MB pro Speicherung von den Besetzungen aller Plätze.
- Es sollen 100 s Aufdampfen und 3000 s Reifung simuliert werden.
 - Damit hinterher ein Video erstellt werden kann, soll jede Sekunde die gesamte Oberfläche gespeichert werden.
- Pro Simulation ergeben sich 3100 Dateien, welche insgesamt 9 GB Platz beanspruchen.

Um den Platzbedarf zu reduzieren, wird statt des ASCII-Formats das Binär-Format verwendet. Das bedeutet, dass die Daten, so wie sie der Rechner im Arbeitsspeicher hält, gespeichert werden. Dies setzt voraus, dass beim

⁵² American Standard Code for Information Interchange

Laden der gleiche Variablentyp genutzt werden muss. Dies wird kompliziert, wenn verschiedene Datentypen in der gleichen Datei verwendet werden.

Eine elegante Möglichkeit, den Überblick zu wahren, stellt das Denken in Containern dar. Jeder Container wird gepackt und kann später auf die gleiche Weise entpackt werden. In einer Datei können mehrere Container nacheinander gespeichert werden und beim Laden der Datei wird jeder Container nacheinander einzeln abgearbeitet. Ein einfach zu realisierender Container ist eine Struktur (`struct`). Sie liegt bereits als eine Einheit im Arbeitsspeicher und kann demnach auch als eine Einheit in eine Datei geschrieben oder von ihr gelesen werden. Die Anzahl an Einträgen in der Datei muss nicht extra gespeichert werden, da sowohl die Größe der Datei als auch die Größe des `struct` bekannt sind. Aufgrund dessen kann auch jeder beliebige Eintrag direkt geladen werden. Ein Problem kann entstehen, wenn durch verschiedene Compiler oder durch verschiedene Compileroptionen die Strukturen anders im Programm angelegt werden, also die einzelnen Elemente in einer anderen Reihenfolge im Speicher liegen. Das würde dazu führen, dass die Daten nicht mehr korrekt geladen werden können. Dieser Effekt sollte aber sehr selten auftreten.

Ein Container kann auch durch ein Feld realisiert werden, dessen erster Eintrag die Länge des Feldes enthält. Beim Öffnen einer Datei kann durch die Länge des ersten Containers zum zweiten und daraufhin weiter zu den darauf folgenden Containern iteriert werden. Diese Methode ist einfach, schlicht und bietet die Möglichkeit, neue Container hinten an die Datei anzuhängen, ohne die Datei auf eine andere Art und Weise verändern zu müssen. Auch wenn mehrere Rechnungen auf verschiedenen Rechnern laufen und man die Resultate zusammenfügen will, braucht man alle Dateien nur aneinanderhängen. Einen großen Nachteil weist diese Variante aber dennoch auf. Um den N -ten Container zu laden, müssen erst einmal die Feldlängen aller $N - 1$ vorherigen Container abgefragt werden.

Es stellt sich nun die Frage, wie ein solcher Feld-Container aussieht. Der erste Eintrag ist beispielsweise ein `long` und enthält die Länge des Feldes. Danach können beliebig Daten mit verschiedenen Variablentypen hinten angehängt werden. In der gleichen Reihenfolge müssen dann die Daten wieder extrahiert werden. Es ist praktikabel, für jeden Containertyp eine eigene Klasse⁵³ zu definieren und innerhalb einer Datei nur einen Containertyp zu verwenden. Der Dateiname bekommt dann typabhängig eine spezielle Endung. So ist die Verwechslungsgefahr am geringsten. Alternativ kann auch jeder Containertyp eine spezielle ID⁵⁴ erhalten, so dass anhand der ID die entsprechende Klasse referenziert wird. Das Verwenden von Klassen hat den entscheidenden Vorteil, dass sie sowohl zum Laden als auch zum Speichern genutzt werden können. Der dafür benötigte Programmcode kann daher unabhängig vom eigentlichen Projekt erstellt werden und ist somit auch für andere Projekte verwendbar. Dadurch lassen sich neue Auswerteroutinen einfacher erstellen.

Durch Speichern im Binär-Format wird im Mittel ein bis drei Viertel we-

⁵³ Ich verwende den Begriff Klasse an dieser Stelle auch als Synonym für eine Struktur.

⁵⁴ Eine Identifikationszahl, die nur diesem Containertyp zugeordnet wird.

niger Speicher benötigt als durch eine entsprechende Sicherung im ASCII-Format⁵⁵. Eine zusätzliche Reduzierung des Speicherbedarfs lässt sich durch Komprimieren der Daten erzielen.

Zum Komprimieren verwendet man in der Regel externe Bibliotheken, z. B. `zlib` [128] oder `XZ`⁵⁶ [129]. Man kann auch auf umfangreichere Projekte wie `wxWidgets` [130] zurückgreifen. In dieser Arbeit kam die `zlib` Bibliothek zum Einsatz. Die Komprimierung kann in wenigen Schritten erledigt werden. Zuerst wird der Container, wie bereits erklärt, gepackt. Danach wird ein temporäres Feld alloziert. Nun wird die Komprimierungsroutine aufgerufen, welche den Container in das temporäre Feld komprimiert. Anschließend wird in die Datei die Länge des komprimierten, temporären Feldes und danach das komprimierte, temporäre Feld gespeichert. Das Laden erfolgt in umgekehrter Reihenfolge. Dieser Algorithmus entspricht ebenfalls einem Container. Sofern er als allgemeiner Komprimierungscontainer implementiert wird, kann er beliebige andere Container (oder Felder) komprimieren und speichern.

Um die Besetzung von Monomeren einer Sorte auf einer Oberfläche zu speichern, bietet sich eine noch effektivere Methode an. Man geht linear durch das Feld und zählt die Anzahl aufeinanderfolgender un- bzw. besetzter Plätze. Die Anzahlen werden in eine Datei gespeichert. Um die Oberfläche später wieder zu rekonstruieren, werden entsprechend den geladenen Anzahlen alternierend Nullen und Einsen in das Feld geschrieben. Im Fall der C_{60} -Simulation mussten drei Lagen gespeichert werden. In den zweiten Lagen können nur an den Stellen C_{60} -Moleküle existieren, an denen sich auch drei C_{60} -Moleküle in erster Lage befinden. Der Zählalgorithmus wird in der zweiten Lage nur auf tatsächlich vorhandene Plätze in der zweiten Lage angewandt. Darüber hinaus werden in der zweiten Lage die möglichen Plätze des zweiten Untergitters durch besetzte C_{60} -Moleküle des ersten Untergitters noch weiter reduziert. Durch diesen Algorithmus konnte der Platzbedarf für das anfangs genannte Beispiel von 9 GB auf rund 10 MB reduziert werden. Die alleinige `zlib` Komprimierung der drei Besetzungsfelder liegt im Bereich von 100 MB.

J Grafische Darstellung

Dieses Kapitel soll die Vor- und Nachteile der Entwicklung einer eigenen grafischen Benutzeroberfläche (GUI) zusammenfassen. Es stellt sich die Frage, warum ein Wissenschaftler eine GUI programmieren sollte.

Eine grafische Darstellung meiner Daten war notwendig, um die dynamische Entwicklung der C_{60} -Inseln zu untersuchen. Matrizen mit einer Größe von 1024×1024 , gefüllt mit Nullen und Einsen, sind nur schwer mit dem Auge erfassbar, ganz zu schweigen von einer zeitlichen Abfolge dieser Matrizen. Daher müssen Bilder erzeugt werden, in denen die einzelnen C_{60} -Moleküle z. B.

⁵⁵ Im Beispiel vom Anfang dieses Abschnittes ist dies nicht der Fall. Der Faktor gilt für Floatingpointvariablen, welche häufig als "2.433000e+12" dargestellt werden. Dies entspricht samt Leerzeichen zur Trennung der nächsten Zahl 13 Byte. Ein Double hingegen benötigt 8 Byte und ein Float sogar nur 4 Byte.

⁵⁶ `XZ` ist zwar schlechter dokumentiert als `zlib`, verwendet dafür aber den effektiveren LZMA-Algorithmus.

als Kugeln dargestellt werden. Dies kann mit Hilfe verschiedener Bild-Bibliotheken geschehen, welche an beliebigen Punkten des Bildes z. B. Kreise malen und im Anschluss das Bild in einem wählbaren Bildformat speichern. Ich habe mich jedoch entschlossen, eine OpenGL⁵⁷-Anwendung selber zu schreiben. Dies hat folgende Vorteile:

1. Individuelle Funktionalität. Sie passt direkt zur eigenen Simulation.
2. Die Grafikkarte übernimmt die Bilddarstellung. Diese erfolgt je nach Grafikkarte und Anzahl angezeigter Objekte quasi instantan.
3. Bilder (zum Speichern auf der Festplatte) werden durch Auslesen des Grafikkuffers erzeugt.
4. Man kann interaktiv die Simulationen laufen lassen und analysieren.
5. Der Einfluss von Parametern auf das System kann jetzt nicht nur in Diagrammen, sondern auch quasi "live" nachvollzogen werden.
6. Fehlerquellen im Simulationscode können auf eine zusätzliche Art gesucht und analysiert werden.

Bei den Nachteilen wären zu nennen:

1. Zeitaufwand durch Einarbeiten in OpenGL und Programmierung von GUIs.
2. Zeitaufwand durch Programmieren und Fehlersuche.

Der zusätzliche Zeitaufwand lässt sich nicht von der Hand weisen. Selbst erfahrene Entwickler im Bereich GUIs und OpenGL werden einiges an Zeit benötigen, um ein fertiges Programm vorzuweisen. Wenn man daher ein bereits existierendes Software-Paket nutzen kann, lohnt sich mitunter der eigene Programmieraufwand nicht.

Meist rechnen Bildbearbeitungspakete auf der CPU, was wesentlich langsamer ist als die Grafikberechnung auf der Grafikkarte. Die Rechenzeit für ein Bild kann auf der CPU teils mehrere Sekunden betragen, während eine Grafikkarte mehrere Bilder pro Sekunde berechnen kann⁵⁸. Sollen nur einzelne Bilder erstellt werden, ist die CPU-Version aufgrund des geringeren Programmieraufwandes vorzuziehen. Bei der Erstellung mehrerer Filme wirkt sich jedoch der Geschwindigkeitsfaktor von zwei Größenordnungen deutlich aus.

Da ich mehrere Filme erstellt habe und die GUI für die Simulationen von C₆₀-Inseln, Helicene-Ketten [24] und "Hit and Stick"-Simulationen aus dem Abschnitt 5 nutzen konnte, hat sich für mich der zusätzliche Zeitaufwand gelohnt. Bilder aus meiner OpenGL-Anwendung sind im Abschnitt 2 dargestellt.

⁵⁷ Genauso wie DirectX [131] stellt OpenGL [132] eine Schnittstelle zwischen Programm und Grafikkartentreiber dar. Während DirectX unter Spiele-Anwendungen weiter verbreitet ist, wird OpenGL sowohl unter Windows als auch unter Linux unterstützt.

⁵⁸ Die Anzahl der Bilder, die pro Sekunde dargestellt werden können, hängt einerseits von der Grafikkarte und andererseits von der Anzahl an Objekten ab, die gezeichnet werden sollen. Es sind durchaus mehrere hundert Bilder pro Sekunde möglich.

Abbildungsverzeichnis

1	Elementare Prozesse auf Oberflächen	7
2	Kritischer Keim (quadratisches Gitter)	10
3	Kritischer Keim (dreieckiges Gitter)	10
4	Wachstumsmodi	11
5	Einteilung des Submonolagen-Wachstums	13
6	Monomerdichte und Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung	18
7	Inselgrößenverteilung	19
8	Voronoi-Konstruktion	20
9	Einfangzonen in Abhängigkeit von der Inselgröße	21
10	Schematische Energielandschaft	28
11	Aggregationszahlen	34
12	Schematische Darstellung der direkten Einfangfläche und der Subinseln	35
13	Oberflächenabbildung von C_{60} auf $CaF_2(111)$	40
14	A- und B-Kante einer C_{60} -Insel	42
15	Anhang: Monomerdichte und Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung	53
16	Anhang: Inselgrößenverteilung	53

Stichwortverzeichnis

- A**
Aggregationszahlen 14, 17, 20, 21, 23, 34, 51
 Sub-ISD 25, 34, 37
- D**
Diffusion 7, 16, 27
Diffusionslänge (freie) . *siehe unter F*
Direkte Einfangflächen 14, 25, 35
 Sub-ISD 25, 35, 37
Dissoziation 9, 14
- E**
Einfangzone 19, 23
- F**
Freie Diffusionslänge 18, 37, 51
- I**
Inselgrößenverteilung .. 17–19, 21, 25, 36, 53
 Skalierte 25, 37, 48
 Sub-ISD 25, 35, 37
- J**
Joint Probability Distribution (JPD)
 22
- K**
Koaleszenz 13, 36, 37
Korrelation 9, 20, 29
Kritischer Keim 8, 9, 15, 16, 26
- L**
Level-Set-Methode 22
- M**
Markov
 Bedingung 29
 Kette 30
 Prozess 30, 56
 Mastergleichung 29
 Morphologie 36, 37
 diffusionsbegrenzt (DLA) 8
 fraktal 8, 13, 18–21, 53
 kompakt 8, 20, 21
 punktförmig 20, 21, 26
- N**
Nukleation 7, 9, 21, 22, 24
- O**
Onset-Temperatur 8
- R**
Raten
 Diffusion *siehe unter D*
 Dissoziation *siehe unter D*
Ratengleichungen (MFRE) 13, 21, 23, 33, 36, 37, 47, 48, 50
 selbstkonsistent 17, 37, 50
- S**
Simulation
 First Reaction Method 31, 59
 Kinetische Monte-Carlo .. 27, 31, 33, 58
 Metropolis-Algorithmus ... 30, 56
 Molekular-Dynamik 27, 28
Skalentheorie 16, 25, 37, 47, 48
- W**
Wachstumsmodus 11, 54
 Frank-van-der-Merve .. 10, 13, 54
 Stranski-Krastanov 10
 Volmer-Weber 10, 39, 54
Walton-Relation 15, 47

Glossar

- a Gittergröße; die Einheit wird in dieser Arbeit auf $[a] = 1$ gesetzt.
- A_s Einfangzonen; $[A_s] = 1 a^2$.
- D Diffusionsrate $D = \nu a^2 e^{-E_D/k_B T}$, wobei ν die Versuchsfrequenz ($[\nu] = 1/s$) und E_D die Diffusionsbarriere ($[E_D] = 1 \text{ eV}$) ist.
- Θ Bedeckung der ersten Lage $\Theta = \sum_{s=1}^{\infty} s n_s$; $[\Theta] = 1/a^2$.
- $\tilde{\Theta}$ Menge an deponierten Monomeren $\tilde{\Theta} = Ft$; $[\tilde{\Theta}] = 1/a^2$.
- E Energie; $[E] = 1 \text{ eV}$.
- F Bedampfungsrage; $[F] = 1/a^2 s$.
- Γ Verhältnis $\Gamma = D/Fa^4$; $[\Gamma] = 1$.
- i Kritische Keimgröße; Inseln mit mehr als i Monomeren sind stabil innerhalb experimentell wichtiger Zeitskalen.
- κ_s Direkte Einfangfläche von Inseln der Größe s ($[\kappa_s] = 1 a^2$), sie entsprechen in dieser Arbeit der Fläche der mittleren Anzahl an Randplätzen von Inseln der Größe s .
- $\bar{\kappa}$ Mittlere, direkte Einfangfläche aller stabilen Inseln $\bar{\kappa} = 1/N \cdot \sum_{s>i} \kappa_s n_s$; $[\bar{\kappa}] = 1 a^2$.
- k_B Boltzmann-Konstante; $k_B = 8,6173324 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.
- k_s Zerfallsrate von Inseln der Größe s ; $[k_s] = 1/s$.
- N Dichte aller stabilen Inseln $N = \sum_{s>i} n_s$; $[N] = 1/a^2$.
- n_1 Monomerdichte; $[n_1] = 1/a^2$.
- n_s Dichte der Inseln mit der Größe s ; $[n_s] = 1/a^2$.

s

Inselgröße; Anzahl an Monomeren.

 σ_s Aggregationszahl von Inseln der Größe s ; $[\sigma_s] = 1$. $\bar{\sigma}$ Mittlere Aggregationszahl aller stabilen Inseln $\bar{\sigma} = 1/N \cdot \sum_{s>1} \sigma_s n_s$;
 $[\bar{\sigma}] = 1$. T Temperatur; $[T] = 1 \text{ K}$. t Zeit; $[t] = 1 \text{ s}$.**CPU**

“Central Processing Unit”, Hauptprozessor.

ISD“Island Size Distribution”, Inselgrößenverteilung n_s .**KMC**

Kinetische Monte-Carlo.

MFRE

“Mean-Field Rate Equation”, Mittleres-Feld Ratengleichungen.

RAM

“Random-Access Memory”, Arbeitsspeicher.

SC-Theorie

“Self Consistent”, Selbst-Konsistenz-Theorie.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich auf dem Weg bis hin zu dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Philipp Maaß für die sehr gute Betreuung sowohl während meiner Diplom- als auch Promotionszeit und für das große Verständnis für die Situation junger Familien.
- Prof. Dr. Angelika Kühnle für die Übernahme der Tätigkeit als Zweitgutachterin sowie für die gute Zusammenarbeit im Themengebiet des Wachstums von C_{60} auf $CaF_2(111)$ und von Helicenen auf $CaF_2(104)$.
- Dr. Mario Einax für die große Unterstützung und die vielen Anregungen und Gedankenaustausche.
- M. Sc. Tobias Richter für viele Diskussionen im Zusammenhang mit Oberflächenwachstum und im Speziellen von Helicenen auf $CaF_2(104)$.
- Dr. Felix Loske für die gute Zusammenarbeit bei der Erforschung der Morphologieentstehung von C_{60} auf $CaF_2(111)$.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Maaß sowie den Fachgebieten Theoretische Physik I und II an der TU Ilmenau für die gute Arbeitsatmosphäre und anregende Diskussionen. Besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Claudia und Steve Lenk, Thomas Hänsel und Christian Trott.

Weiterhin danken möchte ich:

- Hartmut Grille und Henning Schwanbeck für die administrativen Tätigkeiten.
- Dagmar Böhme und Frauke Riemann für die schnelle und gute Sekretariatsarbeit.

Vor allem danke ich ganz besonders meiner Familie für die Unterstützung außerhalb der Welt der Physik.

Literaturverzeichnis

- [1] Brune, H.: Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. In: *Surface Science Reports* 31 (1998), Nr. 4-6, 125 - 229. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)80001-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(99)80001-6)
- [2] Michely, T.; Krug, J.: *Islands, Mounds and Atoms: Patterns and Processes in Crystal Growth far from equilibrium*. Berlin : Springer, 2004
- [3] Evans, J. W.; Thiel, P. A.; Bartelt, M. C.: Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. In: *Surface Science Reports* 61 (2006), Nr. 1-2, 1 - 128. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.004>
- [4] Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C.: Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. In: *NATURE* 393 (1998), MAY 7, Nr. 6680, S. 49–52. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/29954>
- [5] Joachim, C; Gimzewski, J. K.; Aviram, A: Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. In: *NATURE* 408 (2000), NOV 30, Nr. 6812, S. 541–548. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/35046000>
- [6] Fullerton, E. E.; Jiang, J. S.; Rehm, C.; Sowers, C. H.; Bader, S. D.; Patel, J. B.; Wu, X. Z.: High coercivity, epitaxial Sm-Co films with uniaxial in-plane anisotropy. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 71 (1997), SEP 15, Nr. 11, S. 1579–1581. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.119970>
- [7] Heinrichs, S.; Dieterich, W.; Maass, P.: Modeling epitaxial growth of binary alloy nanostructures on a weakly interacting substrate. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Feb, Nr. 8, S. 085437. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.085437>
- [8] Weil, J. D.; Deng, X.; Krishnamurthy, M.: Preferential nucleation of Ge islands at self-organized pits formed during the growth of thin Si buffer layers on Si(110). In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 83 (1998), JAN 1, Nr. 1, S. 212–216. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.366675>
- [9] Talalaev, V. G.; Tomm, J. W.; Sokolov, A. S.; Shtrom, I. V.; Novikov, B. V.; Winzer, A. T.; Goldhahn, R.; Gobsch, G.; Zakharov, N. D.; Werner, P.; Goesele, U.; Cirlin, G. E.; Tonkikh, A. A.; Ustinov, V. M.; Tarasov, G. G.: Tuning of the interdot resonance in stacked InAs quantum dot arrays by an external electric field. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 100 (2006), OCT 15, Nr. 8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2357837>
- [10] Yoshihara, J.; Parker, S. C.; Campbell, C. T.: Island growth kinetics during vapor deposition of Cu onto the Zn-terminated ZnO(0001) surface. In: *SURFACE SCIENCE* 439 (1999), SEP 20, Nr. 1-3, S. 153–162. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00752-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00752-9)

-
- [11] LeGore, L. J.; Lad, R. J.; Vetelino, J. F.; Frederick, B. G.; Kenik, E. A.: Aggregation and sticking probability of gold on tungsten trioxide films. In: *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL* 76 (2001), JUN 1, Nr. 1-3, S. 373–379. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00638-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00638-4)
- [12] Burke, S. A.; Mativetsky, J. M.; Hoffmann, R.; Grütter, P.: Nucleation and Submonolayer Growth of C_{60} on KBr. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Mar, Nr. 9, S. 096102. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.096102>
- [13] Burke, S. A.; Mativetsky, J. M.; Fostner, S.; Grütter, P.: C_{60} on alkali halides: Epitaxy and morphology studied by noncontact AFM. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Jul, Nr. 3, S. 035419. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.035419>
- [14] Loske, F.; Lübbe, J.; Schütte, J.; Reichling, M.; Kühnle, A.: Quantitative description of C_{60} diffusion on an insulating surface. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), Oct, Nr. 15, S. 155428. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155428>
- [15] Witten, T. A.; Sander, L. M.: Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. In: *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), Nov, Nr. 19, S. 1400–1403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1400>
- [16] Meakin, P.: Diffusion-controlled cluster formation in 2–6-dimensional space. In: *Phys. Rev. A* 27 (1983), Mar, Nr. 3, S. 1495–1507. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.27.1495>
- [17] Röder, H.; Bromann, K.; Brune, H.; Kern, K.: Diffusion-Limited Aggregation with Active Edge Diffusion. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Apr, Nr. 16, S. 3217–3220. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3217>
- [18] Hohage, M.; Bott, M.; Morgenstern, M.; Zhang, Z.; Michely, T.; Comsa, G.: Atomic Processes in Low Temperature Pt-Dendrite Growth on Pt(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Mar, Nr. 13, S. 2366–2369. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.2366>
- [19] Ogura, S.; Fukutani, K.; Matsumoto, M.; Okano, T.; Okada, M.; Kawamura, T.: Dendritic to non-dendritic transitions in Au islands investigated by scanning tunneling microscopy and Monte Carlo simulations. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), Mar, Nr. 12, S. 125442. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125442>
- [20] Topple, J. M.; Burke, S. A.; Fostner, S.; Grütter, P.: Thin film evolution: Dewetting dynamics of a bimodal molecular system. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), May, Nr. 20, S. 205414. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205414>

- [21] Rahe, P.; Nimmrich, M.; Greuling, A.; Schütte, J.; Stará, I. G.; Rybáček, J.; Huerta-Angeles, G.; Starý, I.; Rohlfing, M.; Kühnle, A.: Toward Molecular Nanowires Self-Assembled on an Insulating Substrate: Heptahelicene-2-carboxylic acid on Calcite (10 $\bar{1}$ 4). In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 3, 1547-1552. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp911287p>
- [22] Rybáček, J.; Huerta-Angeles, G.; Kollárovič, A.; Stará, I. G.; Starý, I.; Rahe, P.; Nimmrich, M.; Kühnle, A.: Racemic and Optically Pure Heptahelicene-2-carboxylic Acid: Its Synthesis and Self-Assembly into Nanowire-Like Aggregates. In: *European Journal of Organic Chemistry* 2011 (2011), Nr. 5. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201190006>
- [23] Kühnle, A.: Self-assembly of organic molecules at metal surfaces. In: *CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE* 14 (2009), APR, Nr. 2, S. 157-168. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2008.01.001>
- [24] Richter, T.: *Ripening of one-dimensional molecular nanostructures on insulating surfaces*, TU Ilmenau, Masterarbeit, 2011
- [25] Kleber, W.; Bautsch, H.-J.; Bohm, J.: *Einführung in die Kristallographie*. Berlin : Verlag Technik, 1998
- [26] Walton, D.: Nucleation of Vapor Deposits. In: *The Journal of Chemical Physics* 37 (1962), Nr. 10, 2182-2188. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1732985>
- [27] Bauer, E.: Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 110 (1958), S. 372-394. DOI: <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1958.110.1-6.372>
- [28] Burke, S. A.; Topple, J. M.; Grütter, P.: Molecular dewetting on insulators. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), Nr. 42, 423101. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/423101>
- [29] Tersoff, J.; Gon, A. W. d.; Tromp, R. M.: Critical island size for layer-by-layer growth. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), Jan, 266-269. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.266>
- [30] Heinrichs, S.; Rottler, J.; Maass, P.: Nucleation on top of islands in epitaxial growth. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), Sep, 8338-8359. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8338>
- [31] Rottler, J.; Maass, P.: Second Layer Nucleation in Thin Film Growth. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Oct, 3490-3493. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3490>

- [32] Amar, J. G.; Family, F.; Lam, P.-M.: Dynamic scaling of the island-size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular-beam epitaxy. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Sep, Nr. 12, S. 8781–8797. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.8781>
- [33] Amar, J. G.; Family, F.: Kinetics of submonolayer and multilayer epitaxial growth. In: *Thin Solid Films* 272 (1996), Nr. 2, 208 - 222. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06947-X](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06947-X). – Atom dynamics of thin films and surfaces: theory and simulations
- [34] Bartelt, M. C.; Tringides, M. C.; Evans, J. W.: Island-size scaling in surface deposition processes. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), May, Nr. 20, S. 13891–13894. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.13891>
- [35] Wen, J. M.; Evans, J. W.; Bartelt, M. C.; Burnett, J. W.; Thiel, P. A.: Coarsening Mechanisms in a Metal Film: From Cluster Diffusion to Vacancy Ripening. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Jan, Nr. 4, S. 652–655. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.652>
- [36] Venables, J.: Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. In: *Phil. Mag.* 27 (1973), 697. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/14786437308219242>
- [37] Einax, M.; Ziehm, S.; Dieterich, W.; Maass, P.: Scaling of Island Densities in Submonolayer Growth of Binary Alloys. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), Jul, Nr. 1, S. 016106. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.016106>
- [38] Dieterich, W.; Einax, M.; Heinrichs, S.; Maass, P.: *Fluctuation Effects in Kinetic Thin Film Growth*. Kerala, Indien : Research Signpost, 2008. – 211–244 S. – ISBN 978–81–308–0255–8. – In *Anomalous Fluctuation Phenomena in Complex Systems: Plasmas, Fluids, and Financial Markets*
- [39] Dieterich, W.; Einax, M.; Maass, P.: Stochastic theories and scaling relations for early-stage surface growth. In: *Eur. Phys. J. Special Topics* 161 (2008), 151-165. DOI: <http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2008-00757-0>
- [40] Richter, T.: *Selbstorganisiertes Wachstum binärer Legierungen auf (100)-Oberflächen*, TU Ilmenau, Bachelorarbeit, 2008
- [41] Bales, G. S.; Zangwill, A.: Self-consistent rate theory of submonolayer homoepitaxy with attachment/detachment kinetics. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Jan, Nr. 4, S. R1973–R1976. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R1973>
- [42] Popescu, M. N.; Amar, J. G.; Family, F.: Self-consistent rate-equation approach to transitions in critical island size in metal (100) and metal (111) homoepitaxy. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Jul, Nr. 3, S. 1613–1619. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.1613>

- [43] Evans, J. W.; Bartelt, M. C.: Nucleation and growth in metal-on-metal homoepitaxy: Rate equations, simulations and experiments. In: *The 40th National Symposium of the American Vacuum Society* 12 (1994), Nr. 4, 1800-1808. DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.579009>
- [44] Stroschio, J. A.; Pierce, D. T.: Scaling of diffusion-mediated island growth in iron-on-iron homoepitaxy. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Mar, Nr. 12, S. 8522–8525. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.8522>
- [45] Bott, M.; Hohage, M.; Morgenstern, M.; Michely, T.; Comsa, G.: New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Feb, Nr. 8, S. 1304–1307. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1304>
- [46] Frank, S.; Wedler, H.; Behm, R. J.; Rottler, J.; Maass, P.; Caspersen, K. J.; Stoldt, C. R.; Thiel, P. A.; Evans, J. W.: Approaching the low-temperature limit in nucleation and two-dimensional growth of fcc (100) metal films Ag/Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Oct, Nr. 15, S. 155435. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155435>
- [47] Zhang, C. M.; Bartelt, M. C.; Wen, J. M.; Jenks, C. J.; Evans, J. W.; Thiel, P. A.: Submonolayer island formation and the onset of multilayer growth during Ag/Ag(100) homoepitaxy. In: *Surface Science* 406 (1998), Nr. 1-3, 178 - 193. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00109-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00109-5)
- [48] Brune, H.; Bales, G. S.; Jacobsen, J.; Boragno, C.; Kern, K.: Measuring surface diffusion from nucleation island densities. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), Aug, Nr. 8, S. 5991–6006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.5991>
- [49] Einax, M.; Dieterich, W.; Maass, P.: Binding energies between unlike atoms determined from island densities. 105 (2009), Nr. 5, 054312. DOI: <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.3086315>
- [50] Bales, G. S.; Chrzan, D. C.: Dynamics of irreversible island growth during submonolayer epitaxy. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Sep, Nr. 9, S. 6057–6067. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.6057>
- [51] Bronštein, I. N.; Semendjaev, K. A.; Musiol, G.; Mühlig, H.: *Taschenbuch der Mathematik*. Frankfurt am Main : Verlag Harri Deutsch, 2001
- [52] Popescu, M. N.; Amar, J. G.; Family, F.: Rate-equation approach to island size distributions and capture numbers in submonolayer irreversible growth. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), Oct, Nr. 20, S. 205404. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.205404>
- [53] Venables, J. A.; Ball, D. J.: Nucleation and Growth of Rare-Gas Crystals. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 322 (1971), Nr. 1550, 331-354. DOI: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1971.0071>

-
- [54] Klein, R.: *Algorithmische Geometrie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Heidelberg : Springer, 2005
- [55] Evans, J. W.; Bartelt, M. C.: Island sizes and capture zone areas in submonolayer deposition: Scaling and factorization of the joint probability distribution. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Dec, Nr. 23, S. 235410. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.235410>
- [56] Bartelt, M. C.; Evans, J. W.: Exact island-size distributions for submonolayer deposition: Influence of correlations between island size and separation. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Dec, Nr. 24, S. R17359–R17362. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R17359>
- [57] Bartelt, M. C.; Stoldt, C. R.; Jenks, C. J.; Thiel, P. A.; Evans, J. W.: Adatom capture by arrays of two-dimensional Ag islands on Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Jan, Nr. 4, S. 3125–3134. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.3125>
- [58] Evans, J. W.; Bartelt, M. C.: Nucleation, adatom capture, and island size distributions: Unified scaling analysis for submonolayer deposition. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), May, Nr. 23, S. 235408. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.235408>
- [59] Korobov, A.: Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics in different metrics. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Aug, Nr. 8, S. 085430. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.085430>
- [60] Gibou, F. G.; Ratsch, C.; Gyure, M. F.; Chen, S.; Caffisch, R. E.: Rate equations and capture numbers with implicit islands correlations. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), Feb, Nr. 11, S. 115401. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.115401>
- [61] Bartelt, M. C.; Schmid, A. K.; Evans, J. W.; Hwang, R. Q.: Island Size and Environment Dependence of Adatom Capture: Cu/Co Islands on Ru(0001). In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), Aug, Nr. 9, S. 1901–1904. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1901>
- [62] Hannon, J. B.; Bartelt, M. C.; Bartelt, N. C.; Kellogg, G. L.: Etching of the Si(001) Surface with Molecular Oxygen. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), Nov, Nr. 21, S. 4676–4679. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4676>
- [63] Mulheran, P. A.; Blackman, J. A.: Capture zones and scaling in homogeneous thin-film growth. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Apr, Nr. 15, S. 10261–10267. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.10261>
- [64] Mulheran, P. A.; Robbie, D. A.: Theory of the island and capture zone size distributions in thin film growth. In: *EPL (Europhysics Letters)* 49 (2000), Nr. 5, 617. DOI: <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2000-00195-4>

- [65] Mulheran, P. A.: The dynamics of island nucleation and growth—beyond mean-field theory. In: *EPL (Europhysics Letters)* 65 (2004), Nr. 3, 379. DOI: <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2003-10098-x>
- [66] Blackman, J. A.; Mulheran, P. A.: Growth of clusters on surfaces: Monte Carlo simulations and scaling properties. In: *Computer Physics Communications* 137 (2001), Nr. 1, 195 - 205. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655\(01\)00179-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655(01)00179-5)
- [67] Amar, J. G.; Popescu, M. N.; Family, F.: Rate-Equation Approach to Island Capture Zones and Size Distributions in Epitaxial Growth. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Apr, Nr. 14, S. 3092–3095. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3092>
- [68] Amar, J. G.; Family, F.; Popescu, M. N.: Kinetics of submonolayer epitaxial growth. In: *Computer Physics Communications* 146 (2002), Nr. 1, 1 - 8. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00428-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00428-9)
- [69] Family, F.; Popescu, M. N.; Amar, J. G.: Self-consistent rate equation theory of cluster size distribution in aggregation phenomena. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 306 (2002), 129 - 139. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)00492-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4371(02)00492-2)
- [70] Osher, S.; Sethian, J. A.: Fronts propagating with curvature-dependent speed: Algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations. In: *Journal of Computational Physics* 79 (1988), Nr. 1, 12 - 49. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(88\)90002-2](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(88)90002-2)
- [71] Chen, S.; Merriman, B.; Osher, S.; Smereka, P.: A Simple Level Set Method for Solving Stefan Problems,. In: *Journal of Computational Physics* 135 (1997), Nr. 1, 8 - 29. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1997.5721>
- [72] Kneisel, C.: *Über das Stefan-Problem mit Oberflächenspannung und thermischer Unterkühlung*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2007
- [73] Ratsch, C.; Gyure, M. F.; Chen, S.; Kang, M.; Vvedensky, D. D.: Fluctuations and scaling in aggregation phenomena. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Apr, Nr. 16, S. R10598–R10601. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R10598>
- [74] Chen, S.; Merriman, B.; Kang, M.; Caffisch, R. E.; Ratsch, C.; Cheng, L.-T.; Gyure, M.; Fedkiw, R. P.; Anderson, C.; Osher, S.: A Level Set Method for Thin Film Epitaxial Growth. In: *Journal of Computational Physics* 167 (2001), Nr. 2, 475 - 500. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.2000.6689>
- [75] Gyure, M. F.; Ratsch, C.; Merriman, B.; Caffisch, R. E.; Osher, S.; Zinck, J. J.; Vvedensky, D. D.: Level-set methods for the simulation of

- epitaxial phenomena. In: *Phys. Rev. E* 58 (1998), Dec, Nr. 6, S. R6927–R6930. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.58.R6927>
- [76] Gibou, F.; Ratsch, C.; Caffisch, R.: Capture numbers in rate equations and scaling laws for epitaxial growth. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Apr, Nr. 15, S. 155403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155403>
- [77] Ratsch, C.; Venables, J. A.: Nucleation theory and the early stages of thin film growth. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (2003), Nr. 5, S96-S109. DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.1600454>
- [78] Vicsek, T.; Family, F.: Dynamic Scaling for Aggregation of Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984), May, Nr. 19, S. 1669–1672. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1669>
- [79] Family, F.; Meakin, P.: Scaling of the Droplet-Size Distribution in Vapor-Deposited Thin Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), Jul, Nr. 4, S. 428–431. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.428>
- [80] Family, F.; Meakin, P.: Kinetics of droplet growth processes: Simulations, theory, and experiments. In: *Phys. Rev. A* 40 (1989), Oct, Nr. 7, S. 3836–3854. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.40.3836>
- [81] Amar, J. G.; Family, F.; Lam, P.-M.: Dynamic scaling of the island-size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular-beam epitaxy. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Sep, Nr. 12, S. 8781–8797. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.8781>
- [82] Amar, J. G.; Family, F.: Critical Cluster Size: Island Morphology and Size Distribution in Submonolayer Epitaxial Growth. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Mar, Nr. 11, S. 2066–2069. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2066>
- [83] Family, F.; Amar, J. G.: Kinetics of epitaxial growth and roughening. In: *Materials Science and Engineering B* 30 (1995), Nr. 2-3, 149 - 166. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107\(94\)09010-6](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107(94)09010-6)
- [84] Bartelt, M. C.; Evans, J. W.: Scaling analysis of diffusion-mediated island growth in surface adsorption processes. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), Nov, Nr. 19, S. 12675–12687. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.12675>
- [85] Fischer, B.; Barth, J. V.; Fricke, A.; Nedelmann, L.; Kern, K.: Growth and surface alloying of Al on Au(111) at room temperature. In: *Surface Science* 389 (1997), Nr. 1-3, 366 - 374. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00451-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00451-2)
- [86] Ebiko, Y.; Muto, S.; Suzuki, D.; Itoh, S.; Shiramine, K.; Haga, T.; Nakata, Y.; Yokoyama, N.: Island Size Scaling in InAs/GaAs Self-Assembled Quantum Dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Mar, Nr. 12, S. 2650–2653. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2650>

- [87] Fischer, B.; Brune, H.; Barth, J. V.; Fricke, A.; Kern, K.: Nucleation Kinetics on Inhomogeneous Substrates: Al/Au(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Feb, Nr. 8, S. 1732–1735. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1732>
- [88] LAMMPScuda. <http://www.tu-ilmeneau.de/theophys2/forschung/lammpscuda/>. – Portierung von LAMMPS auf NVIDIA[®]-Grafikkarten
- [89] Tully, J. C.; Gilmer, G. H.; Shugard, M.: Molecular dynamics of surface diffusion. I. The motion of adatoms and clusters. In: *The Journal of Chemical Physics* 71 (1979), Nr. 4, 1630-1642. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.438490>
- [90] Negulyaev, N. N.; Stepanyuk, V. S.; Hergert, W.; Bruno, P.; Kirschner, J.: Atomic-scale self-organization of Fe nanostripes on stepped Cu(111) surfaces: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Feb, Nr. 8, S. 085430. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.085430>
- [91] Ala-Nissila, Tapio; Ying, S. C.: Universal properties of classical surface diffusion. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), Aug, Nr. 7, S. 879–882. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.879>
- [92] Chen, L. Y.; Ying, S. C.: Dynamics of adatoms on solid surfaces. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), May, Nr. 19, S. 13838–13847. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.13838>
- [93] Zhou, H.-X.: The exponential nature of barrier crossings studied by langevin dynamics. In: *Chemical Physics Letters* 164 (1989), Nr. 2-3, 285 - 290. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85030-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(89)85030-4)
- [94] Vineyard, G. H.: Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3 (1957), Nr. 1-2, 121 - 127. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90059-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(57)90059-8)
- [95] Glyde, H. R.: Rate Processes in Solids. In: *Rev. Mod. Phys.* 39 (1967), Apr, Nr. 2, S. 373–382. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.39.373>
- [96] Ratsch, C.; Seitsonen, A. P.; Scheffler, M.: Strain dependence of surface diffusion: Ag on Ag(111) and Pt(111). In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Mar, Nr. 11, S. 6750–6753. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.6750>
- [97] Kong, K.-j.; Yeom, H. W.; Ahn, D.; Yi, H.; Yu, B. D.: Ab initio study of adsorption and diffusion of Ag atoms on a Si(001) surface. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Jun, Nr. 23, S. 235328. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.235328>
- [98] Fichthorn, K. A.; Scheffler, M.: Island Nucleation in Thin-Film Epitaxy: A First-Principles Investigation. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Jun, 5371–5374. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5371>

-
- [99] Grosse, F.; Gyure, M. F.: *Ab initio* based modeling of III-V semiconductor surfaces: Thermodynamic equilibrium and growth kinetics on atomic scales. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Aug, 075320. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.075320>
- [100] Ehrlich, G.; Hudda, F. G.: Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten. In: *The Journal of Chemical Physics* 44 (1966), Nr. 3, 1039-1049. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1726787>
- [101] Kellogg, G.L.; Tsong, T.T.; Cowan, Paul: Direct observation of surface diffusion and atomic interactions on metal surfaces. In: *Surface Science* 70 (1978), Nr. 1, 485 - 519. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90428-4](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(78)90428-4)
- [102] Mo, Y. W.; Kleiner, J.; Webb, M. B.; Lagally, M. G.: Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001): A scanning-tunneling-microscopy study. In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), Apr, Nr. 15, S. 1998–2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1998>
- [103] Ganz, E.; Theiss, S. K.; Hwang, I.-S.; Golovchenko, J.: Direct measurement of diffusion by hot tunneling microscopy: Activation energy, anisotropy, and long jumps. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), Mar, Nr. 10, S. 1567–1570. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1567>
- [104] Roos, K. R.; Roos, K. L.; Lohmar, I.; Wall, D.; Krug, J.; Hoegen, M. Horn-von; Heringdorf, F.-J. Meyer z.: Real-Time View of Mesoscopic Surface Diffusion. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Jan, Nr. 1, S. 016103. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016103>
- [105] Dobbs, D. J. K. D. and. Doren D. K. D. and. Doren: Dynamics of molecular surface diffusion: Origins and consequences of long jumps. In: *The Journal of Chemical Physics* 97 (1992), Nr. 5, 3722-3735. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.462954>
- [106] Linderoth, T. R.; Horch, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F.: Surface Diffusion of Pt on Pt(110): Arrhenius Behavior of Long Jumps. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), Jun, Nr. 26, S. 4978–4981. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4978>
- [107] Ala-Nissila, T.; Ferrando, R.; Ying, S. C.: Collective and single particle diffusion on surfaces. In: *Advances in Physics* 51 (2002). DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00018730110107902>
- [108] Honerkamp, J.: *Stochastische Dynamische Systeme*. Weinheim : VCH, 1990
- [109] Dieterich, W.: *Stochastische Prozesse in der Physik kondensierter Materie*. http://theorie.physik.uni-konstanz.de/dieterich/skripte/Stochastische-Prozesse_Skript.pdf. Version: 2000
- [110] Bortz, A. B.; Kalos, M. H.; Lebowitz, J. L.: A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. In: *Journal of Computational*

- Physics* 17 (1975), Nr. 1, 10 - 18. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(75\)90060-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(75)90060-1)
- [111] Gillespie, D. T.: Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 81 (1977), Nr. 25, 2340-2361. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100540a008>
- [112] Einax, M.; Maass, P.: Work distributions for Ising chains in a time-dependent magnetic field. In: *Phys. Rev. E* 80 (2009), Aug, Nr. 2, S. 020101. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.80.020101>
- [113] Holubec, V.; Chvosta, P.; Einax, M.; Maass, P.: Attempt time Monte Carlo: An alternative for simulation of stochastic jump processes with time-dependent transition rates. In: *EPL* 93 (2011), Nr. 4, 40003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/93/40003>
- [114] Gibson, M. A.; Bruck, J.: Efficient Exact Stochastic Simulation of Chemical Systems with Many Species and Many Channels. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), Nr. 9, 1876-1889. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp993732q>
- [115] Bartelt, M.C.; Evans, J.W.: Nucleation and growth of square islands during deposition: Sizes, coalescence, separations and correlations. In: *Surface Science* 298 (1993), Nr. 2-3, 421 - 431. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90057-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(93)90057-Q)
- [116] Schwoebel, R. L.; Shipsey, E. J.: Step Motion on Crystal Surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), sep, Nr. 10, S. 3682 - 3686. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1707904>
- [117] Körner, Martin; Einax, Mario; Maass, Philipp: Island size distributions in submonolayer growth: Prediction by mean field theory with coverage dependent capture numbers. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), Nov, 201401. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.201401>
- [118] Körner, Martin; Einax, Mario; Maass, Philipp: Capture numbers and island size distributions in models of submonolayer surface growth. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), Aug, 085403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.085403>
- [119] Käfer, D.; Wöll, C.; Witte, G.: Thermally activated dewetting of organic thin films: the case of pentacene on SiO₂ and gold. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 95 (2009), 273-284. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-008-5011-3> - [10.1007/s00339-008-5011-3](http://dx.doi.org/10.1007/s00339-008-5011-3)
- [120] Witte, G.; Hänel, K.; Söhnchen, S.; Wöll, Ch.: Growth and morphology of thin films of aromatic molecules on metals: the case of perylene. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 82 (2006), 447-455. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3367-1> - [10.1007/s00339-005-3367-1](http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3367-1)

- [121] Loske, F.: *Tailoring molecule nanostructures on insulating surfaces investigated by non-contact atomic force microscopy*, Universität Mainz, Dissertation, 2011
- [122] Amar, J. G.; Popescu, M. N.; Family, F.: Self-consistent rate-equation approach to irreversible submonolayer growth in one dimension. In: *Surface Science* 491 (2001), Nr. 1-2, 239 - 254. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01411-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01411-X)
- [123] Gentle, J. E.: *Random number generation and Monte Carlo methods*. New York : Springer, 1998
- [124] Matsumoto, M.; Nishimura, T.: Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. In: *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* 8 (1998), January, S. 3-30. DOI: <http://dx.doi.org/http://doi.acm.org/10.1145/272991.272995>
- [125] Marsaglia, G.: Xorshift RNGs. In: *Journal of Statistical Software* 8 (2003), 7, Nr. 14, 1-6. <http://www.jstatsoft.org/v08/i14>
- [126] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. In: *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953), Nr. 6, 1087-1092. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114>
- [127] Newman, M. E. J.; Barkema, G. T.: *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford : Clarendon Press/Oxford Univ. Press, 2004
- [128] *zlib*. <http://zlib.net/>. – Bibliothek zum De- und Komprimieren von Daten.
- [129] *XZ Utils*. <http://tukaani.org/xz/>. – Bibliothek zum De- und Komprimieren von Daten.
- [130] *wxWidgets*. <http://www.wxwidgets.org/>. – Plattform-unabhängige, sehr umfangreiche Bibliothek zur Erstellung eigener Graphical User Interface (GUI).
- [131] *DirectX*. <http://msdn.microsoft.com/directx/>. – DirectX ist ein Schnittstelle für multimediale Inhalte (insbesondere 3D Grafik) und wird von den meisten Spielen verwendet. Sie wird von Microsoft[®] entwickelt und nur für dessen System unterstützt.
- [132] *OpenGL*. <http://www.opengl.org/>. – OpenGL ist ein Plattform-unabhängige Schnittstelle zur Entwicklung von 2D- und 3D-Computergrafiken.