

TEIL A – THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. Die verwendeten Proben-Metalle

Die verwendeten Proben-Metalle wurden speziell für die Untersuchung der Metall-Adsorption und der Oberflächenlegierungsbildung ausgesucht.

Rhenium (Re) bietet als Substratmaterial besondere Vorteile, wie die hohe thermische und mechanische Stabilität. Es eignet sich gut zum Probenaufbau und läßt sich relativ leicht reinigen. Es verhält sich zu den verwendeten Edelmetallen (Kupfer, Silber, Gold) ziemlich inert, mit Palladium könnte es jedoch legieren. Speziell die verwendete atomar sehr glatte (0001)-Oberfläche läßt erwarten, daß die Wechselwirkungen der zu untersuchenden Systeme nahezu vollständig beschreibbar sind.

Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) wurden als Adsorbatmaterialien ausgewählt, weil sie leicht zu präparieren sind und mit dem Substrat keine Legierungen bilden. (Der historisch im Zusammenhang mit der Wechselwirkung von Gasen mit Oberflächen entstandene Begriff der Adsorption soll hier auch für die Metall-auf-Metall-Systeme verwendet werden.) Die drei Münzmetalle besitzen zum Teil vergleichbare Eigenschaften, so daß sich synergetisch zusätzliche Erkenntnisse ergeben sollten. Sie bilden untereinander binäre Volumenlegierungen, mit der Ausnahme des Cu-Ag-Systems. Auch hier werden durch vergleichende Untersuchungen zusätzliche Erkenntnisse erwartet. Palladium (Pd) soll als Beispiel für ein mit dem Substrat legierendes Material untersucht werden. Auch Pd-Filme sind relativ leicht zu präparieren.

Wichtig ist zusätzlich die Tatsache, daß auf einen erheblichen Wissensstand aus der Literatur sowie ein großes *know how* im Umgang mit den verwendeten Materialien [Sch98/d, Vol99/d, Kur99/d, Wag97/d] zurückgegriffen werden kann.

Im folgenden werden zunächst die verwendeten Metalle beschrieben und hinsichtlich ihres Einsatzes als Adsorbate verglichen. Da auch speziell die Legierungsbildung in dieser Arbeit eine große Rolle spielt, wird daraufhin auf eventuelle Volumenlegierungen eingegangen. Im Abschluß wird die verwendete (0001)-Oberfläche beschrieben.

1.1. Kupfer

Kupfer ist ein rötlich schimmerndes, zähes Metall, das sich durch seine hohe Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität auszeichnet. Sein Name leitet sich vom lateinischen Wort „*cuprum*“ ab, was die Insel Zypern beschreibt. (Die Bezeichnung der englischen Polizisten „*cops*“ ist wegen der Kupfernieten ihrer Uniformen von „*copper*“ abgeleitet.)

Kupfer ist seit prähistorischen Zeiten bekannt. Erste geschichtliche Berichte aus dem Gebiet des heutigen Irak gehen auf ca. 9000 v. Chr. zurück. 5000 bis 4000 v. Chr. wurde es in Nordamerika erstmals verhüttet. Ein Grund für seine so frühe Nutzung liegt in seiner leichten Bearbeitbarkeit. Um die damit verbundene relativ geringe Härte zu erhöhen, wurden bald Kupferlegierungen, wie z. B. Bronze (Cu+Zn) oder Messing (Cu+Sn) verwendet.

Kupfer kommt zu 68 ppm in der Erdkruste und zu 3×10^{-3} ppm im Wasser der Ozeane vor. Dabei liegt es gediegen oder hauptsächlich in Form seiner Sulfide (Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferglanz) oder Oxide (Rotkupfererz, Malachit, Kupferlasur) vor.

Die hauptsächlichen Verwendungen von Kupfer sind:

- in der elektrotechnischen / elektronischen Industrie (insbesondere als Cu-Draht),
- bei der Galvanisierung,
- als Münzmetall und allgemein als Legierungsmaterial (Bronze, Messing, Neusilber,...),
- in seinen Verbindungen in der Analyse (z. B. Fehling'sche Lösung), bei der Schädlingsbekämpfung und
- bei der Farbherstellung.

Die Elektronenkonfiguration des Kupfers lautet $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, sein Termsymbol $^2S_{1/2}$. Es besitzt also eine gefüllte d- und eine halb gefüllte s-Schale als relativ stabile Konfiguration. Es hat die Ordnungszahl 29 und eine molare Masse von 63,546 g/mol bei einer Isotopenverteilung von $[63/65] = 69\%/31\%$. Im Periodensystem der Elemente befindet es sich in der 11. Gruppe (1. Nebengruppe) und der 4. Periode.

Kupfer kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung Fm-3m (ccp/fcc) mit dem Gitterparameter $a = 361,49 \text{ pm}$.

1.2. Silber

Silber ist ein weiß glänzendes, weiches und duktils Edelmetall, das von allen Elementen den höchsten elektrischen Leitwert und die höchste Reflektivität für Licht besitzt. Der Name „Silber“ leitet sich vom angelsächsischen „*siolfur*“ ab, das Symbol „Ag“ stammt vom lateinischen „*Argentum*“.

Silber ist seit der Antike bekannt. Aus Funden von Schlackeresten im Ägäischen Meer schließt man auf die erstmalige Trennung von Silber und Blei um 3000 v. Chr..

Silber kommt zu 0,08 ppm in der Erdkruste und zu 1×10^{-4} ppm im Wasser der Ozeane vor. Man findet es gediegen oder gewinnt es aus seinen sulfidischen Erzen (Silberglanz, Pyrargyrit, Proustit, Stephanit, Arsen- und Antimonfahlerz, Silberantimon- und Kupfersilberglanz).

Silber hat ein breites Spektrum von Anwendungen:

- elektrische Kontakte, Silberfarbe zur Produktion elektronischer Schaltkreise,
- Herstellung von Silber-Cadmium-Batterien,
- in Form von Legierungen:
 - in der Schmuckindustrie,
 - in der Dentaltechnik,
 - als Löt- und Hartlötmetall,
 - als Münzmetall,
- in Form seiner Verbindungen:
 - in der Fotografie (Nitrat, Bromid),
 - zur Anregung des Regens (Iodid).

Silber befindet sich im Periodensystem der Elemente in der 11. Gruppe (1. Nebengruppe) und der 5. Periode. Seine Ordnungszahl ist 47, seine molare Masse beträgt 107,8682 g/mol. Es besteht hauptsächlich aus zwei Isotopen, $[107/109] = 52\%/48\%$. Silber besitzt eine gefüllte 4d-Schale und eine halb gefüllte 5s-Schale und ist deshalb ebenfalls relativ stabil (Elektronenkonfiguration: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, Termsymbol $^2S_{1/2}$).

Auch Silber kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung Fm-3m (ccp/fcc) und hat den Gitterparameter $a = 408,53 \text{ pm}$.

1.3. Gold

Das „Königsmetall“ Gold ist das duktilste und dehnbarste Metall. (Aus einem Würfel von 1 cm^3 läßt sich eine quadratische Goldfolie mit einer Kantenlänge von 4,8 m herstellen.) Es ist (in kompakter Form) gelbglänzend, was auf die relativistisch bedingte Orbitalkontraktion vor allem der s-Orbitale und der damit verbundenen Verringerung des 5d-6s-Abstandes zurückgeführt wird, der so durch sichtbares Licht angeregt werden kann. Sein Name leitet sich vom angelsächsischen „gold“ ab, sein Elementensymbol stammt vom lateinischen „*Aurum*“.

3600 v. Chr. wurde Gold in den Gesetzbüchern des ägyptischen Königs Menes erwähnt, ebenso in den ältesten Teilen der Bibel und bei Homer. Die ersten Goldmünzen gab es 650 v. Chr. im Orient.

Gold kommt zu $3,1 \times 10^{-3}$ ppm in der Erdkruste und zu 5×10^{-5} ppm im Wasser der Ozeane vor. Es liegt hauptsächlich gediegen eingesprengt in Quarz in der Natur vor (3/4 der Weltproduktion stammen aus Südafrika). Man findet aber auch (zumeist telluride) Erze (Schrifterz, Blättertellur, Petzit, Calaverit).

In vielen Staaten ist es der Standard des Währungssystems. Gold wird vorwiegend in der Schmuckherstellung und als Münzmetall verwendet und außerdem:

- als Kontakt in der Elektronik,
- zur Oberflächenveredelung,
- in der Zahntechnik und bei der Behandlung von Arthritis und Krebs (^{198}Au),
- in der Fotografie,
- als Katalysator.

Gold ist ein Element der 11. Gruppe (1. Nebengruppe) und 6. Periode. Seine Ordnungszahl ist 79, seine molare Masse beträgt $196,96655 \text{ g/mol}$. Es besteht hauptsächlich aus einem Isotop und besitzt eine gefüllte 5d-Schale und eine halb gefüllte 6s-Schale. Dieses Metall ist ebenfalls relativ stabil (Elektronenkonfiguration: $[\text{Xe}]5\text{d}^{10}6\text{s}^1$, Termsymbol $^2\text{S}_{1/2}$).

Wie Kupfer und Silber kristallisiert auch Gold in der kubisch dichtesten Kugelpackung Fm-3m (ccp/fcc). Es hat den Gitterparameter $a = 407,82 \text{ pm}$.

1.4. Palladium

Die herausragende Eigenschaft des weiß glänzenden Palladiums ist, bei Raumtemperatur das 900-fache seines Volumens an Wasserstoff zu absorbieren. Bei erhöhten Temperaturen diffundiert Wasserstoff hindurch, was zur Reinigung dieses Gases angewendet wird. Benannt wurde es nach dem Asteroiden Pallas, der zur gleichen Zeit entdeckt wurde, sowie nach der griechischen Göttin der Weisheit.

Palladium wurde 1803 von WILLIAM HYDE WOLLASTON in England entdeckt. Er extrahierte es aus Platinerz.

Es kommt zu $6,3 \times 10^{-3}$ ppm in der Erdkruste hauptsächlich gediegen, aber auch vergesellschaftet mit Kupfer, Nickel oder anderen Platinmetallen in deren Erzen vor.

Fein verteiltes Palladium kommt als Katalysator bei der (De-) Hydrogenation zum Einsatz. Weitere Anwendungen sind:

- in der Schmuckherstellung (Weißgold),
- in der Zahntechnik, für feinmechanische und chirurgische Geräte,
- als Kontakt in der Elektronik.

Das Termsymbol des Palladiums ist 1S_0 , seine Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}$, womit es eine gefüllte 4d-Schale besitzt und recht stabil ist. Im PSE ist es in der 10. Gruppe (8. Nebengruppe) und 4. Periode zu finden. Es hat die Ordnungszahl 46 und eine molare Masse von 106,42 g/mol. Es besteht hauptsächlich aus fünf Isotopen: 104 (11%), 105 (22%), 106 (27%), 108 (26%), 110 (12%).

Palladium kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung Fm-3m (ccp/fcc). Es hat den Gitterparameter $a = 389,07 \text{ pm}$.

1.5. Rhenium

Das weiß-grau glänzende Rhenium hat die viertgrößte Dichte und den dritthöchsten Schmelzpunkt aller Elemente. Auf Grund seiner extremen Eigenschaften ist es ein sehr begehrtes, allerdings auch sehr seltenes Metall. Bei 1,7 K wird Re supraleitend.

W. Noddak, I. Tacke und O. Berg entdeckten das Rhenium 1929 nach gezielter Suche durch Röntgenspektroskopie und benannten es nach dem Rhein.

Mit seinem Vorkommen von $2,6 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ in der Erdkruste und zu $1 \times 10^{-6} \text{ ppm}$ im Wasser der Ozeane ist es, wie o. a., sehr selten. Rhenium kommt nur in den Erzen anderer Elemente in Spuren vor, wie z. B. im Molybdänglanz (0,1 ppm bis 1 ppm), in Columbit, Gadolinit, Tantalit, in Platinerzen sowie in den Abfallprodukten der Kupferverhüttung (5 ppm).

Die Anwendungen des Rheniums basieren hauptsächlich auf seiner Temperaturbeständigkeit und Härte:

- Glühkathoden in der Vakuumtechnik,
- Glühdrähte für Fotolampen,
- Hochtemperatur-Thermoelemente mit hoher Thermokraft,
- Re/Mo-Legierungen als Supraleiter bei 10 K,
- abrieb- und lichtbogenfestes elektrisches Kontaktmaterial,
- Katalysator für Hydrogenierungs- und Hydrocrackingprozesse sowie Alken-Disproportionsierungsreaktionen.

Das Termsymbol des Rheniums ist $^6S_{5/2}$, seine Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$. Im PSE steht es in der 7. Gruppe (5. Nebengruppe) und 6. Periode. Es hat die Ordnungszahl 75 und eine molare Masse von 186,207 g/mol. Es besteht hauptsächlich aus zwei Isotopen, $[185/187] = 37\%/63\%$.

Rhenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung P63/mmc (hcp). Es hat die Gitterparameter $a = 276,1 \text{ pm}$ und $c = 445,6 \text{ pm}$.

1.6. Wichtige Daten der verwendeten Metalle

Nachfolgend sind, die wichtigsten Parameter der verwendeten Metalle angeführt:

Größe	Einheit	Re	Cu	Ag	Au	Pd
Molmasse	g/mol	186,21	63,55	107,87	196,97	106,42
Schmelzpunkt	K	3495	1357,77	1234,93	1337,33	1828,05
Siedepunkt	K	5869	2840 ^[1]	2436 ^[1]	3130 ^[1]	3236
Dichte	g/cm ³	21,0	8,96	10,5	19,3	12,0
Struktur		hcp	fcc	fcc	fcc	fcc
Atomabstand	pm	274,1	255,6	288,9	288,4	275,1

Größe		Einheit	Re	Cu	Ag	Au	Pd
Oberflächendichte		10 ¹⁵ /cm ²	1,54	1,77	1,38	1,39	1,53
Oberflächenenergie ^[2]	berechnet	J/m ²	4,21	1,95	1,17	1,28	1,95
	gemessen		3,6	1,82	1,25	1,5	2,05
Pauling-Elektronegativität			1,9	1,9	1,93	2,54	2,2
1. Ionisierungsenergie		eV	7,87	7,72	7,57	9,22	8,33
Elektronenaffinität		eV	0,15	1,23	1,30	1,72	0,56
Fermienergie ^[3]		eV	-4,7	-4,4	-4,3	-4,3	-5,3
Elektronen- Austrittsarbeit		eV	5,4 ^[4] ; 4,8 ^[5] ; 4,96 ^[6]	4,7 ^[7] ; 4,9 ^[8]	4,3 ^[7] ; 4,74 ^[9]	5,45 ^[7] ; 5,31 ^[9]	5,2 ^[7] ; 5,55 ^[9]
Bindungsenergie	X ₂ -Mol. ^[10]	kJ/mol	773,7	336,3	284,2	367,1	374,8
	Kristall		-	176,5	163,0	224,7	75,0
Sublimationsenergie	Cluster	kJ/mol	705	300	255	330	380
	Atom		770; 770,4 ^[11]	337,4; 341,4 ^[12]	284,9; 275,1 ^[12]	366; 379,3 ^[12]	378; 377,4 ^[12]

Alle Daten, die sich auf Oberflächen beziehen, entsprechen den dichtest gepackten Lagen des korrespondierenden Gitters, also (0001) für hcp und (111) für fcc (ccp). Die meisten Werte sind [www_01] entnommen, außer [1] - [www_05], [2] - [VRS98/1], [3] - [Nor84/1], [4] - [YAW00/1], [5] - [BEN73/b], [6] - [Wil66/1], [7] - [Moe68/b], [8] - [CES80/1], [9] - [Par88/1], [10] - [Lid74/b], [11] - [GoE99/1], [12] - [LPS00/1].

1.7. X-Re-Volumenlegierungen (X = Cu, Ag, Au, Pd)

Versuche, Volumenlegierungen aus Kupfer und Rhenium durch Vermischen der Substanzen und Erhitzen (bis 2175°C) herzustellen, schlugen fehl [HaA58/b, HoS54/1]. Durch elektrochemische Abscheidung ist es jedoch möglich, Legierungsphasen aus Kupfer und Rhenium herzustellen. Diese konnten von SCHREBLER et al. (10% Re) [SMC01/1] und NIKITINA et al. (30% Cu) [NSV66/1] elektrolytisch aus Perrhenat- und Kupferionen erhalten werden.

Rhenium ist in flüssigem und festem Silber bzw. Gold unlöslich. Binäre Volumenlegierungen sind nicht bekannt [HaA58/b, HoS54/1].

Über das Mischungsverhalten von Palladium und Rhenium ist ebenfalls relativ wenig bekannt. VIDOSOVA gelang es, durch dreitägiges Erhitzen einer Pd-Re-Mischung auf 1000°C ein Einphasengebiet des Systems für bis zu 7,4% Re zu detektieren sowie ein Zweiphasengebiet ab 20,4% Re. [HaA58/b, Vid54/1].

1.8. Ag-X- Volumenlegierungen (X = Cu, Au)

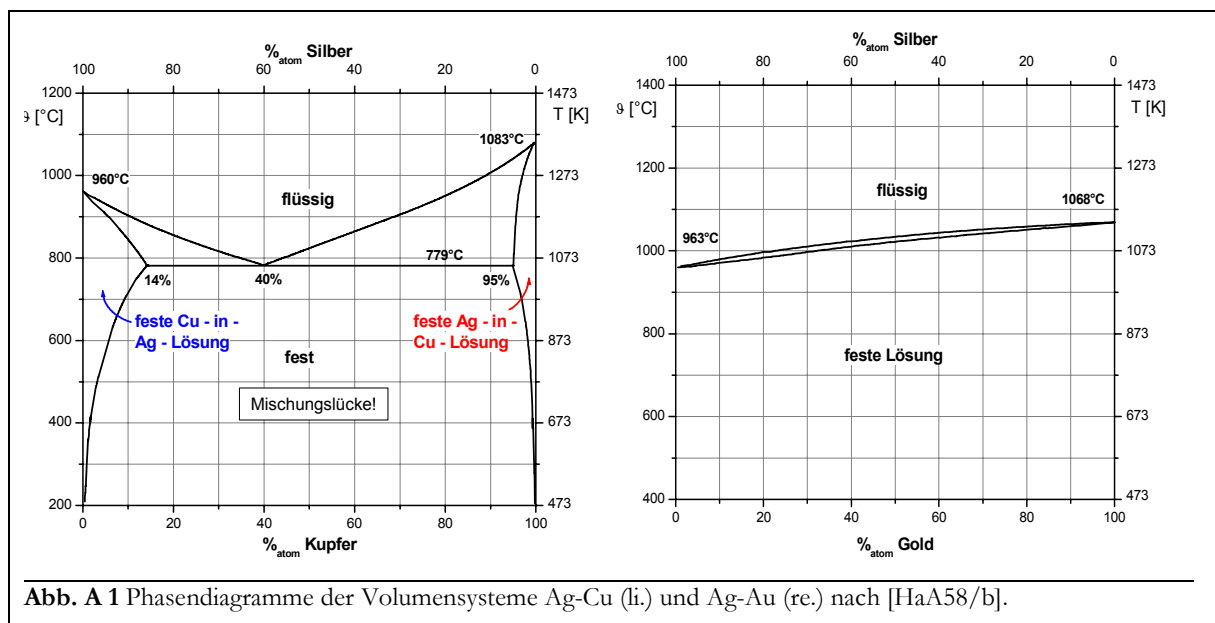
Zur Ausbildung von Mischkristallen sind sowohl strukturelle als auch elektronische Übereinstimmungen der Legierungspartner erforderlich. Als besonders günstig erweist es sich, wenn beide Metalle im selben Gittertyp kristallisieren. Dies ist sowohl für Kupfer und Silber als auch für Gold gegeben. Alle drei Metalle bilden kubisch-flächenzentrierte Gitter (fcc) aus.

Eine weitere strukturbestimmende Größe ist der Unterschied der Gitterkonstanten, der *misfit* f , s. Kap. 2.3.1. Nach der Hume-Rothery-Regel [HSH69/b] ist ab $f > 15\%$ Unmischbarkeit der

Komponenten zu erwarten. Nach BARRAT et al. kann diese Aussage verfeinert werden [BBH86/1].

f [%]	Phasendiagramm	Bedeutung
0 ... 6	spinodial	unbegrenzt mischbar
6 ... 8	azeotrop	unbegrenzt mischbar, bei bestimmten Mischungsverhältnis ist der Schmelzpunkt geringer als in den Reinstoffen
8 ... 15	eutektisch	begrenzt mischbar, die kleinere Komponente ist bis zu 40 % in der größeren löslich, die größere in der kleineren bis zu 5 %
< 15	eutektisch	nicht mischbar

Der *misfit* des Systems Ag+Cu beträgt 13 %, der des Systems Ag+Au 0,1 %. Aus **Abb. A 1** kann man erkennen, daß sich die Voraussagen von BARRAT et al. gut auf die beiden Systeme übertragen lassen. Im Fall des Systems Ag+Au liegt unbegrenzte Mischbarkeit vor, die Liquidus- und Solidus-Kurven unterscheiden sich kaum.



Im Phasendiagramm des Systems Ag+Cu sind drei Einphasengebiete zu erkennen, nämlich das der flüssigen Lösung, sowie der festen silberreichen (bis zu 14 % Cu) und der festen kupferreichen (bis zu 5 % Ag) Lösung (vgl. Tabelle!). Diese drei Gebiete berühren sich im Eutektikum bei 40 % Cu und 1056 K [HaA58/b] und werden ansonsten durch drei Zweiphasengebiete voneinander getrennt. Die von FITZNER et al. [FGW99/1] angegebene Mischungsenthalpie bei 1375 K ist für das System Cu+Ag positiv (+3,4 kJ/mol), hingegen für die Systeme Cu+Au sowie Ag+Au negativ (-7,0 kJ/mol, bzw. -4,3 kJ/mol).

Das System Au+Cu weist mit 12,8 % einen *misfit* auf, der mit dem von Ag+Cu vergleichbar ist. Trotzdem zeigt sich ein unterschiedliches Mischungsverhalten derart, daß es bei Au+Cu zur Ausbildung einer Reihe geordneter Legierungsphasen (Cu_3Au , CuAu , Au_3Cu) und damit unbegrenzter Mischbarkeit kommt. Offenbar ist die Ausbildung geordneter Legierungsphasen eine Möglichkeit, die Mischungslücke begrenzt mischbarer Systeme zu unterdrücken.

Die bisher angestellten Überlegungen basieren auf dem Hartkugelmodell, d. h., elektronische Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt. Auf Grund dessen wird die Forderung aufgestellt, daß beide Legierungspartner vergleichbare Elektronegativitäten haben sollten. Dies ist zumindest für das System Cu/Ag gegeben (Cu: 1,90; Ag: 1,93; Au: 2,54).

Beim System Silber/Gold kommt es zur Ladungskompensation, wobei Au Elektronendichte aus seinem d-Band an das Ag abgibt und Elektronendichte aus dem s-Band des Ag erhält, wie WATSON et al. durch XPS-Messungen zeigten [WHP71/1].

1.9. Niedrig indizierte Metalloberflächen

Niedrig indizierte Metalloberflächen (und allgemein Einkristalle) werden in der Wissenschaft genutzt, um ein nach Möglichkeit einfaches und leicht zu beschreibendes System zur Untersuchung von Oberflächen-Wechselwirkungen zu schaffen. Sie stellen ein ideales Modell dar, in dem bestimmte Zusammenhänge besonders leicht zu durchschauen sind.

Zwar sind reale Probenkristalle mit einer solchen definierten Oberfläche durch das Auftreten von Defekten gekennzeichnet, doch gelingt es heutzutage, diese so gering zu halten, daß die Untersuchungen und Ergebnisse dadurch nicht oder nur sehr gering beeinflusst werden.

Die einfachsten oder fast „idealen“ Oberflächen stellen die dicht gepackten Oberflächen mit tetra- oder hexagonaler Symmetrie dar. Aber auch spezielle Oberflächengeometrien mit Gräben oder verschiedene Microfacetten können die Grundlage für interessante Untersuchungssysteme sein.

1.9.1. Dicht gepackte, glatte Oberflächen

Möglichst glatte Substratoberflächen, die von verschiedenen Kristallgittertypen gebildet werden können, werden zur Untersuchung von Systemen genutzt, bei denen die Wechselwirkung zwischen Film und Unterlage möglichst gering sein soll. Es ist dabei u. U. möglich, für bestimmte Betrachtungen eine Adsorbatlage als von der Unterlage abgekoppelt anzusehen.

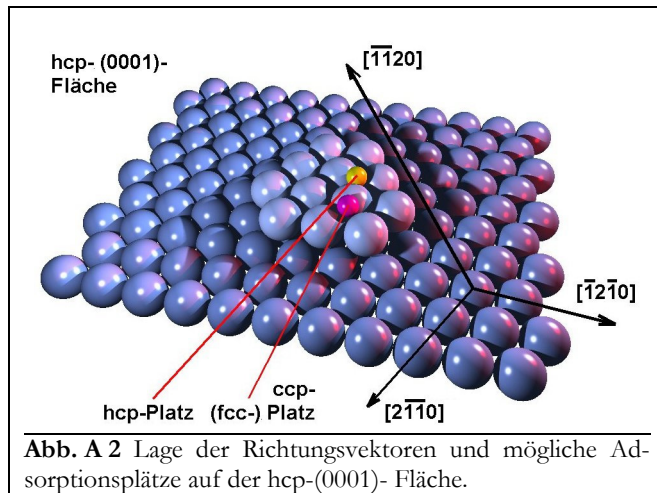
Sowohl hcp- als auch fcc-Kristalle besitzen Oberflächen mit der hexagonal dichtesten Kugelpackung, (0001) bzw. (111). Bei fcc-Kristallen kann zusätzlich die kubisch dichte (100)-Oberfläche auftreten. Bei bcc-Kristallen wird für Untersuchungen auf einer glatten Oberfläche oft die (110)-Ebene gewählt. In der Tabelle sind für die drei o. a. Substratgitter die Geometrien und Größen der primitiven Elementarzellen inklusive des Flächeninhalts A [amu] angeführt:

Gittertyp	Fläche	Geometrie und Raumerfüllung [$A = a \times b \times \sin \alpha$]
hcp	(0001)	$1 \times 1 \times \sin 60^\circ = 0,866$
fcc	(111)	$1 \times 1 \times \sin 60^\circ = 0,866$
	(100)	$1 \times 1 \times \sin 90^\circ = 1$
bcc	(110)	$1 \times 2 / \sqrt{3} \times \sin 54,7^\circ = 0,94$

Die hcp(10 $\bar{1}$ 0)-, die hcp(12 $\bar{1}$ 0)-, die fcc(110)- und die bcc(211)-Oberflächen sind Flächen mit ausgesprochener Grabenstruktur.

1.9.2. Die hcp-(0001)- Oberfläche des Re

Die (0001)-Oberfläche des hcp-Kristalls repräsentiert die dichteste Kugelpackung und hat daher die größtmögliche Oberflächendichte. Sie besitzt eine sechszählige Symmetrie. **Abb. A 2** zeigt die Lage der Richtungsvektoren entlang der dicht gepackten Reihen an.



Gleichzeitig sind zwei mögliche dreifach koordinierte Adsorptionsplätze angegeben; gelb ein möglicher hcp- und violett ein fcc-„Muldenplatz“. (Diese unterscheiden sich in der zweiten Substratlage, wo sich beim hcp-Platz (Stapel­folge ABAB) ein Substratom befindet, hingegen beim fcc-Platz (Stapel­folge ABCA) nicht. Zusätzlich gibt es noch zwei weitere ausgezeichnete Adsorptionsplätze, nämlich der zweifach koordinierte „Brückenplatz“ (zwischen zwei Atomen) und der einfach koordinierte „on top“-Platz (genau auf einem Substratom). Schließlich darf auch nicht vergessen werden, daß es sich im praktisch-

experimentellen Fall um eine „reale“ Oberfläche handelt, die durch das Auftreten von Defekten gekennzeichnet ist. Es ergeben sich hieraus eine Vielzahl von weiteren z. T. hoch koordinierten Adsorptionsplätzen, z. B. an Stufen und Kinken, an Fremdatomen oder Vakanzen.

Die verwendete Re(0001)-Fläche hat eine Oberflächendichte von $1,52 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und eine atomare Korrugation entlang der dicht gepackten Atomreihen von etwa $0,1 \text{ Å}$ [Par96/d].

2. Metall-Epitaxie

Aus den zwei griechischen Wörtern $\epsilon\pi\iota$ (epi – darüber) und $\tau\alpha\chi\iota\zeta$ (taxis – angeordnet) wurde das Wort Epitaxie gebildet, welches ein sehr wichtiges Phänomen beim Wachstum dünner Filme beschreibt, die orientierte Substratabscheidung [Neu51/1]. Es charakterisiert die Entstehung von ausgedehnten Filmen auf einem kristallinen Substrat, wobei beide Kristallarten weder isomorph noch isotyp sein müssen.

Bereits die Morphologie dünnster Adsorbatschichten kann für die Struktur dickerer Filme ausschlaggebend sein. Zum Wachstum von dünnen Filmen eignen sich deshalb definierte (Ein-) Kristalloberflächen besonders, weil sie dem Film schon während der Entstehung wichtige Strukturinformationen aufprägen können.

Es werden zwei Arten der Epitaxie unterschieden, nämlich Homo- und Heteroepitaxie. **Homoepitaxie** beschreibt das Wachstum von Filmen der gleichen Atomart wie die der Unterlage. Diese Art des Wachstums kann als relativ ideal angesehen werden, da es sich hierbei um ein Fortführen des Kristallaufbaus handelt. Trotzdem treten auch hier Effekte auf, die eine 100%-ige Weiterführung der Kristallmorphologie hemmen können.

Bei der **Heteroepitaxie** handelt es sich um das Wachstum von Filmen einer anderen Atomart als der des Substrates. Zusätzlich zu den Effekten, die beim homoepitaktischen Wachstum auftreten, kommt es hier zu einer Vielzahl von Phänomenen, wie z. B. Verspannungen in der obersten Substrat- oder in den Adsorbatlagen, Rekonstruktionen der Oberfläche oder Legierungsbildungen, um nur einige zu nennen.

Wissenschaftler haben sich häufig mit epitaktischen Systemen befaßt. Umfangreiche Übersichtsartikel zu diesem Thema sind in der Literatur zu finden, z. B. von RODRIGUEZ [Rod96/1], BRUNE [Bru98/1], BAUER [Bau58/1, Bau58/2, Bau82/1], ZINKE-ALLMANG [Zin99/1], HWANG und BEHM [GGK93/1].

2.1. Keimbildung

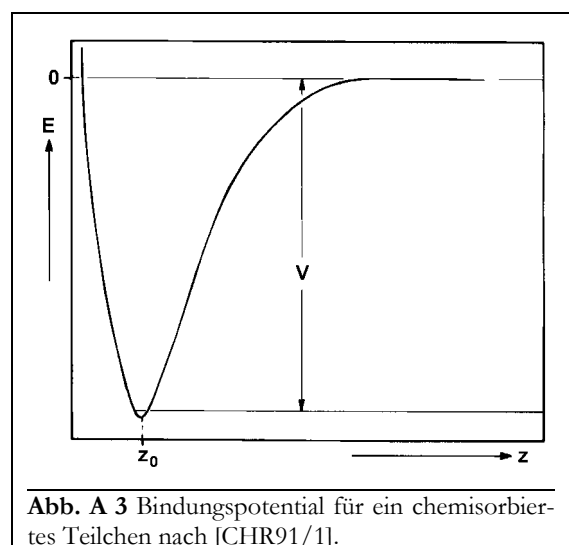
Der erste Schritt zur Entstehung eines epitaktischen Filmes ist das Aufbringen bzw. die Ablagerung eines bzw. mehrerer Adsorbatteilchen (Adatome) mit nachfolgender Keimbildung (Nukleation). Der dazu nötige Materialtransport kann auf unterschiedliche Weise geschehen.

2.1.1. Segregation

Stammt das Adatom aus der Unterlage, so spricht man von **Segregation**, die z. B. thermisch aktiviert sein kann.

Dabei kann ein Teilchen durch Temperaturerhöhung aus dem Volumen an die Oberfläche, die dadurch relaxieren könnte, emporgehoben werden.

Bei heteroepitaktischem Wachstum wäre ein solcher Prozeß etwa aus einer Legierung denkbar (insbesondere bei Teilchen, deren Oberflächenenergie kleiner als diejenige des Substrates ist [ESJ94/1]) und könnte zur Verarmung des Oberflächenbereiches an der einen und zur Anreicherung der anderen Atomart führen. Der Segregationsgrad hängt weiterhin von der Mischungsenthalpie und -entropie sowie vom Radienver-



hältnis der beteiligten Stoffe ab. Beispiele für segregierende Volumenlegierungen sind PdX mit $X = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ [Rod96/1].

2.1.2. Abscheidung aus der Gasphase

Eine zweite Möglichkeit, wie Teilchen auf die Oberfläche gelangen können, ist insbesondere bei Metallen das Aufdampfen (das Auftreffen eines gerichteten Atomstrahls), oder indem die Oberfläche einer bestimmten Atmosphäre des Adsorbatgases ausgesetzt wird. Ein aus der Gasphase auftreffendes Teilchen spürt dabei ein Multipotentialfeld, das aus Dipol- und aus kovalenten Wechselwirkungen zum Substrat und/oder zu anderen bereits vorhandenen Adteilchen besteht, s. **Abb. A 3**. Die Energie, die das Teilchen auf Grund seiner Bewegung

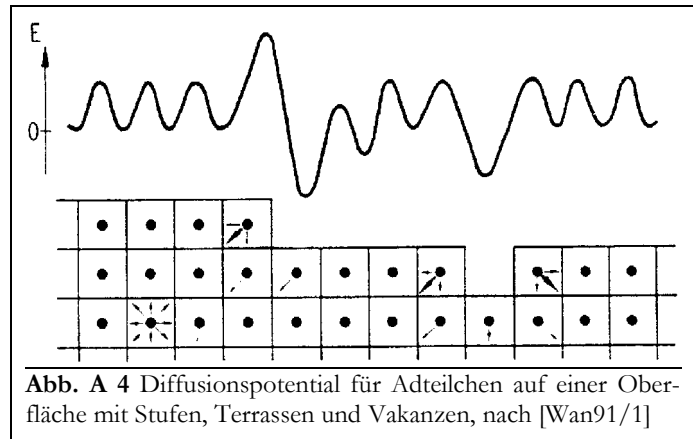


Abb. A 4 Diffusionspotential für Adteilchen auf einer Oberfläche mit Stufen, Terrassen und Vakanzen, nach [Wan91/1]

in der Gasphase besitzt, muß es nach Auftreffen auf der Oberfläche rasch abgeben, damit es nicht wieder desorbiert. Diese Energie wird im Allgemeinen vom Substratgitter (oder einer evtl. bereits vorhandene Adsorbatlage) aufgenommen. Das Teilchen kann aber auch einen Teil der Energie behalten und sich dann auf der Oberfläche bewegen. Auch hierbei ist es einem Potential ausgesetzt, das besonders an bestimmten Adsorptionsplätzen (etwa Muldenplätzen) bindend ist, aber auch Diffusionsbarrieren, z. B. an *on top*-Plätzen, aufweist, vgl. **Abb. A 4**. Die Tiefe dieser Potentialmulden ist meist etwa $1/10$ der Bindungsenergie der Adteilchen. Hexagonal dicht gepackte Flächen besitzen sehr kleine Diffusionsbarrieren, im Gegensatz zu tetragonalen dicht gepackten oder offenen Flächen [Bru98/1]. Bei Metall/Metall-Systemen kann eine sehr große Beweglichkeit der Adteilchen bereits unterhalb von Raumtemperatur vorliegen.

2.1.3. Keimbildung an Defekten

An ausgezeichneten Stellen (Vakanzen, Stufenkanten) sind die Potentialmulden oder Potentialüberhöhungen besonders stark ausgebildet. Solche Adsorptionsplätze werden meist zuerst besetzt, man sagt auch dekoriert. Wegen der dadurch erhöhten Koordination können solche Atome dann selbst als Keimbildungszentren fungieren [Wan91/1].

Der zugrundeliegende Prozeß heißt dann **heterogene**, im Gegensatz zur **homogenen Keimbildung** bzw. Nukleation, bei der stabile Keime auf den glatten Terrassenflächen entstehen. Oft spielen, wie o. a., Stufenkanten und Defekte eine entscheidende Rolle, so daß die heterogene Keimbildung besonders wichtig ist. Nach BAUER [Bau58/2] kommt es eher zur homogenen Keimbildung, wenn die Oberflächenenergie des Adsorbates (s. u.) größer ist als die Summe aus der *Interface*-Energie und der Oberflächenenergie des Substrates, z. B. bei $\text{Au}/\text{Au}(111)$ [Rod96/1], $\text{Cu}/\text{Co}(0001)$ [PRM98/1]. Im entgegengesetzten Fall kommt es eher zur Keimbildung an Kanten bzw. in Eckplätzen, z. B. $\text{Au}/\text{Ru}(0001)$ [GGK93/1].

Die Transportprozesse können sich in Abhängigkeit vom System und der Temperatur für viele Teilchen wiederholen, bevor es zur Keimbildung kommt. Diese kann auf einer idealen Oberfläche dadurch induziert werden, daß zwei Adteilchen zusammenstoßen und aneinander haften bleiben. In diesem Zusammenhang spricht man von der **kritischen cluster-Größe** (*critical cluster size*, CCS) und bezeichnet damit die geringste mögliche Anzahl von Adatomen in einem stabilen *cluster*. (Durch rastertunnelmikroskopische Aufnahmen kann diese Größe leicht als der Quotient aus Anzahl der Teilchen und Inseldichte bestimmt werden, solange noch kein Wachstum eingesetzt hat [BRB94/1].) Für Metalle gilt oft $\text{CCS} = 1$ [GGK93/1].

2.2. 1D- und 2D-Wachstum

2.2.1. Entstehung von Inseln

Nachdem der Prozeß der Keimbildung abgeschlossen ist, schließt sich (teilweise nach Durchlaufen eines Übergangszustandes) das Wachstum von Inseln an, wie besonders BRUNE anhand des Systems Ag/Pt(111) überzeugend demonstrierte [Bru98/1]. Der Übergang zwischen diesen beiden Prozessen läßt sich damit erklären, daß Teilchen und *cluster*, die noch nicht die CCS besitzen, viel häufiger mit stabilen Keimen zusammenstoßen als mit anderen frei beweglichen Teilchen oder nicht stabilen Keimen [BRB94/1]. Beim Wachstum von großen Inseln kommt es zusätzlich zur Ausbildung einer **Verarmungszone** mit *clustern* subkritischer Größe, was beim Zusammenstoßen solcher Zonen darin gipfeln kann, daß gar keine Keimbildung mehr möglich ist.

2.2.2. Inselnformen

Die Formen der gebildeten Inseln können stark variieren und hängen von der Substrat- und Adsorbatmorphologie, von der Substrattemperatur und von der Nukleationsrate ab. Eindimensionale (1D-) Strukturen bilden sich bevorzugt bei anisotropen, z. B. gestuften Oberflächen und sind immer metastabil, wie beispielsweise im Fall des Cu/Pd(110) [Rod96/1] oder Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) bzw. Au/Re(10 $\bar{1}$ 0) [Vol99/d]. In der Mehrzahl der Fälle bilden sich jedoch von Beginn an zweidimensionale (2D-) Inseln aus.

Das Verhältnis zu Diffusions- und Nukleationsrate ist hierbei sehr wichtig [BaC95/1, BaS01/1, HZK99/1, HZK01/1]. Ist dieses Verhältnis klein (etwa bei einer hohen Aufdampfrate und niedriger Substrattemperatur), kommt es zum diffusionsratenbestimmten Wachstum (*diffusion limited aggregation*, **DLA**). Dies führt dann zur Ausbildung von verzweigten Inseln, die zufällige dendritische Formen haben (Pt/Pt(111), 180 K [Bru98/1]) oder (durch substratorientiertes Wachstum) symmetrische Fraktale bilden (Pt/Pt(111), 300 K [Bru98/1], Au/Ru(0001) [Rod96/1]). Ist das o. a. Verhältnis groß oder werden dendritische Inseln erhitzt, kommt es wegen Relaxationen an den Inselrändern zur Bildung von kompakteren Inseln (Pt/Pt(111), > 400 K [Bru98/1]). Zwischen diesen beiden Grenzfällen besteht ein fließender Übergang.

Die Rolle der Substratstruktur im Hinblick auf das fraktale oder kompakte Wachstum ist als eher groß bei erhöhten Temperaturen und als eher gering bei niedrigen Temperaturen einzuschätzen [HZK99/1, HZK01/1]. Dabei ist entscheidend, daß bei höheren Temperaturen die Adteilchen auf Grund der vergrößerten Diffusionsfähigkeit die Möglichkeit erhalten, energetisch günstige Plätze einzunehmen. Auf tetragonalen Flächen ist es günstiger, eine kompakte Inselnform auszubilden, da es im Gegensatz zu Inseln auf hexagonalen Flächen weniger hochkoordinierte Plätze an den Inselrändern gibt, die den Ausgangspunkt für dendritisches Wachstum bilden können. Durch MC-Rechnungen konnte gezeigt werden, daß der fraktal-kompakt-Übergang sich auf tetragonalen Flächen bei 250 K bis 390 K vollzieht, auf hexagonalen jedoch erst bei 310 K bis 400 K [HZK01/1].

Ein anderer substratinduzierter Wachstumsmodus ist das Wachstum an Stufenkanten. Das Diffusionspotential, das ein Teilchen spürt, wenn es sich einer aufsteigenden Stufenkante nähert, ist in **Abb. A 4** dargestellt. Es existiert hier, wie o. a., ein hoch koordinierter und deshalb besonders bevorzugter Adsorptionsplatz. Die Dekoration der Stufenkanten führt dann zur Erzeugung neuer, genauso hoch koordinierter Plätze (jetzt allerdings aus Adatomen selbst), die wiederum nacheinander bevorzugt besetzt werden. Wird dieser Prozeß immer weiter ausgeführt, „verschieben“ sich die Stufenkanten über die gesamte Terrasse, und es kommt zum so genannten *step-flow growth*.

Wenn sich das Adatom einer absteigenden Stufenkante nähert, spürt es eine besonders erhöhte Diffusionsbarriere (vgl. Abb. A 4), deren Ursache in der lokalen Ladungsdichteverteilung in der Umgebung der Stufenkante liegt. (Die Elektronen in den an der Oberfläche auftretenden

Zuständen lassen sich als zweidimensionales Elektronengas auffassen, die zugehörigen Wellenfunktionen als ebene Wellen. Diese werden an Defekten, insbesondere Stufenkanten gestreut und es entstehen Potentialbarrieren. Auf Grund der dort abklingenden Wellenfunktion kommt es zur Ladungsverarmung, die einen Beitrag zum Aufbau der Stufenbarriere von bis zu 50 % leistet [MeB97/1].)

Die Barriere kann Adteilchen, welche nicht genügend Energie besitzen, daran hindern, Substratstufen zu überwinden. Diese Barriere wird Ehrlich-Schwoebel-Barriere (oder einfach nur **Schwoebelbarriere**) genannt, nach EHRLICH und HUDDA, denen dieser Effekt erstmals aufgefallen ist [EhH66/1], und nach SCHWOEBEL, der dazu entsprechende Rechnungen durchführte. Die Wirkung der Schwobelbarriere kann zu einer Verstärkung des Inselwachstums auf bereits bestehenden Inseln führen und damit zur Entstehung von rauen Filmoberflächen [BaC95/1]. Dazu kommt, daß die Schwobelbarriere für homoepitaktische Stufen viel größer ist als für heteroepitaktische, wo es sehr oft zum Abbau von Spannungen kommt (z. B. Ag/Pt(111) vs. Ag/Ag(111)) [BBR95/1].

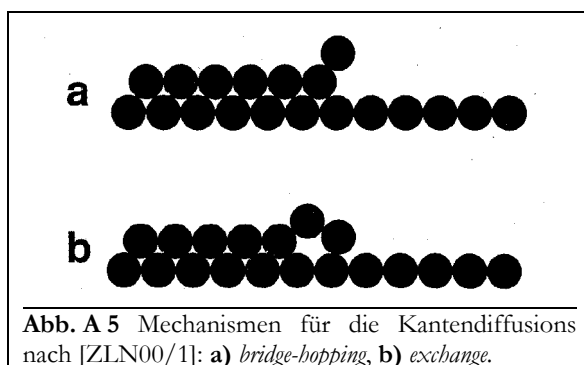
Haben sich Inseln auf der Oberfläche gebildet, kann es trotzdem noch zu Bildungs-, Umlagerungs- und Auflösungsprozessen kommen. Ein dünner (Submonolagen-) Film aus vielen kleinen Inseln kann nämlich seine totale freie Energie reduzieren, indem er sich in wenige große Inseln umwandelt [RME99/1]. Hier können zwei Effekte beobachtet werden. Bei der **Ostwald-Reifung** fließt Materie von kleineren zu größeren Inseln, die einen geringeren Dampfdruck besitzen (Gibbs-Thomson-Effekt) [Zin99/1]. Demgegenüber steht der Vorgang der dynamischen Verschmelzung, bei dem ganze Inseln über die Oberfläche wandern und koaleszieren, die **Smoluchowski-Reifung**. In beiden Fällen entstehen aus vielen kleinen Inseln wenige große, was wie o. a. den thermodynamisch günstigeren Zustand darstellt.

Ein interessantes Beispiel, bei dem mehrere Inselbildungs- und Inselnformen zu beobachten sind, ist das System Ag/Pt(111) [Rod96/1, BRR94/1, Bru98/1, RBK94/1]: Zwischen 80 K und 110 K bilden sich auf der Terrasse kleine zufällig orientierte Dendriten, bei etwa 110 K bis 170 K werden dagegen eher symmetrische Fraktale gebildet und die Stufenkanten dekoriert. Bis 300 K wandeln sich diese Inseln in kompakte um, die bei weiterer Temperaturerhöhung an Größe gewinnen.

2.3. Mono- und Supermonolagen

Oftmals kommt es bereits vor der Auffüllung der Monolage (zumindest bei Raumtemperatur) zur Bevölkung der zweiten Adlage. Dabei ist das Wachstum auf dendritischen Strukturen nicht oder schlecht möglich, z. B. Au/Ru(0001), jedoch bevorzugt auf kompakten Formationen, z. B. Cu/Ru(0001) [GGK93/1].

Letztlich ist das Wachstum von Inseln innerhalb einer Lage natürlich begrenzt. Spätestens wenn die entsprechende Lage gesättigt ist, d. h. keine Adsorptionsplätze mehr zur Verfügung stehen, wird die nächste Lage bevölkert. Dies kann zur Folge haben, daß die erste Lage abgeschlossen wird oder daß dreidimensionale Inseln (ohne Abschluß der ersten Lage) entstehen.



Sobald es zur Ausbildung von 3D-Inseln kommt oder man den Fall des Wachstums an oder über Stufen hinweg betrachtet, muß die Stufendiffusion als wachstumsbeeinflussender Faktor mit einbezogen werden. Wie o. a. besteht an Kanten (Substratstufen oder Adsorbatinseln) eine Diffusionsbarriere. Ein Adteilchen, das diese Barriere überwinden will, muß die da-

für nötige Diffusionsenergie besitzen. Ist dies der Fall, spricht man vom Prozeß des *bridge hopping*. Dieser Sachverhalt tritt zumeist bei glatten Oberflächen bzw. dichten Lagen, wie z. B. fcc(111) sowie eher bei Heteroepitaxie auf. Vorwiegend bei homoepitaktischen Systemen (wo ja die Schwoebelbarriere besonders groß ist, s. o.) und weniger dichten (fcc(100)) bzw. offenen Lagen (fcc(110)), können auch Teilchen, deren Diffusionsenergie nicht ausreichen würde, diese Barriere zu überwinden, trotzdem über die Stufe diffundieren. Bei diesem *exchange*-Prozeß wechselt das diffundierende Teilchen auf den Adsorptionsplatz des Kantenatoms, welches wiederum einen Platz „weiterrutscht“ [ZLN00/1, LLS01/1], vgl. **Abb. A 5**.

Soweit man den Fall der Homoepitaxie betrachtet, können die damit verbundenen Wachstumsprozesse in vier Gruppen eingeteilt werden [Hen96/1]:

- nur Stufenpropagation, keine Keimbildung auf der Terrasse,
- ideales Lagenwachstum mit Keimbildung und Stufendiffusion,
- nicht komplettes Lagenwachstum mit Keimbildung vor Lagenabschluß,
- zufälliges Wachstum ohne Stufendiffusion.

Beim heteroepitaktischem Wachstum fallen weitere Effekte ins Gewicht. Diese höhere Vielfalt rührt daher, daß hier unterschiedliche Stoffe mit verschiedenen strukturellen und elektronischen Eigenschaften miteinander wechselwirken.

2.3.1. Der „*misfit*“

Ein Faktor, der einen entscheidenden Einfluß auf das heteroepitaktische Wachstum nimmt, ist das Mißverhältnis von Adsorbat- und Substratgitter, der *misfit*. Er wird i. A. wie folgt angegeben:

$$f = (a_0(\text{substr.}) - a_0(\text{film})) / a_0(\text{substr.}) \quad (\text{A1})$$

Systeme, bei denen die Adatome einen kleineren Atomabstand aufweisen als die Substratome, haben folglich einen negativen *misfit*, während der *misfit* bei größeren Adatomabständen positiv ist. Auf Grund des *misfit* ist es nicht möglich, daß ein heteroepitaktischer Film völlig spannungsfrei und ohne weitere Effekte auf einem Substrat aufwächst. Während kleine Inseln Verspannungen noch durch Kantenaufweitung abbauen können [BBR95/1], gelingt dies bei größeren Inseln oder gar Lagen nicht mehr. Die Folge können verspannte Filme oder Spannungsabbaureaktionen sein.

Durch den *misfit* können Adlagen-Morphologien und -Eigenschaften beeinflußt werden. Beim System Dy/Lu(0001) kommt es durch Magnetisierung zu einem Übergang von einer hexagonalen zu einer orthorhombischen Schicht [Fle01/1, ERS87/1]. Auch beim System Ag/Cu(001) wächst das Adsorbat nicht in der vom Substrat vorgegebenen Orientierung auf, sondern, wegen besserer Verwachsungsmöglichkeiten, als (111)-Lage [BCT01/1].

2.3.2. Der ps-cp-Übergang

Unter **pseudomorphem (ps)** Wachstum versteht man, daß das Adsorbat mit den vom Substrat vorgegebenen Gitterparametern (hinsichtlich Orientierung und Atomabständen) auf dem Substrat aufwächst. Dies weist auf starke Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen hin und ist natürlich, je nach *misfit*, mit mehr oder weniger großen Spannungen im System verbunden. Wächst das Adsorbat jedoch mit seinen eigenen Gitterparametern auf dem Substrat auf, kommt es zur Ausbildung einer dichtest gepackten (**close packed, cp**) Lage, was ein Zeichen für starke Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen ist und ebenfalls zu Spannungen im System führt [SLB96/1].

Zwar ist der Übergang zwischen diesen Wachstumsformen oft fließend, doch kann man nach VAN DER MERWE [FrM49/1] anhand des *misfit* grob entscheiden, welcher Modus für ein bestimmtes System wahrscheinlich ist. Bis zum „kritischen *misfit*“ von 9% sollte ps-Wachstum auftreten und ab dem „Grenz-*misfit*“ von 14% cp-Wachstum. Im Bereich dazwischen lassen sich

keine verlässlichen Aussagen treffen. (Eine interessante Parallele läßt sich zu den in Kap. 1.8 angeführten Betrachtungen zur Mischbarkeit zweikomponentiger Systeme gezogen werden: Dort wurde ausgeführt, daß für $f < 8\%$ unbergrenzte Mischbarkeit besteht, für $f > 15\%$ jedoch Unmischbarkeit.)

Aber auch während des Wachstums, d. h. mit zunehmendem **Bedeckungsgrad** Θ (Verhältnis aus der Zahl der Adatome (der „Monolage“) und der Zahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze auf der Substratoberfläche, in [ML]), kommt es dazu, daß beide Wachstumsformen vorliegen können bzw. nacheinander auftreten.

Bei Systemen mit negativem *misfit* kommt es häufig vor, daß wegen eines starken Substrateinflusses zunächst ps-Wachstum auftritt. Dieser Vorgang dauert bei reinem Lagenwachstum gewöhnlich so lange an, bis genau so viele Adsorbat- wie Substratome vorhanden sind. Danach werden weitere Atome in die Lage eingebaut, bis sich eine cp-Lage bildet. Beispiele hierfür sind Ni/Ru(0001) [MSB95/1], Cu/Ru(0001) [GSG91/1], Cu/Re(0001) [WSC99/1], Ni; Co; Mo/W(110) [MBT94/1], Pb/W(110) [Bau82/1]. Auch theoretisch konnte das für die fcc(100)-Fläche bestätigt werden [PSZ99/1].

Anders ist der Fall bei Systemen mit positivem *misfit*, wie etwa Ag/Pt(111) [Rod96/1], Ag/Re(0001) [Sch98/d, PSC97/1, SPC98/1]. Hier kommt es zum Aufbau eines verspannten ps-Filmes schon innerhalb von Adsorbatinseln. Dieser wird als ps-Lage abgeschlossen, und die zweite Lage beginnt zu wachsen. Bereits jetzt ist es nicht mehr möglich, die Verspannungen der nun vorhandenen zwei (zumindest teilweise aufgebauten) Lagen aufrechtzuerhalten, und es kommt zur Relaxation, bei der dann auch Atome aus der ersten Lage empor gehoben werden. Es bildet sich schließlich ein zweilagiger cp-Film aus. Beim System Cu/Pd(100), bei dem für Bedeckungsgrade von < 1 ML ps- und > 3 ML cp-Filme existieren, kommt es im Bereich dazwischen zu einem temperaturabhängigen ps-cp-Übergang: für $T < 370$ K hat der Film ps-, darüber cp-Struktur [HKW95/1].

Allgemein kann man sagen, daß ps-Filme oft nur in der ersten Lage stabil sind, da die Verspannungen der sich aufbauenden mehrlagigen Schicht zu groß werden, siehe auch Kap. 2.4. Ausführlich befassen sich VAN DER MERVE und BAUER in zwei umfangreichen Artikeln mit diesem Thema anhand des Systems Ni/Mo(110), welches nach anfänglicher (1x1)-LEED-Struktur in eine (8x2)-Phase übergeht [MBT94/1, MBT94/2].

2.3.3. Spannungsabbau

Wie bereits festgestellt, kommt es beim Auftreten von Spannungen in heteroepitaktischen Filmen zu Prozessen, die versuchen, diese Verspannung rückgängig zu machen. Derartige Vorgänge sind die Bildung von Moiré-Strukturen, Dislokationen, Rekonstruktionen, Rotationen und/oder Legierungen [Kur99/d, GBD01/1].

Wellungen der Oberfläche, die auf eine inkommensurate (z. B. cp-) Adlage zurückzuführen sind, stellen das am häufigsten beobachtete Phänomen dar, das zum zweidimensionalen Spannungsabbau führt. Es kommt dabei zur ein- oder auch zweidimensionalen bzw. uni- oder biaxialen (Re-) Expansion/Kompression des Adsorbates, das mit seiner eigenen Gitterkonstante z. B. unter Bildung von Doppelsträngen oder auch in zwei Dimensionen (Bildung von **Moiré-Strukturen**) auf dem Substrat aufwächst.

Das führt dann dazu, daß Adatome auf besonders günstigen, hochkoordinierten, also energetisch wie auch strukturell tief liegenden Positionen gebunden sind (z. B. Muldenplätze) und andere auf höher liegenden Positionen (z. B. *on top*). Die Größe der sich daraus ergebenden Einheitszelle richtet sich nach dem Verhältnis der Gitterparameter von Adsorbat und Substrat und ist um so größer, je kleiner dieses Verhältnis ist. Meistens kommt es zu einer Wellung der Adlage (z. B. Co/Pt(111)), aber auch die Substratoberfläche kann unter dem Einfluß einer glatten Adlage, insbesondere bei positivem *misfit*, gewellt sein (z. B. Pt/Co(0001)) [GBD01/1]. Dies konnte auch

durch Rechnungen bestätigt werden [TGL96/1]. Beim System Ag/Cu(111) wird durch die (9×9) -Moiré-Struktur der ersten Lage die Absenkung der *on top*-besetzten Cu-Atome induziert, wodurch die Wellung der Adlage verringert werden kann [Foi93/1]. Tritt unter den oben beschriebenen Voraussetzungen gar keine Wellung auf, so kommt es auf jeden Fall zu einer stärkeren Überlappung der Orbitale von Adsorbat und Substrat, mit der Konsequenz, daß eine besonders starke Bindung zwischen Adatom und Unterlage eintritt.

Dislokationen (dl) sind Liniendefekte, die orthogonal zu den Vorzugsrichtungen des Kristalls sind. Durch diese werden Bereiche voneinander abgeteilt, in denen die Adteilchen mit relativ wenig Verspannungen annähernd pseudomorph auf der Substratoberfläche sitzen. Der *misfit* wird hierbei wie bei kleinen Inseln (s. o.) durch Relaxation der Kanten ausgeglichen. Bei den Systemen Au/Ni(111) [Bru98/1, JPB95/1] und Cu/Pt(111) [HNW97/1, HNW98/1] treten im STM-Bild bei einer Bedeckung von 0,25 ML Au dreieckige Dislokationsstrukturen mit einer Kantenlänge von drei bis vier Atomen auf. Auch beim System Co/Re(0001) [Par96/d] kommt es auf Grund von Legierungsbildung zu dreieckigen Dislokationsstrukturen.

Bei einer Vielzahl von bimetalischen Systemen induziert die Deposition des Admetalls eine **Rekonstruktion** der Substratoberfläche. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang der Prozeß der Facettierung, bei dem sich z. B. eine glatte Oberfläche in eine rauhe umwandelt. Die dabei entstandenen Facetten sind gewöhnlich entlang der Vorzugsrichtungen des Substrates orientiert. Bekannt für ihre Facettierungsneigung sind die (111)-Oberflächen von Wolfram und Molybdän [Rod96/1]. So kommt es beim System Pt/W(111) bei Monolagenbedeckungen und Temperaturen ab etwa 800 K zur Ausbildung von pyramidalen (211)-Facetten [MSD91/1, MGD93/1, DSS93/1, PHK99/1, NiM97/1].

Systematische Untersuchungen von RODRIGUEZ an den Systemen Pt; Pd; Au; Rh/W(111) und Pt; Pd; Au/Mo(111) stellen den Zusammenhang zwischen Elementeigenschaften und der Fähigkeit des Adsorbats zur Facettierungsinduzierung heraus [Rod96/1, GCM95/1]. Offenbar ist die Triebkraft zur Facettierung die Absenkung der freien Oberflächenenergie. Infolgedessen neigen Adsorbate mit hoher Oberflächenenergie, wie Pd oder Au im Gegensatz zu Adsorbaten mit geringer Oberflächenenergie, wie Cu oder Ag, zur Facettierung. Ebenso scheinen Adsorbate, deren Pauling-Elektro negativität größer als 2 ist, zur Induzierung der Facettierung zu neigen [GCM95/1].

Insgesamt läßt sich das Wachstum in der Mono- und Supermonolage für metallische heteroepitaktische Systeme in drei Klassen einteilen, wie HENZLER gezeigt hat [Hen96/1], siehe **Abb. A 6**:

- *floating mode* (cp): Ausbildung von inkommensurablen Adlagen
- *pseudomorphic mode* (ps): Wachstum von pseudomorphen, aber gestreckten bzw. gestauchten Filmen
- *dislocation mode* (dl): Entstehung von Dislokationen in pseudomorphen Filmen zum Spannungsabbau

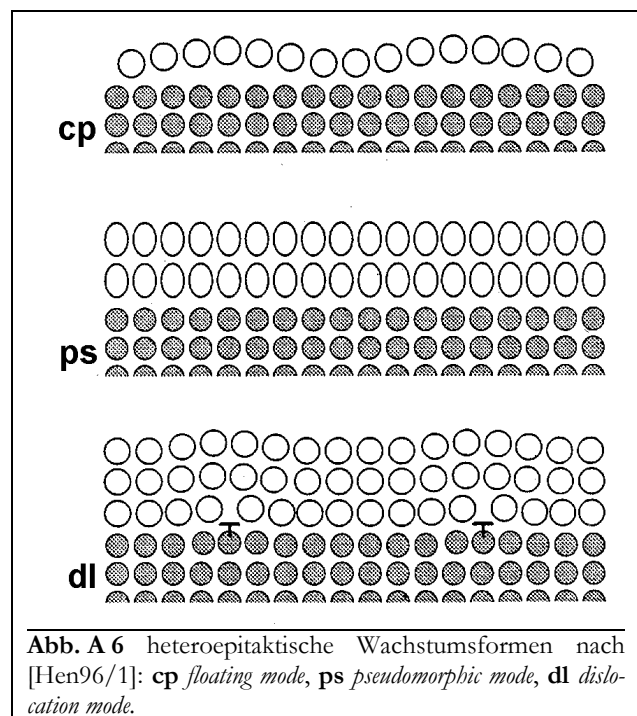


Abb. A 6 heteroepitaktische Wachstumsformen nach [Hen96/1]: **cp** *floating mode*, **ps** *pseudomorphic mode*, **dl** *dislocation mode*.

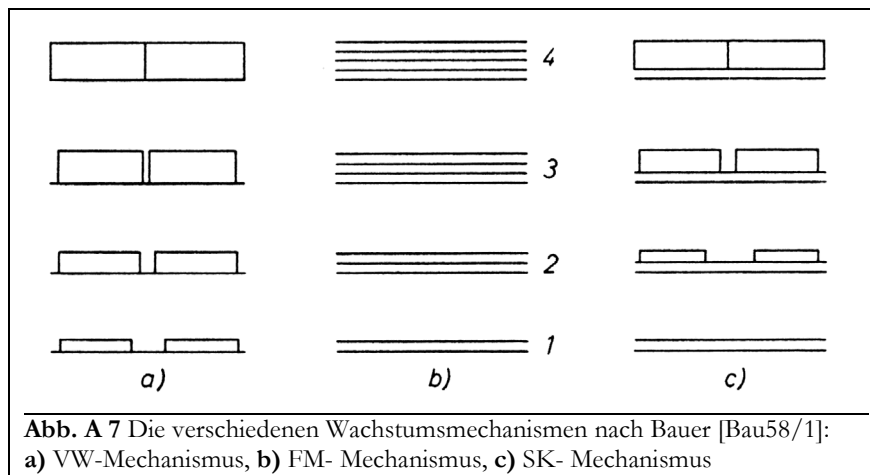
2.4. 3D-Wachstum

Zur weiteren Klassifizierung der Wachstumsvorgänge bimettallischer epitaktischer Systeme bis in dicke Adsorbatschichten dient allgemein eine Einteilung in drei Wachstumsmodi, die von BAUER vorgeschlagen wurden [Bau58/1], siehe **Abb. A 7**.

Demnach unterscheidet man in:

- **Inselwachstum** (Volmer-Weber-Wachstum, **VW**),
- **Lagenwachstum** (Frank-van-der-Merve-Wachstum, **FM**),
- **Lage + Inselwachstum** (Stranski-Krastanov-Wachstum, **SK**).

Zu quantitativen Aussagen kann man allerdings nicht gelangen, da diese Einteilung anhand von rein thermodynamischen Gesichtspunkten vorgenommen wurde und damit wesentliche Parameter, speziell die Oberflächenenergie, als makroskopische Größe im submikroskopischen Bereich andere Werte (z. B. durch interne Wechselwirkungen) annehmen kann. Von Vorteil ist jedoch, daß meistens allgemeingültige qualitative Aussagen getroffen werden können.



Aus dem Verhältnis der Oberflächenenergien der beteiligten Komponenten läßt sich nach dem Verfahren von BAUER abschätzen, nach welchem Wachstumsmodus sich ein beliebiges metallisches, epitaktisches System verhält, sofern allerdings keine kinetischen Hemmungen vorliegen. (Oberflächenenergien (freie Überschußenergie pro

Fläche) erhält man aus Messungen der Oberflächenspannung der flüssigen Phase und Extrapolation auf $T = 0$ K [VRS98/1].)

$$\Delta\sigma = -\sigma_s + \sigma_A + \sigma_I \quad (\text{A2})$$

Darin ist σ_s die Oberflächenenergie des Substrates (bzw. der obersten Adsorbatlage bei dickeren Filmen), σ_A die des aufwachsenden Adsorbates, und σ_I ist die *interface*-Energie. Diese beinhaltet alle im Grenzbereich Substrat/Adsorbat auftretenden chemischen Wechselwirkungen, Spannungen usw.. (Bei negativer *Interface*-Energie kann es zur Legierungsbildung kommen, bei positiver kann Phasentrennung auftreten [Ter95/1]). Die Größe der *interface*-Energie ist im Allgemeinen viel geringer als die Oberflächenenergien und fällt erst dann entscheidend ins Gewicht, wenn der Unterschied der Oberflächenenergien gering ist, etwa bei Homoepitaxie oder dem Wachstum auf Adsorbatschichten. Nach BAUER und VAN DER MERVE [BaM96/1] ist reines Lagenwachstum zunächst grundsätzlich nur für den Fall der Homoepitaxie zu erwarten, da hier $\sigma_s = \sigma_A$ gilt und der *misfit* $f = 0$ ist.

Für den Fall des Wachstums eines zunächst dünnen (< 1 ML dicken) heteroepitaktischen Filmes wird $\sigma_A - \sigma_s$ im Verhältnis zur Interfaceenergie jedoch überwiegen, und es lassen sich zwei Fälle unterscheiden (vgl. **Abb. A 7**):

1. $\Delta\sigma > 0$: Unter dieser Bedingung kommt es unmittelbar zum Aufwachsen dreidimensionaler Keime. Dabei kann das System durch das „Freihalten“ von möglichst viel Substratoberfläche

mit geringer Oberflächenenergie die Gesamtoberflächenenergie klein halten. Es tritt Inselwachstum (**VW**) ein.

2. $\Delta\sigma < 0$: Bei einer Substratoberfläche, die mit einer übersättigten Adsorbatphase wechselwirkt, deren Atome eine Schicht mit einer wesentlich kleineren Oberflächenenergie bilden, kommt es zur Entstehung einer geschlossenen Lage. Gilt diese Bedingung auch für alle weiteren aufwachsenden Lagen, ist Lagenwachstum (**FM**) zu erwarten. Dabei steigt nach BAUER [Bau58/1] die Adsorbat-Schichtdicke mit σ_A . Nach FRANCK und VAN DER MERVE ist FM-Wachstum für Systeme zu erwarten, deren *misfit* $f < 9\%$ ist.

Unter Berücksichtigung weiterer Prozesse und bei genauerer Betrachtung des Systems können weitere Wachstumsmodi formuliert werden:

3. Bei höherer Aufdampftrate und geringer Temperatur kommt es zu einer hohen Nukleationsrate und damit zur Bildung von vielen kleinen Inseln. Mit Vergrößerung des Bedeckungsgrades und damit auch der Inseldichte fließen diese zusammen und bilden eine geschlossene Lage. In diesem Fall spricht man vom **pseudo-FM-Wachstum**.
4. Bei vielen Systemen ist $\Delta\sigma < 0$ noch für die erste (oder die ersten wenigen) Adlage(n) gegeben. Beim Aufwachsen einer zweiten Lage (bzw. mit steigender Adlagenzahl) verringert sich $\Delta\sigma$ jedoch immer mehr, da σ_s jetzt zunehmend durch das Adsorbat bestimmt wird. In diesem Stadium fällt besonders die Wirkung von σ_1 ins Gewicht, welches auf Grund eines großen *misfit* beispielsweise besonders stark positiv wird [BaM86/1]. Es kommt dann dazu, daß $\Delta\sigma > 0$ wird und auf der (den) ersten Lage(n) 3D-Kristallite aufwachsen. Es tritt also Lage+Inselwachstum (**SK**) ein.

Nicht nur der (Gitter-) *misfit* kann als Kriterium für Lagenwachstum herangezogen werden, sondern auch die Fehlanpassung der Oberflächenenergie Γ_{sA} [BaM86/1]. Mit $\Gamma_{sA} < 0,5$ ist demnach die Ausbildung einer geschlossenen Lage möglich, mit $\Gamma_{sA} > 0,5$ nicht.

$$\Gamma_{sA} = 2 \cdot |(\sigma_s - \sigma_A) / (\sigma_s + \sigma_A)| \quad (\text{A3})$$

Wachsen anfänglich Filme noch pseudomorph auf dem Substrat auf, kommt es mit zunehmender Schichtdicke dazu, daß die Verspannungen innerhalb der Lagen größer als die Wechselwirkungen des Substrates und der ersten Adlage werden. Dies kann auch dazu führen, daß der Film aufreißt. Nach Rechnungen von LEVY et al. bilden sich bei einem *misfit* von -10 % nur zwei Lagen, anschließend findet 3D-Wachstum statt. Bei einem *misfit* von +10 % hingegen ist das Wachstum für die ersten fünf Lagen zweidimensional [TGL96/1]. Auch Dislokationen in der ersten Lage regen ab einer Dicke des Films, bei dem Pseudomorphie instabil wird, den Übergang vom FM- zum SK-Wachstum an [Mer00/1]. Für viele Systeme ist ein temperaturbedingter Übergang vom pseudo-FM- oder FM-Wachstum (bei Raumtemperatur) zum SK-Wachstum (bei erhöhten Temperaturen) vorherrschend, z. B. Ni/Ru(0001) oder Ni/W(100) [Rod96/1].

5. Bei bestimmten Systemen, bei denen z. B. die Diffusion über Inselränder auf Grund der Schwoebelbarriere inhibiert ist, kann es eigentlich nicht zur Ausbildung von geschlossenen Lagen kommen, s. o.. Trotzdem kann es teilweise gelingen, Lagenwachstum zu erreichen. Man benutzt hier (meistens systemfremde) Substanzen, die ähnlich einem Katalysator wirken. Diese werden **Surfactants** (*surface activating agents*) genannt, wenn sie nach dem Wachstum einer Adsorbatlage wieder „obenauf schwimmen“ und **Interfacectants** (*interface activating agent*), wenn sie zwischen Substrat und Adsorbat bleiben. Sie ändern die Oberflächenenergie [Hen96/1] oder ermöglichen, besonders bei erhöhten Temperaturen, den in Bezug auf die Schwoebelbarriere energetisch bevorzugten Austauschdiffusionsprozeß [Fet96/1]. (Dies geschieht z. B. bei Chemisorption eines elektronegativen Materials wie O₂ durch Auswärtsrelaxation der Inselränder [BRR95/1] [BaS01/1]. Die Schwoebelbarriere kann auch mittels

Sur(Inter)factants dadurch indirekt verringert werden, daß die Diffusionsbarriere zwischen Terrassenplätzen angehoben wird [VVM94/1].

Beispiele für das Wirken von Surfactants sind O_2 in Pt/Pt(111) [BBR95/1], in Cu/Pt(111), Cu; Co/Cu(111) und in Cu/Ru(0001) [KSC93/1, RCT99/1], wo durch $\Delta\Phi$ -Messungen bis zu 80 (!) Lagen [SWW94/1, WSW93/1] und durch STM-Messungen 15 Lagen [WMA97/1, MAW99/1] beobachtet werden konnten. Beim System Au/Ru(0001) bewirkt die Koadsorption von 0,05 ML Schwefel eine Erhöhung der Inseldichte auf das 600-fache [HSB97/1]. Auch Metalle können als Surfactant wirken: Pb in Cu/Cu(111) [CCC99/1], Sb in Ag/Ag(111) [VVM94/1], bzw. in Au/Cu(111) [NoB01/1] As; Sb; Ga; Te in Ge/Si(111) [Hen96/1] oder Au in Ni/Au(001) [AGM01/1], aber auch als Interfactants, z. B. Pb/1 ML Ag/Si(111) [ScB01/1].

2.5. Oberflächenlegierungen

Wie in Kap. 2.3.3 beschrieben, kann für ein binäres heteroepitaktisches Metallsystem die Bildung einer Oberflächenlegierung Gitterspannungen abbauen helfen. Dies kann sogar zur Folge haben, daß Metalle miteinander legieren, die im dreidimensionalen Zustand nicht mischbar sind (s. Literaturtabelle) bzw. daß Metalle, die eine geordnete Volumenlegierung bilden, an der Oberfläche nur in einer ungeordneten Legierungsphase vorliegen bzw. umgekehrt.

Andererseits kann man eine Oberflächenlegierung auch als zweidimensionalen Abschluß einer Volumenlegierung betrachten [PoR00/1]. Solche Volumenlegierungen können allgemein auf verschiedene Arten terminiert werden. Beispielsweise kann als Zeichen einer hohen Segregations-tendenz des einen Legierungspartners dieser in reiner Form an der Oberfläche vorliegen. Es kann sich aber auch eine gemischte (stöchiometrische) Oberfläche auf Grund einer hohen Ordnungstendenz ausbilden. Die Entropie des Systems kann hier als eine Triebkraft angesehen werden, deren Wirkung sich (mit steigender Temperatur) sehr gut am System $Cu_3Au(100)$ beobachten läßt. Ab ca. 400°C kommt es zur Abnahme der Konzentration des Au in der ersten und einer Zunahme in der zweiten Lage unter Ausbildung von nicht stöchiometrischen Anordnungen [SBM91/1].

Oberflächenlegierungen können wegen der hohen Zeitkonstante für die Diffusion ins Volumen allgemein als metastabil angesehen werden [CRS97/1]. An der Grenzfläche einer Volumenlegierung wird die verringerte Symmetrie der Oberfläche wirksam, und es können sich reversible Phasenübergänge vollziehen, die im Volumen so nur bedingt ablaufen können.

2.5.1. Oberflächenenergien

Die Frage, ob ein epitaktisches Metall-auf-Metall-System, das im Volumen legieren kann, tatsächlich eine Oberflächenlegierung ausbildet, oder ob es zur Entstehung von Adsorbatinseln kommt, kann grob durch einen Vergleich der „Adsorbat-“ und „Substratenergien“ beantwortet werden [ESJ94/1].

Dabei wird als Substrat- (bzw. Adsorbat-) Energie der auf das Volumen normierte energetische Beitrag einer (einatomigen) Verunreinigung der ersten Substratlage (bzw. pseudomorphen Adsorbatlage) bezeichnet. Demnach ist die Legierungsbildung energetisch begünstigt, wenn die Adsorbatenergie größer ist als die Substratenergie.

NØRSKOV und BESENBACHER [CRS97/1] können in weiterführenden Betrachtungen aus dem Verlauf der Oberflächen-, Segregations- und Mischungsenergie (sowie der Mischungsentropie) mittels DFT-Berechnungen konkrete Voraussagen über das Legierungsverhalten verschiedener 2D-Legierungssysteme machen. Als Oberflächenenergie der Legierung e_{Leg}^{OF} wird der Oberflächenanteil der Gesamtenergie des Legierungssystems (pro Oberflächenatom) bezeichnet. Daraus

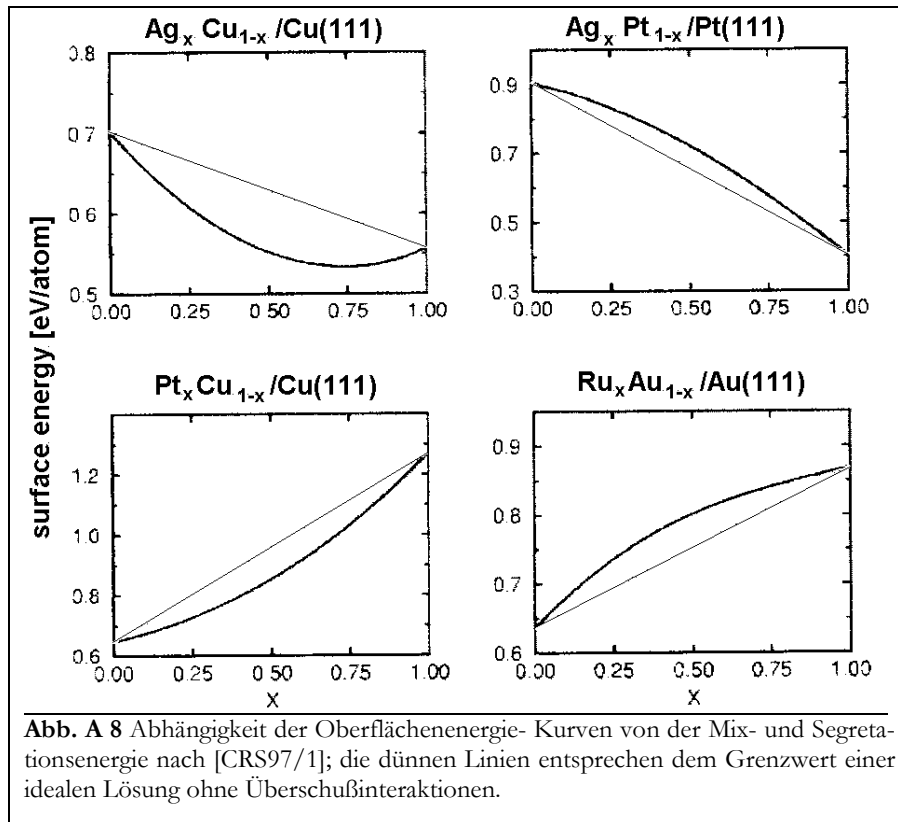
ergeben sich die Mischungsenergie e_{mix}^{OF} und die Segregationsenergie e_{segr}^{OF} (als Ableitung der Mischungsenergie nach dem Molenbruch X):

$$e_{mix}^{OF} = e_{Leg,1ML}^{OF} - e_{0ML}^{OF} - X \cdot (e_{Sep,1ML}^{OF} - e_{0ML}^{OF}) \quad (A4)$$

$$e_{segr}^{OF} = \frac{de_{Leg,1ML}^{OF}}{dX} \quad (A5)$$

(mit e_{0ML}^{OF} ... Oberflächenenergie des reinen Substrates; $e_{Leg,1ML}^{OF}$... Oberflächenenergie bei vollständiger Mischung und $e_{Sep,1ML}^{OF}$... Oberflächenenergie bei Separation des Systems, beide mit 1 ML Adsorbat).

Aufgrund des Verlaufs der Oberflächenenergie lassen sich pseudomorphe Legierungssysteme in vier Klassen einteilen. Ist die Segregationsenergie des Adsorbates negativ (**Abb. A 8**, obere Reihe), bleibt dieses in der Adlage. Im Falle einer positiven Segregationsenergie kommt es eventuell zu einer Lösung des Adsorbats im Volumen. Die Oberflächenenergiekurve ist durch eine weitere Eigenschaft gekennzeichnet, die Krümmung. In ihr spiegeln sich zusätzliche Wechselwirkungen innerhalb der Oberflächenlage wider, die beispielsweise durch den *misfit* ausgelöst werden können. (Bei einer idealen Mischung, in der alle Atomanordnungen energetisch gleichwertig sind, oder auch bei der Bildung von großen Inseln aus reinen Stoffen können diese zusätzlichen Wechselwirkungen minimiert bzw. ausgeschaltet werden, um die Gesamtenergie des Systems zu erniedrigen.)



Die geraden Verläufe in den binären Zustandsdiagrammen von **Abb. A 8** stellen also die Grenzen zwischen Mischbarkeit und Phasenseparation dar. Ein Verlauf oberhalb der Geraden kennzeichnet eine negative Mischungsenergie und damit die Möglichkeit zur Inselbildung. Zur Legierungsbildung kann es bei positiver Mischungsenergie kommen, die dann vorliegt, wenn die Oberflächenenergiekurve unterhalb der Geraden liegt.

Durch Kenntnis des Verlaufes von e_s (der Segregationsenergie und der Krümmung) sollte also jedes System im Hinblick auf seine Mischbarkeit eingeschätzt werden können. Nicht berücksichtigt wurde in diesem einfachen Modell die Bildung geordneter oder cp-Phasen.

Bei kleinen Unterschieden in der Oberflächenmischungsenergie fällt (mit steigender Temperatur) der Einfluß der Mischungsentropie ins Gewicht,

$$s_{mix}^{OF} = -k_B \cdot [X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X)] \quad (A6)$$

und es muß der Verlauf der freien Oberflächenmischungsenergie g_{mix}^{OF} betrachtet werden:

$$g_{mix}^{OF} = e_{mix}^{OF} - T \cdot s_{mix}^{OF} \quad (A7)$$

Weiterhin werden bei NØRSKOV und BESENBACHER [CRS97/1] Klassen von 2 ML dicken Legierungssystemen mit positiver Segregationsenergie beschrieben, bei denen das Substrat durch das Adsorbat hindurch diffundiert und seinerseits eine neue Adlage bildet, z. B. Fe+Co/Cu(111) [CRS97/1], Rh/Au(100) [SLG89/1], Fe/Au(100) [BaM87/1] als im Volumen nicht mischbare Systeme oder Pd/Cu(111) sowie Au/Ag(111) als im Volumen mischbare Systeme, bei denen es zum Phasengleichgewicht zwischen Mischungs- und reiner Phase kommen kann.

In den nachfolgenden Tabellen sind einige diese Arbeit sowie wichtige Literatursysteme betreffende Daten aus [CRS97/1] (in eV) aufgeführt. Bei Systemen mit positiver Segregationsenergie $de_s/d\Theta$ sollte es zum Eindringen des Adsorbates ins Substrat kommen können. Systeme mit positiver Krümmung $d^2e_s/d\Theta^2$ sollten Mischungen bilden können. (Die Daten beziehen sich auf die jeweils dicht gepackten Lagen hcp(0001), fcc(111) und bcc(110).)

	Cu/Re	Ag/Re	Au/Re	Pd/Re	Au/Ag	Ag/Au	Cu/Ag	Ag/Cu
$de_s/d\Theta$	-1,30	-1,61	-1,21	-0,96	+0,07	-0,04	+0,15	-0,28
$d^2e_s/d\Theta^2$	-2,15	-2,01	-0,73	-1,12	+0,27	+0,22	+0,33	+1,00
$\sigma_{Ads}-\sigma_{Sub}$	-1,8	-2,4	-2,1	-1,6	+0,3	-0,3	+0,6	-0,6

	Cu/Ru	Ag/Ru	Au/Ru	Pd/Ru	Co/Re	Ni/Re	Pt/Re	Au/Ni
$de_s/d\Theta$	-1,35	-1,74	-1,52	-1,01	-0,63	-0,87	-0,61	-0,46
$d^2e_s/d\Theta^2$	-0,40	-1,11	+0,10	-0,35	-0,54	-1,09	+0,21	+2,86

2.5.2. Legierungen mit und auf der Oberfläche

Als Oberflächenlegierungen lassen sich Mischungen von Metallen bezeichnen, deren Ausdehnung i. A. auf zwei Dimensionen beschränkt ist. (Wenn überhaupt, spielt die dritte Dimension, die Senkrechte zur Oberfläche, nur eine untergeordnete Rolle.) Demzufolge gibt es mehrere Arten solcher Legierungen:

1. Durch Segregation an die Oberfläche kann die Zusammensetzung von Volumenlegierungen im Oberflächenbereich geändert sein. Beispiele für segregierende Volumenlegierungen sind PdX mit X = Cu, Ni, Co, Fe [Rod96/12].
2. Durch Reaktion bzw. Vermischung einer Adsorbatkomponente mit dem Substrat kann es zu einer Legierungsbildung kommen. Ein ausführlich erforschtes Beispiel für eine solche Legierung ist das im Volumen nicht mischbare System Au/Ni, das in unterschiedlichsten Konfigurationen untersucht wurde: Au/Ni(110) [Bru98/1, NBS93/1, PBS93/1], Au/Ni(111) [Bru98/1, JBS95/1], Ni/Au(001) [AGM01/1]. Außerdem sind hier die Systeme Ag/Cu(001) [SLB96/1], Cu/Pt(100) [OSM95/1, RWO96/1] und Co/Cu(111) mit 350 K < T < 650 K [ZFY96/1] (als System mit thermisch aktivierter Legierungsbildung, die

nur bei genügend großer Diffusionsrate und unterhalb der Zersetzungstemperatur auftritt) zu nennen.

3. Eine weitere Art von Oberflächenlegierungen sind Systeme, bei denen zwei Legierungspartner auf einer inerten Oberfläche vermischt sind. Hier sollte sich der immer irgendwie vorhandene Einfluß des Substrats allein auf die Bereitstellung von periodischen Adsorptionsplätzen beschränken. Nach [AGM01/1] kommt es zur Ausbildung von pseudomorphen Lagen (vgl. Kap. 2.3.2) aus $\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x$ mit $0,1 < x < 0,6$ für die Systeme $\text{Au}+\text{Ni}/\text{X}(001)$ mit $\text{X} = \text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$. Ebenso wie Au und Ni sind auch Cu und Ag im Volumen nicht mischbar. Trotzdem kommt es auch hier zur Ausbildung einer 2D-Legierungsphase auf der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, wie von HWANG et al. mittels STM [StH95/1] und WANDELT et al. durch spektroskopische Methoden [SCR94/1, SRH94/1, SSK93/2] gezeigt werden konnte, vgl. auch Literaturtabelle.

2.6. Elektronische Wechselwirkungen

Metalle sind Elemente, die durch eine starke Delokalisierung der Valenzelektronen charakterisiert sind. Durch die Ausbildung der metallischen Adatom-Substratbindung und evtl. einer Adatom-Adatombindung kommt es zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Systems, besonders aber des Adatoms und auch der Grenzfläche. Allein schon der Abschluß des Metallkristalls wirkt sich ja entscheidend auf die elektronischen Zustände aus.

2.6.1. Die Adatombindung

Es stellt sich die Frage, welche Art von Bindung speziell ein Metalladatom zum Substrat und zu seinen Adatomnachbarn ausbildet. Denkbar wären unterschiedlichste Arten von Bindungen. Immer bestehen sicherlich van-der-Waals-Attraktionen zwischen allen beteiligten Teilchen, doch diese sind sehr schwach im Vergleich zu „chemischen“ Bindungen.

In den meisten Fällen wird es auch in Metall-Adsorbatsystemen zur Ausbildung einer Metallbindung mit (vollständiger) Delokalisation der Bindungselektronen über den gesamten Metallverband kommen. Im Falle der Homoepitaxie sollte dies (dadurch, daß optimale Adsorptionsplätze besetzt werden) die Regel sein. Bei heteroepitaktischen Metallsystemen könnte diese Bindungsart durch die Besetzung ungünstiger Adsorptionsplätze gestört sein.

Dabei kann es aber auch zum Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat kommen. Dieser ist um so größer, je unterschiedlicher die Elektronendichte der beiden Partner ist. Zusätzlich könnten sich formal kovalente, lokalisierte Bindungsanteile zwischen dem Adatom und dem nächstgelegenen Substratatom bzw. Nachbarn definiert werden. Diese wirken sich insbesondere auf die lateralen Wechselwirkungen aus und können attraktiv oder repulsiv, kurz- oder langreichweitig sein.

Nach Rodriguez [Rod96/1, RoG92/1] können die elektronischen Wechselwirkungen der Metalle der Gruppen 8 bis 12 in bimetalischen Oberflächen am besten durch metallische Bindungen mit einem kleinen Anteil ionischen Charakters beschrieben werden. Die stärksten Bindungen treten dabei in Systemen auf, in denen ein Metall mit fast gefüllten Valenzbändern mit einem anderen Metall kombiniert wird, dessen Valenzbänder fast leer sind (bzw. umgekehrt) und es so zu einem starken Ladungstransfer kommen kann. Pd, das ein fast volles d-Band besitzt, bildet die stärksten Bindungen zu Substraten aus, die ein fast leeres Valenzband besitzen. Dies zeigt sich in der Lage der Monolagentemperaturen im TDS und in der Verschiebung des $3d_{5/2}$ -Peaks eines Monolagenspektrums gegenüber Pd(100) im XPS [Rod96/1]:

Pd/Substrat [4d ⁸ 5s ²]	Ta(110) [5d ³ 6s ²]	W(110) [5d ⁴ 6s ²]	Re(0001) [5d ⁵ 6s ²]	Ru(0001) [4d ⁶ 5s ²]	Rh(111) [4d ⁷ 5s ²]
TDS [K]	1540	1510	1450	1440	1390
XPS [eV]	+0,9	+0,8	+0,7	+0,3	+0,2

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, erhält man tatsächlich die höchsten Desorptionstemperaturen für Ta mit einem relativ leeren d-Band. Die XPS-Peakverschiebungen sind alle positiv, was auf einen Ladungstransfer vom Pd zum Substrat deutet, und sind am stärksten für Ta. Cu[3d¹⁰4s¹], dessen 4s-Band halb gefüllt ist, sollte die stärksten Bindungen zu Metallen mit fast vollen oder fast leeren Valenzbändern ausbilden können. Auch dieser Fakt läßt sich durch der Lage der Monolagentemperaturen im TDS und die Verschiebung des 2p_{5/2}-Peaks eines Monolagenspektrums gegenüber Cu(100) im XPS verifizieren [Rod96/1]:

Cu/Substrat	Ta(110)	W(110)	Re(0001)	Ru(0001)	Rh(111)
TDS [K]	1260	1220	1180	1210	1265
XPS [eV]	+0,28	+0,08	+0,02	-0,12	-0,41

Erwartungsgemäß hat Cu auf Substraten mit vollen oder leeren Valenzbändern die höchsten und auf Re, dessen d-Band halb gefüllt ist, die geringste Desorptionstemperatur. Auf Ta und W wirkt Cu eher als Elektronendonator und auf Ru und Rh eher als Elektronenakzeptor, was am Vorzeichen der Peakverschiebung sichtbar wird und, wie o. a., mit der unterschiedlichen Elektronendichte der Substrate begründbar ist.

Auch die Elektronegativität der Atome an der Oberfläche hat Einfluß auf die Polarität der Adsorbat-Substrat-Bindung. Allerdings kann diese erheblich von der „normalen“ Elektronegativität (der Volumenatome) der Metalle abweichen. Solch ein Effekt resultiert aus der veränderten Symmetrie an der Oberfläche und der damit ebenfalls veränderten Beteiligung der verschiedenen Orbitale. Beispielweise hat Pd an der Oberfläche eine größere Elektronegativität als Cu und die Reihenfolge der gängigsten Substrate verändert sich nach: Ta(110) > W(110) > Mo(110) > Re(0001) > Ru(0001) > Rh(100) [RoG92/1].

2.6.2. Elektronische Oberflächeneffekte

Auch ohne Adsorbatschichten liegt auf Metalloberflächen eine Dipolschicht vor. Dies resultiert daraus, daß die Schicht der nächsten Nachbarn für die Oberflächenatome fehlt und damit ihre Wellenfunktion (das Elektronengas des Metalls) ins Vakuum expandiert. Es kommt so zur Ausbildung einer negativen Schicht außerhalb des Kristalls und einer positiven Kompensationsschicht unter der Oberfläche. Eine physikalische Größe, die sensitiv auf solche Oberflächeneffekte reagiert, ist die Elektronen-Austrittsarbeit $e\Phi$. Diese wird (scheinbar, da es Metalloberflächen ohne Dipolschicht nicht gibt) bei dem oben beschriebenen Prozeß erhöht. Es handelt sich bei $e\Phi$ um die Arbeit, die geleistet werden muß, um ein Elektron aus dem Festkörper ins Vakuum zu transportieren. Sie setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der eine Teil ist das Potential, daß mit dem Überwinden der Dipolschicht verknüpft ist, das Oberflächenpotential χ . Der andere Teil ist der Volumenbeitrag der Bindungsenergie der Elektronen im Kristall, also das elektrochemische Potential der Elektronen im Metallverband μ (auch Fermienergie E_F) [Smo41/1].

$$e\Phi = \mu - e\chi \quad (\text{A8})$$

Kommt es zu Veränderungen im Oberflächenbereich des Kristalls, so wirkt sich dies auf χ , nicht aber auf μ aus. Damit gilt für die Änderung der Austrittsarbeit aus (A8):

$$\Delta\Phi = -\Delta\chi \quad (\text{A9})$$

Dieser Zusammenhang läßt sich nach GARY und THOMAS [GaT56/1] durch Anwendung eines simplen Modells mit der Elektronegativität X_{Sub} in Verbindung bringen, was eine grobe Abschätzung von $e\Phi$ [in eV] für reine Metalle (Metallsubstrate) zuläßt.

$$[e\Phi] = 0,817 \cdot X_{Sub} + 0,34 \quad (\text{A10})$$

Der erste Summand wird dabei μ zugeordnet, der zweite χ . Aus (A9) und (A10) ergibt sich für dicke Adsorbatlagen [in V]:

$$[\Delta\Phi] = 0,817 \cdot (X_{Ads} - X_{Sub}) \quad (\text{A11})$$

Nicht nur die Begrenzung des Kristalls in der Oberfläche wirkt sich auf die elektronischen Eigenschaften eines Systems aus. Auch die Struktur oder allgemeiner die Morphologie der Oberfläche spielt eine große Rolle.

Auf statistisch oder periodisch rauhen (z. B. gestufte oder grabenförmige) Oberflächen kommt es zu einer Erhöhung der Dichte an Stufenkanten. Je offener eine solche Oberfläche ist, desto stärker ist die Austrittsarbeit erniedrigt. Für Pt tritt beispielsweise an den Stufenkanten eine lokale Erniedrigung der Austrittsarbeit um etwa 1 eV auf [Wan91/1]. Es wird sogar ein linearer Zusammenhang zwischen der Stufendichte und der Abnahme der Austrittsarbeit konstatiert [SCT85/1].

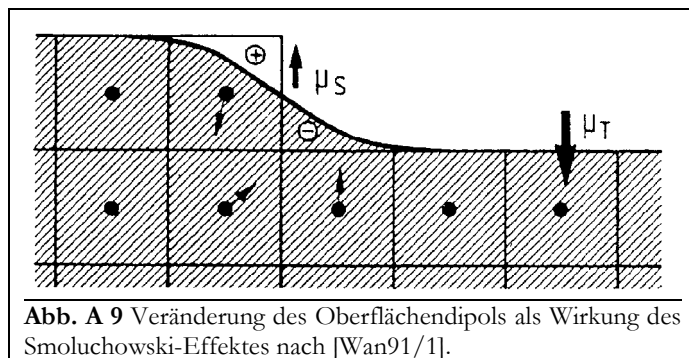


Abb. A 9 Veränderung des Oberflächendipols als Wirkung des Smoluchowski-Effektes nach [Wan91/1].

Diese Ladungsverteilung an Kristallstufen hat ihren Ursprung in der Ausbildung lokalisierter Dipole an den Stufenatomen μ_s , die dem normalen Oberflächendipol μ_T entgegengesetzt gerichtet sind, vgl. Abb. A 9. Der hier auftretende **Smoluchowski-Effekt** [LaK70/1] bewirkt, daß die Ladungsverteilung nicht der scharfen Stufengeometrie folgt, sondern daß sich ein „weicher“ Übergang vom Stufen- zum angrenzenden Terrassenatom ergibt.

Es kommt zu einer Glättung der Elektronenwolke im Metall: „Ladung fließt von den Bergen in die Täler der Oberfläche“ [Smo41/1]. Insgesamt wird die Oberfläche dadurch positiviert und so $e\Phi$ verkleinert. Dieser Prozeß läßt sich auf die Oberflächenrauigkeit verallgemeinern. Je glatter eine Oberfläche ist, desto größer ist $e\Phi$. (Für die verschiedenen indizierten, gängigen Metalloberflächen ergeben sich in der Regel Unterschiede von bis zu 0,5 eV. (Gegenüber Cu(111) besitzen z. B. die Cu(100)-Oberfläche eine um -17 meV und die Cu(110) eine um -37 meV veränderte Austrittsarbeit [PoB75/1].)

Die Änderungen, die durch Adsorption von Fremdatomen hervorgerufen werden, sind zu meist entschieden höher. Sie liegen im Bereich einiger 100 meV bis einiger eV. Das Vorzeichen von $\Delta\Phi$ wird dabei von zwei Größen bestimmt. Die eine ist die Richtung des bei der Adsorption auftretenden Ladungstransfers. Wird Ladung ins Substrat verschoben, kommt es zur Verkleinerung von $e\Phi$. Die andere Größe ist der Unterschied zwischen der Austrittsarbeit des reinen Adsorbats und der des reinen Substrates, wobei insbesondere der Wert der (dünnen) Adsorbatschicht ja wieder vom Ladungstransfer mitbestimmt wird. Nach einem einfachen Kondensator-Modell:

$$\Delta\Phi = \Theta \cdot \mu_{Ads} / \varepsilon_0 \quad (A12)$$

(mit μ_{Ads} ... chemisches Potential des Adsorbats und ε_0 ... Dielektrizitätskonstante) besteht für kleine, wenn auch nicht sehr kleine Bedeckungsgrade bei denen μ_{Ads} als konstant angesehen werden kann, ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\Phi$ und Θ .

Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme Cu, Ag, Au/Re ist der Ladungstransfer auf Grund der vergleichbaren Elektronendichten nicht groß, und $\Delta\Phi$ sollte im Wesentlichen vom Unterschied der Elektronen-Austrittsarbeiten der reinen Metalle bestimmt werden. Cu und Ag sollten also nach den Werten aus Kap. 1.6 $e\Phi$ erniedrigen, Au sie erhöhen. Beim System Pd/Re kommt es offenbar zum Ladungstransfer vom Pd zum Re [Rod96/1]. Die Austrittsarbeit ist für beide Elemente etwa gleich (vgl. auch hier Kap. 1.6). In diesem Fall lassen sich keine konkreten Vorhersagen treffen.

3. Kinetik und Energetik von Oberflächenprozessen

Bisher wurden die Prozesse des Auftreffens des Metallatoms aus der Gasphase auf die Substratoberfläche sowie des Wachstums epitaktischer binärer Metallsysteme betrachtet. Doch wie schon in Kap. 2.1.2 angedeutet, ist ein dritter Prozeß in solchen Systemen involviert: die Desorption. Ein aus der Gasphase auf dem Substrat aufgetroffenes Teilchen kann also auf dessen Oberfläche haften oder es kann desorbieren, wenn seine Energie groß genug ist ($k_B T \geq \Delta E_{des}$), vgl. Abb. A 3.

Als Prozesse auf der Oberfläche, die zu einer Änderung der Bedeckung führen, kommen die Desorption (mit der Desorptionsrate $r_{des} = -d\Theta / dt = -\dot{\Theta}^- \equiv R$), und die Adsorption (mit der Adsorptionsrate $r_{ads} = d\Theta^+ / dt = \dot{\Theta}^+$) in Betracht. Die Gesamtänderung des Bedeckungsgrades lautet dann:

$$\dot{\Theta}_{total} = \dot{\Theta}^+ - \dot{\Theta}^- \quad (A13)$$

Eine untergeordnete Rolle spielen Diffusionsprozesse zum Rand oder zur Rückseite sowie ins Volumen des Substrates. Die Stabilität eines Zustandes kann man über die „Lebensdauer“ des dazugehörigen Teilchens auf der Oberfläche definieren [BaT75/1]:

$$\tau = \frac{\Theta}{\dot{\Theta}_{total}} \quad (A14)$$

Bezüglich der o. a. Raten können drei Fälle grob unterschieden werden:

- $\dot{\Theta}^- = 0$ bzw. $\tau \rightarrow \infty$: Alle Atome aus der Gasphase adsorbieren oder kondensieren.
- $\dot{\Theta}_{total} = 0$ bzw. $\Theta = \Theta_0 = const.$ bzw. $\dot{\Theta}^+ = \dot{\Theta}^-$: Dies ist der Fall der Gleichgewichtsbedeckung. (Θ_0 ist die Bedeckung vor Beginn des betrachteten Prozesses.)
- $\dot{\Theta}^+ = 0$: Kein Teilchen aus der Gasphase bleibt an der Oberfläche haften, keinerlei Adsorption.

3.1. Kinetik der Desorption

Zur Desorption muß den Adteilchen, welche desorbieren sollen, genügend Energie zugeführt werden. Dies kann in Form von Wärme geschehen, also durch Erhitzen der Probe, aber auch beispielsweise beim Einstrahlen von Laserlicht oder durch Elektronenstoß. Weiterhin benötigt man eine Meßmethode, um die Vorgänge zu verfolgen. Es bietet sich hier die **Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)** an, bei der die Prozesse der thermischen Anregung und der Untersuchung miteinander verknüpft sind.

Wendet man also die TDS zur Untersuchung von Adsorbatsystemen an, werden diese in dem erhöhten Temperaturbereich vom Einsetzen bis zum Abklingen der Desorption betrachtet. Die Desorption wird durch thermische Energie RT , die dem System über eine lineare Heizrampe ($\dot{T} = const.$) zugeführt wird, induziert. Zu Beginn der Desorption ist die Bedeckung gleich der Anfangsbedeckung Θ_0 und nimmt während des Prozesses ab, bis schließlich kein Adteilchen mehr auf der Substratoberfläche vorhanden ist. (Die Restbedeckung zu einem bestimmten Zeitpunkt soll deshalb mit Θ bezeichnet werden.) Die Energie, die (durch Zufuhr der Desorptionswärme Q_{des}) überwunden werden muß, damit ein (Mol) Teilchen desorbiert, ist die Desorptionsenergie ΔE_{des} .

Die verschiedenen möglichen Adsorptionsplätze wurden bereits in Kap. 2. dargestellt. Die Frage, ob alle Adsorptionsplätze auch Desorptionsplätze sind und ob die Adsorptionspfade für

ein System auch den Desorptionspfaden entsprechen, kann zumindest für bimetallische epitaktische Systeme nicht eindeutig mit ja beantwortet werden.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden nur bestimmte, ausgezeichnete Adsorptionsplätze als Desorptionsplätze fungieren. Im Rahmen einfacher energetischer Vorstellungen sollten die am schwächsten gebundenen Teilchen zuerst und die am stärksten gebundenen zuletzt desorbieren. Insofern sind Adteilchen, die sich frei auf der Oberfläche bewegen bzw. schwach bindende Adsorptionsplätze bevölkern, potentiell die ersten Teilchen, die desorbieren werden. Andererseits entsprechen hochkoordinierte Adsorptionsplätze wie Defekte (insbesondere Stufen, Fehlstellen) Zentren mit besonderer Bindungsfähigkeit, von denen aus die Teilchen zuletzt desorbieren werden. Adinsel- und Adinselrandplätze sind ebenfalls hochkoordiniert, diese Plätze können allerdings in der Endphase der Desorption, wenn es keine Inseln mehr gibt, überhaupt nicht existent sein.

Viele Theorien zur Beschreibung der Desorptionsprozesse berücksichtigen nicht die Wechselwirkung der Adteilchen untereinander und behandeln das System, als ob es sich um ein auf der Oberfläche befindliches ideales Gas handeln würde. In der Realität bestehen aber, zumindest ab einem bestimmten Bedeckungsgrad, sehr wohl Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen, und die o. a. Überlegungen gelten deshalb nur im Bereich sehr kleiner Bedeckungsgrade [SKS88/1]. Andere Theorien gehen von einem Quasigleichgewichtszustand während der Desorption aus und vernachlässigen zunehmend die kinetische Seite des Desorptionsprozesses. Allerdings ist man hier in der Lage, viele zusätzlich zur Desorption auftretende Phänomene zu beschreiben. In den nächsten zwei Kapiteln sollen Beispiele der kinetischen und der energetischen Herangehensweise näher beschrieben werden.

3.2. Theorie des Übergangszustandes

Eine einfache Theorie zur Beschreibung der Desorptionsvorgänge geht auf die Erkenntnisse von EYRING [GLE41/b] zurück, der kinetische Prozesse mittels der **Theorie des Übergangszustandes** (*Transition State Theory*, **TST**) als einen Vorgang beschrieb, bei dem während der Reaktion in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein aktivierter Komplex gebildet wird. Dieser Komplex reagiert dann in einem irreversiblen Prozeß zum Reaktionsprodukt, dessen Rate durch die Zustandsdichte am Übergangszustand bestimmt wird. Der Übergangszustand befindet sich dabei am Potentialmaximum oder in seiner Nähe. (Die Energieniveaus sind dabei thermisch, d.h. nach einer Boltzmann-Verteilung besetzt.) Wendet man die TST auf den Prozeß der Thermodesorption an, so spricht man in diesem Fall von der **Theorie der Absoluten Rate** (*Absolute Rate Theory*, **ART**).

Das vorgelagerte Gleichgewicht kann man mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (MWG) wie folgt formulieren (Z ... Zustandssumme, ΔE_0 ... Energiedifferenz zwischen Grundzustand) [Chr91/1]:

$$K = \frac{[X_{ad}^{\ddagger}]}{[X_{ad}]} = \frac{Z_{X_{ad}^{\ddagger}}}{Z_{X_{ad}}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_0}{k_B T}\right) \quad (A15)$$

Nach der Umwandlung eines Freiheitsgrades der Schwingung des „aktivierten Komplexes“ (gegen die Oberfläche) in einen Translationsfreiheitsgrad der Reaktion (Separation der Nullpunktsenergie) erhält man für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h \nu} \cdot \frac{Z_{-1}^{\ddagger}}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \quad (A16)$$

und für die Reaktionsrate mit

$$[X_{ad}^{\ddagger}] \cdot \nu = [X_{ad}] \cdot k \quad (A17)$$

$$k = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z_{-1}^\ddagger}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \quad (A18)$$

k ... Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Z ... Zustandssumme, E_{des} ... Desorptionsenergie. (Der Transmissionskoeffizient κ berücksichtigt quantenmechanische Prozesse wie z. B. das Untertunneln der Aktivierungsbarriere oder auch die Rückreaktion des Übergangszustandes $\ddagger$. Bei der Metall-Desorption ist $\kappa = 1$ eine gute Näherung.)

Ganz ähnlich können die Vorgänge bei der Desorption von Atomen aus Metallschichten von Metall-Einkristalloberflächen beschrieben werden. Die Bildung des aktivierten Komplexes ist im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes etwas subtil; es wird hier auf die Erkenntnisse aus anderen Näherungen, die in Kap. 3.4 beschrieben werden, verwiesen. Nach der Desorption eines Metallatoms kann man jedoch davon ausgehen, daß dieses die Metalloberfläche nicht mehr erreichen kann (Readsorptionsrate = 0).

Die Desorptionsrate ergibt sich nach

$$R = k_{des} \cdot \Theta^n \quad (A19)$$

mit Θ ... Bedeckungsgrad, n ... Desorptionsordnung zu

$$R = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z_{-1}^\ddagger}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \cdot \Theta^n \quad (A20)$$

Hierbei gilt:

$$v_{des} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z_{-1}^\ddagger}{Z} \quad (A21)$$

und

$$\exp\left(\frac{\Delta S_{des}}{k_B}\right) = \frac{Z_{-1}^\ddagger}{Z} \quad (A22)$$

v_{des} ... Frequenzfaktor der Desorption, ΔS_{des} ... Desorptionsentropie [BPT75/1, SKS88/1, Zhd91/1].

Ein Teilchen sollte um so schneller von der Oberfläche desorbieren, je größer der Entropiegewinn dabei ist. Dieser ist für die Desorption aus einer dichteren Phase (also mit höherem Vorfaktor, s.u.) größer als der für die Desorption aus einer weniger dichten Phase. Für fest gebundene Teilchen ist demnach der entropische Beitrag zur Triebkraft der Desorption größer als für nur schwach gebundene.

Setzt man v_{des} aus (A21) in (A20) ein erhält man so die **Polanyi-Wigner-Gleichung**,

$$R = -\dot{\Theta} = v_{des} \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \quad (A23)$$

und

$$k_{des} = v_{des} \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right). \quad (A24)$$

Bei energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen sind mehrere derartige Ratengleichungen nötig. Wenn die Teilchen zwischen Adsorptionsplätzen wechseln können, kann es nötig werden, zusätzlich einen Diffusionsterm zu berücksichtigen.

Die Zustandssumme in (A21) setzt sich allgemein aus den Anteilen der Translation, der Rotation und der Vibration auf bzw. gegen die Substratoberfläche sowie den entsprechenden internen Bestandteilen zusammen.

$$Z = Z_t \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_{int} \quad (A25)$$

Atome besitzen keinen Rotations- und keinen internen Freiheitsgrad. Es gilt also $Z = Z_t \cdot Z_v$ (für den Grund- und den Übergangszustand).

Die Teilchen des Grundzustandes sollen durch das Bindungspotential des Systems lokal fixiert sein, und es gilt also $Z_t = 1$. Die Teilchen des Übergangszustandes hingegen besitzen genügend Energie, um sich frei auf der Oberfläche bewegen zu können:

$$Z_t^\ddagger = \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \cdot N \quad (A26)$$

Man kann den Teilchen auch eine thermische Wellenlänge zuordnen, die wie folgt definiert ist:

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (A27)$$

also

$$\frac{Z_t^\ddagger}{Z_t} = \frac{1}{N\lambda^2} \quad (A28)$$

m ... Masse des Adteilchens, N ... Anzahl der Adteilchen auf der Substratfläche, λ ... thermische Wellenlänge der Adteilchen [Zhd81/1].

Die Desorptionsrate hat jetzt die Form

$$R = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{1}{N\lambda^2} \cdot \frac{Z_v^\ddagger}{Z_v} \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \cdot \Theta^n \quad (A29)$$

Durch Verwendung der Hochtemperaturnäherung $k_B T \gg h\nu$ ergibt sich

$$Z_v = \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3 \cdot \frac{1}{\nu_x \nu_y \nu_z} \quad (A30)$$

und mit den Annahmen, daß erstens das Bindungspotential V_z und damit auch ν_z für den Übergangs- und Grundzustand gleich sind und daß zweitens auf Grund der freien Beweglichkeit der Teilchen im Übergangszustand $Z_v^\ddagger = 1$ ist,

$$R = \frac{2\pi m}{N k_B T} \cdot \nu_x \cdot \nu_y \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \cdot \Theta^n, \quad (A31)$$

für ein System, bei dem die Teilchen des Grundzustandes durch das Oberflächenpotential lokalisiert sind. Sind diese Teilchen jedoch ebenfalls frei auf der Oberfläche beweglich, wird $Z^\ddagger = Z$ und damit

$$R = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \cdot \Theta^n \quad (A32)$$

Wendet man (A14) auf (A19/A20/A21) an, erhält man folgende Beziehung:

$$\tau = \nu^{-1} \cdot \exp\left(\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (A33)$$

Aus der Annahme, daß τ bedeckungsgradunabhängig ist, leitet BAUER [BaT75/1] ab, daß ν und E_{des} zwar nicht auch bedeckungsgradunabhängig sind, daß aber wohl zwischen E_{des} und $\ln \nu$ ein linearer Zusammenhang, d.h. ein **Kompensationseffekt** besteht. WANDEL erklärt, daß (für die Fälle, in denen ein Kompensationseffekt besteht) dieser daraus resultiert, daß mit steigender Desorptionsenergie, die die Tiefe des Bindungspotentials darstellt, auch die Krümmung dieser Kurve (die durch den Vorfaktor repräsentiert wird) zunimmt [NMW88/1]. KREUZER erklärt den Kompensationseffekt während 2D-Phasenübergängen mit der Konstanz des chemischen Potentials und der damit verbundenen Kompensation enthalpischer und entropischer Beiträge (vgl. Gl. (A50), (A51) im Zusammenhang mit (A20) und (A21)) [KrM88/1]. Eine gründliche Betrachtung der Vorgänge im Zusammenhang mit dem Kompensationseffekt ist bei SEEBAUER et al. zu finden [SKS88/1].

3.3. Das Modell des 2D-Gases

Adsorptionssysteme mit einer kristallographisch (und energetisch) glatten Oberfläche (wie die Re(0001)-Oberfläche) können besonders gut mit Hilfe des Modells des 2D-Gases beschrieben werden. Dieses Modell basiert auf zwei Adsorbat-Anteilen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Der eine Anteil ist in Adsorbatinseln lokalisiert, der andere kann sich auf der blanken Substratoberfläche frei (vom Potential in x- und y-Richtung) bewegen und wird als 2D-Gas angesehen, das ideale Eigenschaften besitzen soll. (Tatsächlich besitzen die Adteilchen nur für $\Theta \rightarrow 0$ ideale (2D-) Gaseigenschaften. Bei endlichen Bedeckungsgraden treten vermehrt interne Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen auf, und das ideale wird zum realen System. Zusätzliche zu einer völlig freien Oberflächendiffusion kann es zu einer Art Hüpfvorgang kommen. Dabei verbringen die Adteilchen eine gewisse Zeit auf einem Adsorptionsplatz und springen dann auf einen Nachbarplatz. Die Bewegung der Teilchen verursacht eine insgesamt schwächere Wechselwirkung mit dem Substrat, da sich die Teilchen im zeitlichen Mittel auch eine gewisse Zeit auf ungünstigen Adsorptionsplätzen befinden.)

Der kondensierte Anteil der Adteilchen kann hingegen z. B. mit dem Einstein-Modell beschrieben werden. (Dieses Modell beschreibt den Festkörper als ein System harmonischer Oszillatoren bestehen, deren Schwingungsfrequenz durch ν gegeben ist.)

Die hier betrachtete Re(0001)-Substratoberfläche mit ihrer genau definierte Anzahl von Adsorptionsplätzen N_{max} ist mit einer bestimmten Anzahl ($\Theta \cdot N_{max}$) von Adsorbatteilchen bedeckt. Diese gehen Wechselwirkungen sowohl mit dem Substrat (gekennzeichnet durch das Potential in z-Richtung V_z), als auch mit ihren Nachbarn ein, abhängig von ihrer Oberflächenkonzentration und Koordination (bestimmt durch die interne Wechselwirkungsenergie E_{ww}).

Das Modell des 2D-Gases beschränkt sich auf die Vorgänge innerhalb einer Lage. Damit kann man die Teilchendichte durch den Bedeckungsgrad dieser Monolage $\Theta = N_A/N$ ausdrücken. Θ kann maximal 1 ML sein, wenn jeder Adsorptionsplatz durch genau ein Teilchen besetzt ist.

Bei geringen Bedeckungen oder hohen Temperaturen sind alle Teilchen auf der Oberfläche delokalisiert und bilden eine reine 2D-Gasphase (oder auch 2D-Flüssigkeit) aus. Bei einem bestimmten (Grenz-) Bedeckungsgrad, den wir mit Θ_c bezeichnen wollen und der von der Temperatur abhängt, werden die attraktiven Wechselwirkungen wegen der zunehmenden räumlichen Nähe der Teilchen sehr stark. Damit nimmt auch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von stabilen

Kondensationskeimen zu. Dies hat zur Folge, daß Teilchen kondensieren und eine neue Phase bilden. Diese besteht aus Inseln auf der Oberfläche, zwischen denen sich weiterhin 2D-Gasteilchen bewegen können. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c stehen im Zweiphasengebiet die Kondensat- und 2D-Gasteilchen, wie o. a., im Gleichgewicht [Per92/1].

Bei gleichbleibender Temperatur entspricht die 2D-Gaskonzentration derjenigen bei Θ_c . Die Inseln bilden eine einheitliche thermodynamische Phase. Die Kondensatkonzentration ist somit (wie etwa im dreidimensionalen Fall der Fällung eines schwerlöslichen Stoffes oder dem Erstarren einer Flüssigkeit) eins. Die Bedeckung mit kondensierten Teilchen Θ_c hängt jedoch von der Anzahl und der Größe der Inseln ab. Durch einen steigenden Anteil von Kondensatteilchen (etwa bei Adsorption) wird der dem 2D-Gas zur Verfügung stehende Raum kleiner, weshalb sich auch bei konstanter „Gasdichte“ der Flächenanteil der 2D-Gas-Spezies verringert.

Grundsätzlich ist die Desorption sowohl aus der 2D-Gasphase mit der Teilrate r_g (2D-Gas) als auch aus der kondensierten Phase mit der Teilrate r_c (2D-*condensed*) möglich ($R = r_g + r_c$). Die Desorption aus der 2D-Gasphase läuft auf Grund der geringeren Bindung der 2D-Gasteilchen mit einer viel höheren Geschwindigkeit als die der Kondensatteilchen ab ($r_g \gg r_c$). Somit kann die Desorption direkt aus der kondensierten Phase beim Vorhandensein der 2D-Gasphase vernachlässigt werden und es gälte $R \equiv r_g$.

Weiterhin wird die zweidimensionale Teilrate r_{cg} definiert, die den Übergang von Teilchen der Kondensatphase in die 2D-Gasphase beschreibt. Mit diesen Voraussetzungen können zwei Fälle unterschieden werden [Kre91/b, PaK88/1, KrP88/1]:

$r_{cg} \ll R$: Der Übergang vom Kondensat ins 2D-Gas (r_{cg}) ist der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Desorption vollzieht sich hier quasi von den Inselrändern her. Daraus folgt eine „effektive“ gebrochenzahlige Desorptionsordnung [Kre91/b, PaK88/1]. Hier kann nicht von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen werden. Dieser Fall soll hier nicht weiter vertieft werden.

$r_{cg} \gg R$: Der Übergang ins 2D-Gas ist so schnell, daß ein „**Quasigleichgewicht**“ zwischen den beiden Phasen besteht. Solange kondensierte Teilchen vorhanden sind, werden durch das o. a. vorgelagerte Gleichgewicht 2D-Gasteilchen sofort nachgebildet, wodurch die 2D-Gaskonzentration konstant bleibt. (Diffusionsprozesse sind wegen ihrer hohen Geschwindigkeit nicht ratenbestimmend.) Dieser Fall wird angenommen.

(BAUER hingegen nimmt auch für den Submonolagenbereich eine Desorption aus der kondensierten Phase an, die aus Teilchen der 2D-Gasphase nachgebildet werden[BaT75/1]. Auch hier wird das Gleichgewicht vorausgesetzt, und eine Desorption nullter Ordnung resultiert.)

Die Desorption soll nach unserem Modell nur aus der 2D-Gasphase mit der Rate R möglich sein. Im Bereich sehr kleiner Bedeckungen sind nur 2D-Gasteilchen vorhanden, die direkt desorbieren können. Sind sowohl Gas- als auch Inselteilchen vorhanden, gehen die letztgenannten zunächst mit r_{cg} zuerst in die 2D-Gasphase über, und desorbieren von dort in die 3D-Gasphase [Kre91/b, PaK88/1].

Wir können die Vorgänge bei der Temperaturerhöhung eines solchen Adsorbatsystems ($r_{cg} \gg R$) also als eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht auffassen:



(**C** = Teilchen der kondensierten Phase, **G** = Teilchen der 2D-Gasphase und **3D** = Teilchen der 3D-Gasphase.)

3.4. Thermodynamik der Desorption

Bei der Untersuchung von Adsorbatsystemen mit internen Wechselwirkungen, wie insbesondere der Thermodesorptionsspektroskopie von Metall-auf-Metall-Systemen, stellt sich heraus, daß diese nicht durch so einfache Zusammenhänge wie beispielsweise die Polanyi-Wigner-Gleichung (A23) beschreibbar sind. Es treten nämlich mehr systembestimmende physikalische Größen auf, die zudem vom Bedeckungsgrad oder von der Temperatur abhängig sind. Um diese zu erhalten und das Meßsystem richtig zu beschreiben, erscheint es sinnvoll, aus den verschiedenen Ansätzen zur Beschreibung des energetischen (thermodynamischen) Zustandes einer adsorbierten Phase denjenigen auszuwählen, der einerseits das System gut beschreibt und andererseits möglichst einfach zu berechnen ist.

Da alle Oberflächenphänomene durch einen solchen Ansatz nicht erfaßt werden können, sollen in den weiteren Betrachtungen einige Voraussetzungen gegeben sein:

- Substrat- und Adatome sind gleich groß, d. h. es besteht kein (Gitter-) *misfit* [Saf94/b]. (Dieser muß später extra berechnet werden.)
- Das System befindet sich im Quasigleichgewicht. (Diffusionsprozesse sind so schnell, daß sie keinen Einfluß auf die Teilchenverteilung nehmen, s. Kap. 3.3.)
- Der Haftkoeffizient für Metall-auf-Metall-Systeme ist $S = 1$, d. h., jedes auf der Oberfläche auftreffende Atom bleibt haften [Kre91/b].
- Bei Metallatomen handelt sich um punktförmige Teilchen ohne innere Struktur.

Eine der einfachsten Möglichkeiten, lokalisierte Adsorption zu beschreiben, ist die **Langmuir'sche** Adsorptionstheorie (s. z. B. [Hil62/b]). Sie fußt auf der Definition eines „Gittergases“, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Substratoberfläche als starre Matrix mit N äquivalenten Adsorptionsplätzen angesehen wird. (Diese müssen nicht zwingend mit der Anordnung der Substratome übereinstimmen.) Die Gitterplätze sind statistisch (0 oder 1) besetzt, die Teilchen sind zunächst gleich verteilt.

Die Adsorbatphase kann mittels der Zustandssumme beschrieben werden. Sind so viele Adteilchen wie Adsorptionsplätze vorhanden, besteht diese aus der N -ten Potenz der Zustandssummen der einzelnen Teilchen $Z = \xi^N/N!$. Sind weniger Adteilchen vorhanden, muß deren Verteilung berücksichtigt werden:

$$Z = \xi^N \cdot \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} \quad (\text{A34})$$

Hat man es, wie in Metall-Adsorbatphasen, mit Teilchen zu tun, die untereinander wechselwirken, so müssen diese interatomaren Kräfte in die Überlegungen einbezogen werden. Daraus folgt die Möglichkeit, daß damit eventuell auftretende Phasenübergänge beschrieben werden können. Jedes Metall-Adteilchen besitzt, je nach Symmetrie, in der Oberfläche c nächste Nachbarn, mit denen es nun (attraktiv oder repulsiv) interagieren kann. (Auch weiterreichende Wechselwirkungen sind denkbar und werden in den verschiedenen Theorien unterschiedlich berücksichtigt.)

Für solche Systeme können in zwei- oder höherdimensionalen Fällen keine analytischen Lösungen gefunden werden, und man muß z. B. zur Anwendung von Näherungen übergehen. Zwei solche Näherungen, die häufig zum Einsatz kommen, sind die Bragg-Williams-Näherung (*Bragg-Williams Approximation*, **BWA**) und die Quasichemische Näherung (*Quasi Chemical Approximation*, **QCA**). Die BWA soll im Folgenden beschrieben werden.

3.5. Bragg-Williams-Näherung

Als ein wegen seiner mathematischen Einfachheit gut zu überschauendes Modell wurde zur Beschreibung der Adsorbat-Wechselwirkungen in Desorptionssystemen die angepaßte Bragg-

Williams-Näherung gewählt. Diese beschreibt eigentlich (in ihrer ursprünglichen Form [BrW34/1]) Zweikomponentensysteme, kann aber auf Einkomponentensysteme, wie nicht (im Sinne einer Mischung) mit dem Substrat wechselwirkende Ad- bzw. Desorptionssysteme übertragen werden, die dann als Quasi-Zweikomponentensysteme angesehen werden, s. u.. Mit ihrer Hilfe läßt sich der Verlauf der systembestimmenden physikalischen Größen (wie Paar-Wechselwirkungsenergien, Bindungspotential) im Desorptionsexperiment relativ gut verstehen.

3.5.1. Definition des Systems

Da es sich bei der BWA „nur“ um eine Näherung handelt, sollen zunächst die gleichen Einschränkungen gelten, die schon in Kap. 3.4 für die Langmuir'sche Adsorptionstheorie getroffen wurden [Spa85/1]. Zusätzlich zu dieser werden jetzt aber die Paar-Wechselwirkungen ausschließlich der nächsten Nachbarn berücksichtigt. Die Summe dieser Wechselwirkungen spürt das Teilchen als ein gemitteltes Feld (*Meanfield*) [Hir62/1]. Konsequenz dieses Feldes ist, daß alle Konfigurationen des Systems dasselbe Gewicht haben bzw. alle Adteilchen zufällig verteilt bleiben.

(All diese einschränkenden Voraussetzungen sind bei den in dieser Arbeit gewählten Systemen Cu; Ag; Au/Re(0001) recht gut erfüllt, zumindest dann, wenn der Bedeckungsgrad auf den Submonolagenbereich beschränkt wird. Nahe der Monolagenbedeckung können nämlich Wirkungen des *misfits* (z. B. -6,75 % beim Cu oder +5,4 % beim Ag) und einer eventuellen Besetzung der zweiten Lage zu Abweichungen führen.)

Nach der Gittergasnäherung (s. o.) existieren $\frac{1}{2} \epsilon \Theta_A N$ Adteilchenpaare AA auf der Oberfläche. Die Wechselwirkung eines Teilchens A mit dem restlichen „*Meanfield*“ ist $\frac{1}{2} \epsilon \Theta_A E_{AA}$, die einer Teilchenart folglich $\frac{1}{2} \epsilon N \Theta_A E_{AA}$. Die laterale Wechselwirkungsenergie des betrachteten Adsorbatteilchens mit seinen nächsten Nachbarn kann attraktiv ($E_{AA} < 0$) oder repulsiv ($E_{AA} > 0$) sein.

Wie schon eingangs erwähnt, beschreibt die BWA in ihrer ursprünglichen Form (dreidimensionale) binäre Legierungssysteme. Infolgedessen werden zwei Adteilchenarten A und B definiert, und es können sich Teilchenpaare AA, BB und AB bilden ($N = N_A + N_B$). Es gilt also (mit $\Theta = \Theta_A + \Theta_B$):

$$N_A = \Theta_A N \quad N_B = (1 - \Theta_A) N \quad (A35)$$

Bei der Bildung von N_{AB} Paaren AB sind $\frac{1}{2} N_{AB}$ AA- und BB- Paare verschwunden:

$$N_{AB} = N \cdot \Theta_A \cdot (1 - \Theta_A) \quad (A36)$$

Die bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung AB auftretende Energiekorrektur beträgt:

$$\Delta E = 2E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) \quad (A37)$$

für ein Teilchen. Für das gesamte System ergibt sich $\frac{1}{2} \epsilon N_{AB} \Delta E$ (BWA) [Spa85/1].

3.5.2. Ableitung des chemischen Potentials

Um (eine) Desorptionsratengleichung(en) für die TD-Versuche zu erhalten, soll nun das chemische Potential μ des jeweiligen Adsorbatsystems errechnet werden. Mit dessen Hilfe läßt sich weiterhin die Phasengrenze eines eventuellen Phasenüberganges bestimmen, der die Desorption beeinflussen kann. Um zum chemischen Potential zu gelangen, geht man von der Definition der Zustandssumme aus, woraus sich wiederum die freie Energie des Systems berechnen läßt.

Durch die Berücksichtigung der Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn wird ein zusätzlicher Term in der Zustandssumme Gl. (A34) nötig. Die Zustandssumme für ein solches BWA-System besteht aus einem ersten, schon aus Gl. (A34) bekanntem Teil, der die Wechselwirkung der Teilchen mit dem Substrat sowie die Verteilung der Teilchen berücksichtigt (entsprechend

der Langmuirschen Adsorptionstheorie), und einem zweiten Teil, der die energetischen Wechselwirkungen der Paare AA, BB und AB beschreibt [Spa85/1, Hil62/b].

$$Z = \mathfrak{z}^N \cdot \frac{N!}{N_A! N_B!} \cdot \exp\left(-\frac{1/2c(N_A E_{AA} + N_B E_{BB})}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1/2cN_{AB}\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{A38})$$

Die atomare Zustandssumme $\mathfrak{z}$, die u. a. auch die Wechselwirkung mit dem Substrat beschreibt, soll zunächst zur Vereinfachung der Rechnungen abgetrennt werden. (Sie wird in Gl. (A57) nachträglich wieder eingesetzt.)

$$Z = \mathfrak{z}^N \cdot Z_{BWA} \quad (\text{A39})$$

Übrig bleibt die BWA-Zustandssumme Z_{BWA} , die die losgelöste Schicht aus wechselwirkenden Teilchen (A+B) beschreibt.

Zur Vereinfachung wird die totale Anzahl der Konfigurationen Ω eingeführt, die angibt, wie viele Möglichkeiten bestehen, Teilchen A und B auf N Plätzen anzuordnen:

$$\Omega = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (\text{A40})$$

Mit $\beta = 1/k_B T$ ergibt sich daraus:

$$Z_{BWA} = \Omega \cdot \exp[-1/2\beta c(N_A E_{AA} + N_B E_{BB})] \cdot \exp[-1/2\beta cN_{AB}\Delta E] \quad (\text{A41})$$

Als nächstes soll die Freie Energie $\mathcal{A}$ des wechselwirkenden Systems berechnet werden. Durch Einsetzen von Gl. (A41) in die Beziehung $\mathcal{A} = -k_B T \ln Z$ und Anwendung der Stirling'schen Näherung [Hil62/b, Cla70/b] gelangt man direkt zu einem Ausdruck für $\mathcal{A}$ in Abhängigkeit von den Teilchenzahlen:

$$\mathcal{A}_{BWA} = k_B T \left(N_A \cdot \ln \frac{N_A}{N} + N_B \cdot \ln \frac{N_B}{N} \right) + 1/2c(N_A E_{AA} + N_B E_{BB} + N_{AB}\Delta E) \quad (\text{A42})$$

der sich gemäß ($\mathcal{A} = U - TS$) in einen energetischen und einen entropischen Anteil zerlegen läßt. Für die innere Energie ergibt sich die Beziehung:

$$U_{BWA} = 1/2c(N_A E_{AA} + N_B E_{BB} + N_{AB}\Delta E) \quad (\text{A43})$$

und für die Entropie des Mischsystems:

$$S_{BWA} = -k_B \left(N_A \cdot \ln \frac{N_A}{N} + N_B \cdot \ln \frac{N_B}{N} \right) \quad (\text{A44})$$

Führt man in (A42) den Bedeckungsgrad ein (A35), so erhält man:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{BWA}(\Theta_A) = N k_B T [& \Theta_A \ln \Theta_A + (1 - \Theta_A) \ln(1 - \Theta_A)] \\ & + 1/2cN [\Theta_A E_{AA} + (1 - \Theta_A) E_{BB} + \Theta_A (1 - \Theta_A) \Delta E] \end{aligned} \quad (\text{A45})$$

Dieser Ausdruck stellt das System als aus Paaren AA, BB und AB aufgebaut dar. Der Prozeß der Durchmischung, bei dem durch die Wirkung von ΔE Paare AB gebildet werden, läßt sich beschreiben, indem in Gl. (A45) die E_{AA} bzw. E_{BB} enthaltenden Terme eliminiert werden. Man behält so einen Ausdruck für die Freie Energie $\mathcal{A}'_{BWA}$ der Mischung übrig, und ΔE wird in die Wechselwirkungsenergie E_{WW} umbenannt.

$$\begin{aligned} \mathcal{A}'_{BWA}(\Theta_A) = N k_B T [& \Theta_A \ln \Theta_A + (1 - \Theta_A) \ln(1 - \Theta_A)] \\ & + 1/2cN \Theta_A (1 - \Theta_A) E_{WW} \end{aligned} \quad (\text{A46})$$

Die Komponenten A und B sollten sich mit negativem E_{WW} mischen und mit positivem E_{WW} voneinander separieren.

Wie einleitend erwähnt, wird bei der Anwendung der BWA auf Adsorbatsysteme, bei denen jeweils nur eine Adteilchenart vorhanden ist, N_A mit der Anzahl der Adteilchen identifiziert und N_B mit der Zahl der leeren Gitterplätze N_θ (somit gilt $\Theta = \Theta_A$). N_θ ist damit eine Quasikomponente (eine reine Rechengröße, aber keine stoffliche Komponente) und das System $N_A N_\theta$ ein Quasizweikomponentensystem. Damit ist sowohl die energetische Wechselwirkung zweier leerer Gitterplätze miteinander Null ($E_{BB} \rightarrow E_{\theta\theta} = 0$), als auch die zwischen leeren und mit Adteilchen besetzten Gitterplätzen ($E_{AB} \rightarrow E_{A\theta} = 0$).

Eine ideale Mischung von Adteilchen und leeren Plätzen entspricht der idealen Verteilung der Teilchen in Form eines 2D-Gases auf äquivalenten Gitterplätzen. Der Prozeß der Entmischung steht für die zusätzliche Ausbildung von Adsorbatinseln (kondensierte Teilchen) auf Grund attraktiver Wechselwirkungen, d. h. für das Auftreten einer zweiten Phase bzw. die Ausbildung eines Phasengleichgewichtes. Dies ist mit $E_{WW} > 0$ der Fall. Mit $E_{WW} < 0$ kommt es durch repulsive Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander dazu, daß die Teilchen einen möglichst weiten Abstand voneinander einnehmen, es bildet sich eine 2D-Gasphase (oder speziell geordnete Phasen, in denen die Teilchen weit von einander getrennt sind).

Allerdings kann man E_{WW} auch als eine reine Paar-Wechselwirkungsenergie auffassen. Nach Gl. (A37) gilt mit $E_{BB} = E_{AB} = 0$:

$$E_{WW} = -E_{AA} \quad (\text{A47})$$

Werden bereits in Gl. (A41) die energetischen Wechselwirkungen der AB- und BB-Paare Null gesetzt, erhält man einen zu Gl. (A46) äquivalenten Ausdruck mit E_{AA} anstelle von E_{WW} , der den Prozeß der Entmischung beschreibt.

Zum chemischen Potential μ für das zweidimensionale System gelangt man, wegen

$$dA = -SdT - p dV - \varphi d\alpha + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{A48})$$

(φ = Oberflächendruck, α = Oberfläche) mit $p dV = 0$ (für Oberflächen) durch Differenzieren von (A46) nach N bzw. Θ :

$$\mu_{BWA} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\partial A'_{BWA}}{\partial \Theta} = k_B T \cdot \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) + 1/2 c E_{WW} - \Theta c E_{WW} \quad (\text{A49})$$

Gemäß $\mu_{BWA} = h - Ts$ läßt sich auch das chemische Potential in einen enthalpischen und entropischen Anteil zerlegen (Im 2D-Fall $pV = 0$ ist die partielle innere Energie u mit der partiellen Enthalpie h identisch):

$$h = 1/2 c E_{WW} - \Theta c E_{WW} \quad (\text{A50})$$

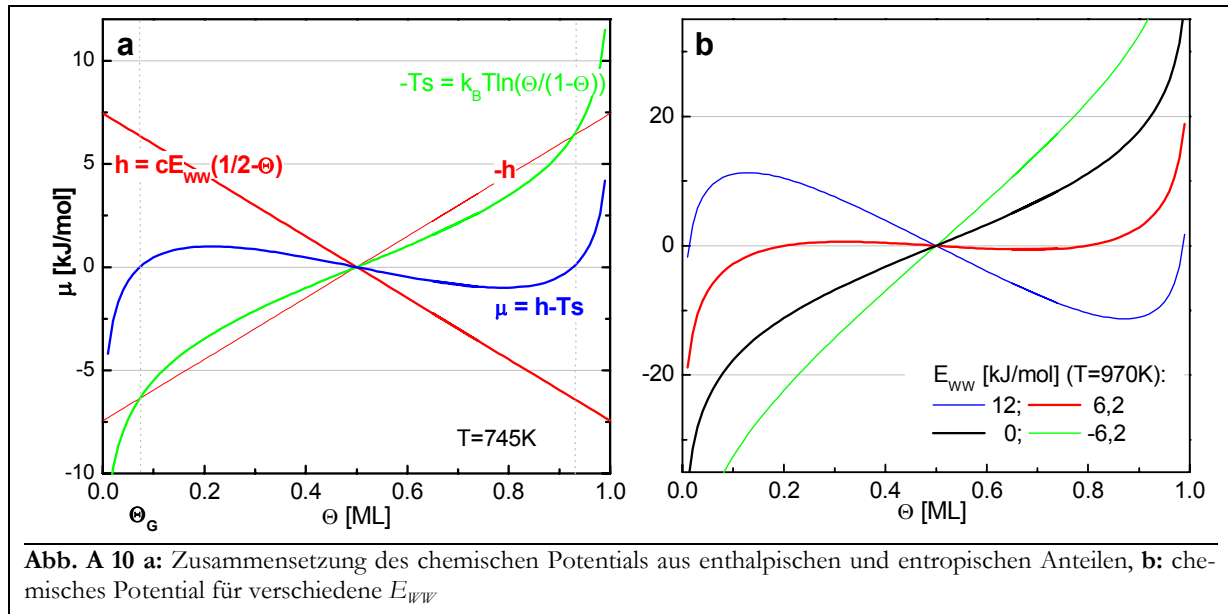
Für die partielle Entropie als Konfigurationsteil gilt:

$$s = -k_B \cdot \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) \quad (\text{A51})$$

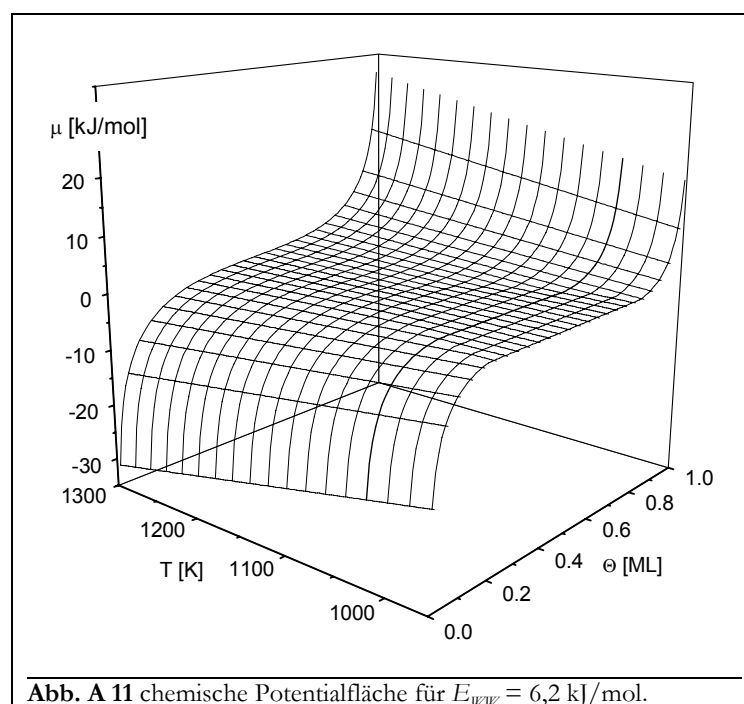
In **Abb. A 10 a** ist der schematische Verlauf von μ_{BWA} , h und $-Ts$ in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad dargestellt. Aufgrund des unterschiedlichen Verlaufs des entalpischen und entropischen Anteils besitzt das chemische Potential als Summe der beiden Anteile drei Nullstellen im Bedeckungsgrad, und zwar genau dort, wo $-h$ und $-Ts$ sich schneiden. Dies ist für $\Theta = (0, 5; \Theta_G (1 - \Theta_G))$ der Fall. In **Abb. A 10 b** ist die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Größe von E_{WW} dargestellt.

Für $E_{ww} = 0$ ergibt sich der Langmuir'sche Fall und für $E_{ww} < 0$ (repulsive Wechselwirkungen) sind keine Extrempunkte erkennbar. Bei repulsiver Wechselwirkung wird also gar keine Gleichgewichtsphase 2D-Gas/2D-Kondensat ausgebildet.

Mit $E_{ww} > 0$ (attraktive Wechselwirkungen) hat das chemische Potential zwei Extremstellen. Im Bereich zwischen den Extrema stehen 2D-Gas- und Inseln im Gleichgewicht. Dieser Bereich vergrößert sich mit zunehmender positiver E_{ww} (bzw. Koordinationszahl ϕ). Das Auftreten von Inseln ist also um so mehr begünstigt, je höher die attraktive Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist.



Im gesamten Zweiphasengebiet besteht das Gleichgewicht zwischen Bildung und Auflösung von Inseln (dem Entmischungs- und Mischungsvorgang), was daraus resultiert, daß der energetische Beitrag zur Ablösung der Adteilchen von Inseln vom entropischen Beitrag kompensiert



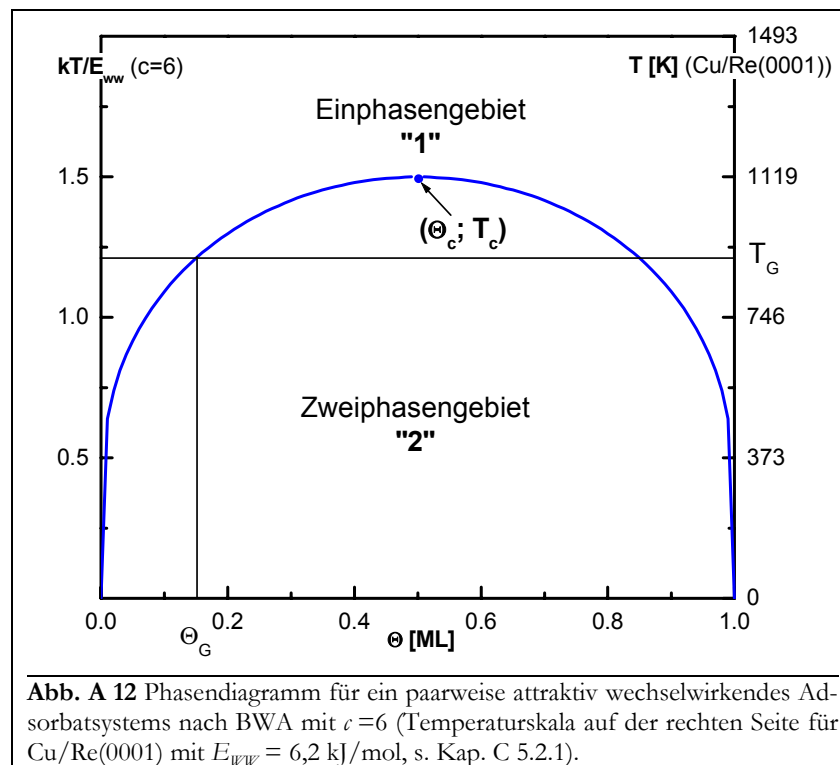
wird. Es gilt also $\mu_{BWA} = 0$. Geht man von dieser Aussage aus, so muß festgestellt werden, daß der Verlauf des chemischen Potentials in dem dazugehörigen Bedeckungsgradbereich mit der „van-der-Waals-Schleife“ durch die BWA nicht richtig beschrieben wird. In der Eingangsvoraussetzung zur Beschreibung eines Molekularfeldes wird die Gleichverteilung der Teilchen gefordert. Die Ausbildung von Inseln wäre somit gar nicht möglich. Summiert man jedoch über alle mögliche Anordnungen der Teilchen auf der Oberfläche (bzw. mit $N \rightarrow \infty$), so erhält man im Bereich zwischen den Nullstellen einen konstanten Verlauf.

Auf graphischem Wege erhält man durch die Anwendung der Maxwell'schen Konstruktion [KoB85/1, PaB87/1] eine dreigeteilte Kurve mit dem konstanten Verlauf des effektiven chemischen Potentials im Bereich des Phasengleichgewichtes, wenn sich die Flächen zwischen der μ_{BWA} - und der $\mu = 0$ -Linie zu Null ergänzen [Zhd85/1]. Der Einfluß der Wechselwirkungsenergie und der Temperatur auf das chemische Potential wird in **Abb. A 11** sichtbar.

3.5.3. BWA-Phasendiagramm

Die Temperaturabhängigkeit (der Lage der Nullstellen) des chemischen Potentials kommt in der Form der Phasengrenze zum Ausdruck. Es ergibt sich bei $\Theta = 0,5$ ML ein spiegelsymmetrischer Verlauf dieser Phasengrenze mit Θ (**Abb. A 12**). (Bei der Berücksichtigung von z. B. einer (attraktiven oder repulsiven) Dreikörperwechselwirkung geht der symmetrische Verlauf verloren [Zhd86/1, Per92/1, RoB89/1].) Ebenso führen Strukturveränderungen innerhalb der Adsorbatschicht (z. B. der ps-cp-Übergang) auf der Oberfläche zu einer Symmetrierniedrigung der Phasengrenze. Insbesondere verkleinert sich dabei der Anteil der Mischphase mit $\Theta \geq 0,5$ ML [Per92/1].

Beim Einsetzen des Desorptionsvorganges bei der Grenztemperatur T_G bilden sich die Inseln erst ab dem Grenzbedeckungsgrad Θ_G und bei Erreichen der kritischen Temperatur existieren nur noch homogen verteilte (2D-Gas-) Teilchen. Bei Raumtemperatur liegt fast im gesamten Θ -Bereich das Zweiphasengebiet vor.



Die Bedingung $\mu_{BWA} = 0$ für die Koexistenz von 2D-Gas- und Kondensatphase, wird (ab) dann erfüllt, wenn gilt: $h = Ts$. Die Phasengrenze berechnet sich mit Gl. (A50) und (A51) nach:

$$-k_B T \cdot \ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) = 1/2cE_{WW} - \Theta cE_{WW} \quad (A52)$$

Aus dieser Koexistenzbedingung läßt sich E_{WW} bestimmen, indem man $\Theta \rightarrow 1/2$ und $T = T_C$ setzt (T_C = kritische Temperatur des Phasenübergangs) [PaB87/1, NSH84/1, Nag85/1]. Es ergibt sich der allgemeine Zusammenhang:

$$E_{WW} = \frac{4}{c} \cdot k_B T_C \quad (A53)$$

Im Phasendiagramm eines paarweise attraktiv wechselwirkenden Adsorbatsystems besteht bei kleinen Bedeckungen nur die 2D-Gasphase, die von einer Zweiphasen-Koexistenzregion von einer 2D-(eher)-flüssigen Phase bei hohen Bedeckungen getrennt wird (**Abb. A 12**). Im Hinblick auf einen maximalen Bedeckungsgrad von 1 ML, wo jeder Adsorptionsplatz besetzt ist, kann diese als eine Art (1 x 1)-Phase angesehen werden, die durch das Auftreten von mehr oder weniger Vakanzen gekennzeichnet ist [PSB00/1] (eben das Pendant zu einer vakanten Oberfläche mit mehr oder weniger Adteilchen).

3.5.4. Desorptionsratengleichungen

Wie sich in Gl. (A46) darlegt, läßt sich auch das chemische Potential (Gl. (A49)) als Differenz des chemischen Potentials der 2D-Gas-Phase (1) und des Zweiphasengebietes (2) auffassen [Pay88/1, PaK89/1, Kre91/b, NSH84/1, NaH88/1].

$$\mu_{BWA} = -\mu_1 + \mu_2 \quad (A54)$$

Nur im Gebiet 1 kann Θ einer konkreten Phase zugeordnet werden ($\Theta_1 = \Theta_{2D-Gas}$ (bzw. $\Theta_1 = \Theta_{2D-Kond.}$)) und μ ist abhängig von Θ , im Gegensatz zu Gebiet 2 ($\Theta_2 = \Theta_{2D-Kond.} + \Theta_{2D-Gas}$), wo μ unabhängig von Θ ist:

$$\mu_1 = c\Theta E_{WW} - k_B T \ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) \quad (A55)$$

$$\mu_2 = 1/2cE_{WW} \quad (A56)$$

Geht man von einer Gleichung für Z_{BWA} äquivalent zu Gl. (A41) für nur eine Adteilchenart aus und leitet daraus (äquivalent zur Umformung von Gl. (A41)) das chemische Potential ab, so erhält man mit $E_{WW} = -E_{AA}$ dasselbe Ergebnis:

$$\mu_1 = -c\Theta E_{AA} - k_B T \ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right). \quad (A57)$$

Nach $Z = \mathcal{Z}^N \cdot Z_{BWA}$ (Gl. (A39)) wurde zu Anfang die atomare Zustandssumme $\mathcal{Z}$ von Z_{BWA} abgetrennt. Um ein vollständiges Ergebnis für das chemische Potential des Adsorbats zu erhalten (das als Grundlage für Desorptionsratengleichungen benutzt werden kann), wird sie jetzt wieder berücksichtigt. Unterzieht man sie der gleichen Umformung wie Z_{BWA} , so erhält man als vollständiges chemisches Potential:

$$\mu_{2D} = \mu_{BWA} - k_B T \cdot \ln \mathcal{Z} \quad (A58)$$

Wie schon bei Gl. (A25) gilt: $\mathcal{Z}_{int} = \mathcal{Z}_{rot} = 1$. Damit besteht die atomare Zustandssumme $\mathcal{Z}$ jetzt noch aus translatorischen und vibronischen Bestandteilen lateral ($\mathcal{Z}_{xy}$) und senkrecht ($\mathcal{Z}_z$) zur Oberfläche sowie dem Bindungspotential (V_{z0}) zur Substratoberfläche :

$$\tilde{z} = \tilde{z}_{xy} \cdot \tilde{z}_{\tilde{z}} \cdot \exp(-\beta V_{z,0}) \quad (\text{A59})$$

Um einen Ausdruck für die Desorptionsrate zu erhalten, geht KREUZER vom Modell eines Massenflusses aus, der aus dem Vorhandensein einer (3D-) Adsorbatgasphase resultiert, welche mit dem Adsorbat im „Quasigleichgewicht“ steht [Kre91/b, Kre92/1]. Diesen Massenfluß kann er über die translatorische 3D-Zustandssumme und das chemische Potential der 3D-Gasphase ausdrücken. Unter den Voraussetzungen, daß 1.) im Quasigleichgewicht dieses chemische Potential dem der Adsorbatphase gleich sein muß und somit gleichgesetzt werden kann sowie daß 2.) die desorbierenden Teilchen ausschließlich aus der 2D-Gasphase stammen, gelangt er über einige Näherungen zu folgender Ratengleichung:

$$R = \nu \cdot \exp(-\beta V_{\tilde{z},0}) \cdot \exp(-\beta \mu_{BWA}) \quad (\text{A60})$$

Darin ist die gesamte Θ - Abhängigkeit in μ_{BWA} enthalten [PaB87/1, Kre91/b, Nag86/1, NaH88/1]. Der Vorfaktor dieser Exponentialgleichung besteht in diesem Fall (die ausschließliche Desorption von 2D-Gasteilchen wurde vorausgesetzt) einzig aus der Frequenz ν , die aus der Zustandssumme der Schwingung der Adteilchen gegen die Substratoberfläche stammt.

Die Desorptionsrate kann für die beiden Bereiche **1** und **2** formuliert werden, indem man Gl. (A55) für Bereich **1** bzw. Gl. (A56) für Bereich **2** in Gl. (A60) einsetzt:

$$R_1 = \nu \cdot \Theta \cdot \exp\left(-\frac{V_{\tilde{z},0}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\ln(1-\Theta) - \frac{c\Theta E_{WW}}{RT}\right) \quad (\text{A61})$$

$$R_2 = \nu \cdot \exp\left(-\frac{V_{\tilde{z},0}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{cE_{WW}}{2RT}\right) \quad (\text{A62})$$

Diese Darstellung entspricht der Polanyi-Wigner-Gleichung mit einem Korrekturterm. Hier ist die makroskopische Meßgröße Desorptionsenergie durch die mikroskopischen Größen, die systembestimmenden Größen Oberflächenpotential in $\tilde{z}$ -Richtung, $V_{\tilde{z},0}$ und die laterale Wechselwirkungsenergie E_{WW} ersetzt bzw. ausgedrückt worden.

Mit den Gleichungen (A61) und (A62) lassen sich sowohl der isotherme Verlauf der Desorptionsenergie als auch der Verlauf der Desorptionsrate als Funktion des Bedeckungsgrades beschreiben.

1. Die Desorptionsenergie steigt an, solange Teilchen aus dem Einphasengebiet desorbieren. Die Desorption aus dem Zweiphasengebiet ist durch eine konstante Desorptionsenergie gekennzeichnet [PaK89/1]. Damit hängt der Verlauf der Desorptionsenergie davon ab, in welchen Temperatur- und Bedeckungsgradbereichen das Desorptionsexperiment durchgeführt wird.
2. Die isotherme Desorptionsrate ist ebenfalls konstant, solange aus dem Zweiphasengebiet desorbiert wird. Sie ist deshalb nicht bedeckungsgradabhängig, weil hier die aus der 2D-Gasphase bei der Desorption verloren gehenden Teilchen solange sofort durch Teilchen, die aus den 2D-Inseln stammen, ersetzt werden, solange diese Inseln existieren.

Die Desorptionsrate aus dem Einphasengebiet steigt hier exponentiell mit dem Bedeckungsgrad an. Dies ist insbesondere aus einer linearen Steigung in diesem Θ -Bereich in den „order plots“ zu entnehmen. Der Übergang einer solchen Isothermen zum linearen Bereich kennzeichnet die Phasengrenze.

4. Thermodesorptionsspektroskopie

Seit die ersten Messungen zur temperaturprogrammierten Desorption von APKER im Jahre 1948 durchgeführt worden sind, hat sich in bezug auf die Meßpraktik aber auch im Hinblick auf die Auswertungsmethodik viel geändert. Der Einsatz der Computertechnik hat dazu einen großen Beitrag geleistet.

Thermodesorptionsspektroskopie (**TDS**) stellt ein gutes Werkzeug dar, um energetische und kinetische Prozesse auf Oberflächen zu untersuchen. So ist es möglich, Aussagen über Wachstumsmodi adsorbierter Spezies zu treffen, die Bindungsenergie von Adteilchen auf der Oberfläche zu untersuchen und Informationen über die Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander zu erhalten.

Erhält ein Adteilchen genügend Energie, so kann es desorbieren, vgl. Kap. 2. Diese Energie kann dem Adsorbat bei der Thermodesorptionsspektroskopie in Form von Wärme, $k_B T$, mit einer bestimmten zeitlichen Abhängigkeit (Heizrampe) $\beta = dT/dt$ zugeführt werden:

$\beta \rightarrow \infty$: Eine „*flash*“-Desorption“, bei der die mit Adsorbat belegte Oberfläche nur „blitzartig“ aufgeheizt wird, gibt auf Grund der fehlenden Auswertungsmöglichkeiten nur Auskunft über die Anfangsbedeckung, nicht aber über die Kinetik,

$0 < \beta < \infty$: TDS (temperaturprogrammiert):

$$T = T_0 + \beta \cdot t, \quad (\text{A63})$$

$\beta = 0$: isotherme Desorption, direkte Messung der Lebensdauer τ (wie in (A71) definiert) möglich.

Auf Grund der Erwärmung des gesamten Systems (der Probe) desorbieren die Teilchen, und zwar in der Reihenfolge ihrer Bindungsenergie, also die am schwächsten gebundenen zuerst. (Der Desorption können weitere Prozesse vorgelagert sein, wie etwa Dissoziationen von Adteilchen, Phasenübergänge, Übergänge zwischen verschiedenen Bindungszuständen, usw.) Dabei bilden sich ein oder mehrere Desorptionsmaxima bei den dazu gehörigen Temperaturen T_{max} aus.

Die desorbierten Teilchen werden in einem Massenspektrometer detektiert und man erhält Spektren der Form $I_i (\propto p_i) = f(T)$. Wenn das Reaktionssystem schnell genug gepumpt wird, gilt die proportionale Abhängigkeit $R \propto I_i$.

Durch Integration erhält man die Bedeckung zur entsprechenden Zeit bzw. Temperatur.

$$\int_t^\infty R \cdot dt = \Theta(t) \quad (\text{A64})$$

4.1. Spektren mit mehreren Zuständen

Der einfachste Fall eines TD-Spektrums ist die Ausbildung eines einzigen Zustandes, wie z. B. bei der Sublimation. Oftmals treten Spektren mit mehreren Zuständen (Multipeakspektren) auf, die man z. B. einzelnen Adsorbatlagen zuordnen kann. Diese lassen sich auf Grund starker Überlappung der einzelnen Zustände z. T. nur schwer separieren.

Dies resultiert einerseits aus der gleichzeitigen Desorption mehrerer unabhängiger Zustände mit einer damit verbundenen Linearkombination individueller Peaks i , andererseits aber auch daraus, daß das System unter verschiedenen Bedingungen (Variation von Θ , β , T) spektroskopiert wird und die Zustände miteinander wechselwirken.

Je nach Bindungsplatzenergetik kann man so auch für Spektren, die zu einer Lage gehören, mehrere TD-Zustände erhalten. Die Aufspaltung der einzelnen Zustände vergrößert sich mit der Erhöhung des Unterschiedes der Wechselwirkungen der desorbierenden Spezies [Ada74/1]. Besonders leicht tritt eine solche Aufspaltung bei repulsiven Wechselwirkungen auf [PWK93/1], und zwar ab Bedeckungsgraden, bei denen die Teilchen direkte Nachbarn auf den nächsten Adsorptionsplätzen besitzen.

In mehrdeutigen Fällen muß hier auf die Monolageneichung durch andere Meßmethoden, z. B. Augerelektronenspektroskopie, zurückgegriffen werden.

Die totale Desorptionsrate, die man aus den experimentellen TDS erhält, ist gegeben durch:

$$R = \sum_i (R_i), \quad (\text{A65})$$

bzw. unter Verwendung der Lebensdauer formuliert:

$$R = \frac{\Theta}{\tau} = \sum_i \frac{\Theta_i}{\tau_i}. \quad (\text{A66})$$

Bei sehr guter Aufspaltung der Zustände kann man diese durch einfache Subtraktion trennen. Eine weitere Möglichkeit der Separation besteht darin, die Fläche für den ersten Desorptionszustand aufzuintegrieren und damit alle weiteren Kurven zu simulieren [TAM71]. In anderen Fällen muß auf eine Trennung verzichtet oder versucht werden, alle Prozesse, die zu der Überlappung führen, zu berücksichtigen [PLM02/1].

Bisher wurden zahlreiche Methoden entwickelt, um all diese Informationen aus den TD-Spektren zu extrahieren. Bereits in der Vergangenheit erschienen hierzu gute Übersichtsartikel z. B. von DE JONG et al. [JoN90/1], YATES et al. [MSG87/1] oder KING [Kin75/1].

Eine andere Möglichkeit, aus TD-Spektren Informationen zu erhalten ist, solche Spektren durch den Einsatz von Näherungen zu simulieren und die so erhaltenen gerechneten Spektren durch die Wahl geeigneter Parameter den Meßwerten anzupassen. Umfangreiche Arbeiten dieser Art stammen u. a. von KREUZER [PaK95/1, PKP96/1, PKK96/1], ZHDANOV [Zhd83/1], oder NAGAI [Nag86/1].

All die in der Literatur vorgestellten Methoden zur Informationsgewinnung aus dem TD-Experiment stellen für sich allein gute und interessante Wege dar, um die gewünschten Aussagen zu erhalten. Sie sind zum Teil sehr unterschiedlich, was die Form der Darstellung, aber auch die verwendete mathematische Näherung, die zur Auswertung benutzt wird, betrifft. Nur durch eine Betrachtung aller gewinnbaren Informationen läßt sich deren Vielzahl ordnen, und nur dann lassen sich Meß- und Systemparameter mit guter Genauigkeit extrahieren.

4.2. Das TD-Experiment

Der große Vorteil des TD-Experiments liegt in seiner einfachen Anwendbarkeit, die mit der Möglichkeit gekoppelt ist, zugleich thermodynamische und kinetische Parameter zu erhalten. Der Wirkungsgrad des Experiments beträgt 100%, d. h., es wird tatsächlich nur der Desorptionspfad aktiviert. Dies geschieht durch die Zuführung einer bestimmten Wärme Q_{des} . Als den Zustand des Systems charakterisierende Größe wird die Temperatur in Form einer linearen Heizrampe vorgegeben und kontrolliert. Als das System selbst beschreibende Größe wird die Desorptionsrate (Intensität des Massenspektrometersignals der betrachteten Adteilchenart) gemessen. Insofern ist die Messung selbst zweidimensional. Man erhält Spektren der Form $R = f(T)$ für verschiedene Anfangsbedeckungsgrade Θ_0 (R ... Desorptionsrate, T ... Momenttemperatur während des Desorptionsprozesses) siehe **Abb. A 13**.

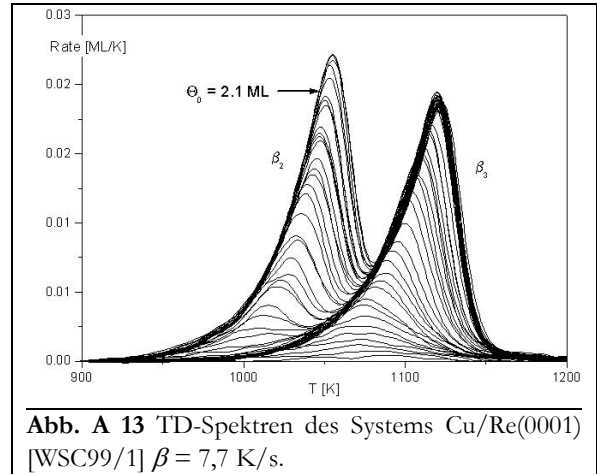


Abb. A 13 TD-Spektren des Systems Cu/Re(0001) [WSC99/1] $\beta = 7,7$ K/s.

Schon hieraus lassen sich einige Aussagen über das System gewinnen. Aus der Form der TD-Spektren läßt sich bereits die Desorptionsordnung abschätzen. Besitzen die Spektren eine gemeinsame Anstiegsflanke wie in **Abb. A 13**, so ist dies ein Hinweis für eine Desorptionsordnung von Null, die einen Vorgang beschreibt, der unabhängig von der Konzentration der beteiligten Teilchen ist. Liegen die Peakmaxima übereinander (bei gleicher Temperatur), kann man von einer Desorptionsordnung $n = 1$ ausgehen, wobei es sich um einen Vorgang handelt, der von der Konzentration einer beteiligten Teilchenart abhängt, vgl. auch [Wag97/d]. Daß die Spektrenform nicht immer so einfach deubar ist, zeigen NAGAI [Nag86/1], WANDEL [NMW88/1] und KREUZER [PaK95/1], denen es gelingt, durch Veränderung der lateralen Wechselwirkungsenergie der Adteilchen und deren Bindungsenergie ans Substrat jeweils andere Desorptionsordnungen „vorzutauschen“.

Aus der Lage der Peakmaxima läßt sich nach REDHEAD [Red62/1] ungefähr die Bindungsenergie der Adteilchen an die Oberfläche abschätzen. Dabei wird z. B. für Desorption nach erster Ordnung ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur des Peakmaximums und der Desorptionsenergie abgeleitet (was sicherlich nur eine sehr grobe Näherung darstellt und für ganz einfache Systeme praktikabel ist [NMW88/1]).

Neben der Temperatur ist der momentane Bedeckungsgrad Θ die zweite wichtige Kenngröße, die den Zustand des Systems beschreibt. Θ stellt sich im TD-Experiment entsprechend der Systemeigenschaften ein und wird zunächst bei der Messung nicht berücksichtigt. Glücklicherweise ist es bei der Auswertung der TDS jedoch möglich, Θ als relative Größe nachträglich zu berechnen. Dazu wird in Betracht gezogen, daß die gemessene Rate natürlich der differentiellen Änderung des Bedeckungsgrades entspricht.

$$R(T) = -\frac{d\Theta}{dT} = -\frac{R(t)}{\beta} \quad (\text{A67})$$

Durch die numerische Integration der Werte der Desorptionsrate von der Hochtemperaturseite bis zur jeweiligen Temperatur T_s , also entgegengesetzt der Desorptionsrichtung, können Wertepaare $(\Theta_s; T_s)$ gewonnen werden.

$$N_{ML} \cdot \int_{T_i}^{T_{max}} |\beta \cdot R_i| \cdot dT = \Theta_i(T_i) \quad (A68)$$

(N_{ML} ... Monolagen-Normierfaktor)

Man erhält so temperaturabhängige Bedeckungsgradkurven. Diese Kurven (s. **Abb. A 14**) charakterisieren nun das System vollständig. Sie befinden sich in der „Zustandsebene“ (Θ ; T) des Systems und stellen die Trajektorien durch diese Ebene für das jeweilige (Θ_θ -bestimmte) TD-Experiment dar. Aus ihnen kann man nach KREUZER [PaK95/1] insbesondere Aussagen über die Wechselwirkungen unterschiedlicher Adsorbatschichten treffen. Außerdem lassen sich in dieser Ebene Phasengrenzen und Phasenübergänge darstellen.

Die gemessene Desorptionsrate R ist von zwei Variablen, nämlich Bedeckungsgrad und Temperatur, abhängig.

$$R(\Theta, T) = \frac{\nu(\Theta, T)}{\beta} \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{Q_{des}(\Theta, T)}{RT}\right) \quad (A69)$$

Gleichung (A69) (ν ... Präexponentialfaktor, n ... Desorptionsordnung, R ... Gaskonstante, Q_{des} ... zugeführte Wärme) ist eine Verallgemeinerung der **Polanyi-Wigner-Gleichung** und beschreibt den TD-Vorgang vollständig, solange es sich um nur eine desorbierende Spezies auf identischen Adsorptionsplätzen handelt und nur ein Elementarschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Je nach beschriebenem System können die Größen in Gl. (A69) unterschiedliche Bedeutungen haben:

- Handelt es sich bei Adsorbat und Substrat um das gleiche Material, entspricht Q_{des} der Sublimationsenthalpie $-\Delta H_{sub}$ und ν dem Frequenzfaktor der Schwingung der Adteilchen gegen die Substratoberfläche. (Meistens wird hier der Wert von $\nu = k_b T / h = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ angenommen.)
- Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Desorption von dicken, mit dem Substrat isomorphen Adsorbatlagen. In diesem Fall sind ν und $Q_{des} = -\Delta H_{ads}$ unabhängig von Θ und T .
- Anders ist es bei der Desorption von z. B. Edelmetallatomen aus einer Monolage von Metalloberflächen. Hier ist sowohl der Präexponentialfaktor als auch die Desorptionswärme temperatur- und bedeckungsgradabhängig. Sogar die Desorptionsordnung kann von T und Θ abhängen.

Q_{des} wird oftmals durch die Desorptionsenergie $-E_{des}$ ausgedrückt, die dem System in Form von Wärme zugeführt wird. Diese Notation soll auch hier angewendet werden.

In Gleichung (A69) können sowohl entropische als auch enthalpische Effekte eingehen, deren gegenseitige Wechselwirkungen gerade die Abhängigkeiten von Θ und T hervorrufen können. Weiterhin kann es sich bei der Desorption um einen aktivierten oder nicht aktivierten, assoziativen oder dissoziativen Vorgang handeln. Auch das Auftreten eines Precursor-Zustandes kann in die Gleichung eingehen. Ferner stellt sich die Frage, ob sich das System während der Desorption

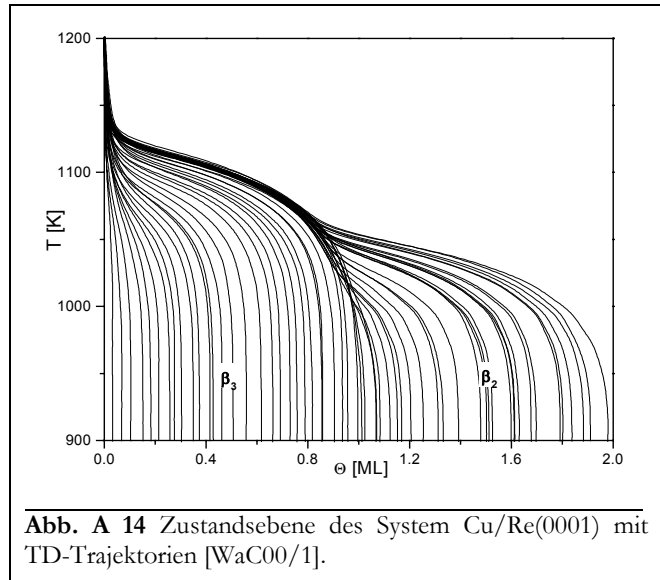


Abb. A 14 Zustandsebene des System Cu/Re(0001) mit TD-Trajektorien [WaC00/1].

im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, oder ob auf Grund der Anwendung sehr hoher Heizraten beispielsweise kinetische Hemmungen auftreten.

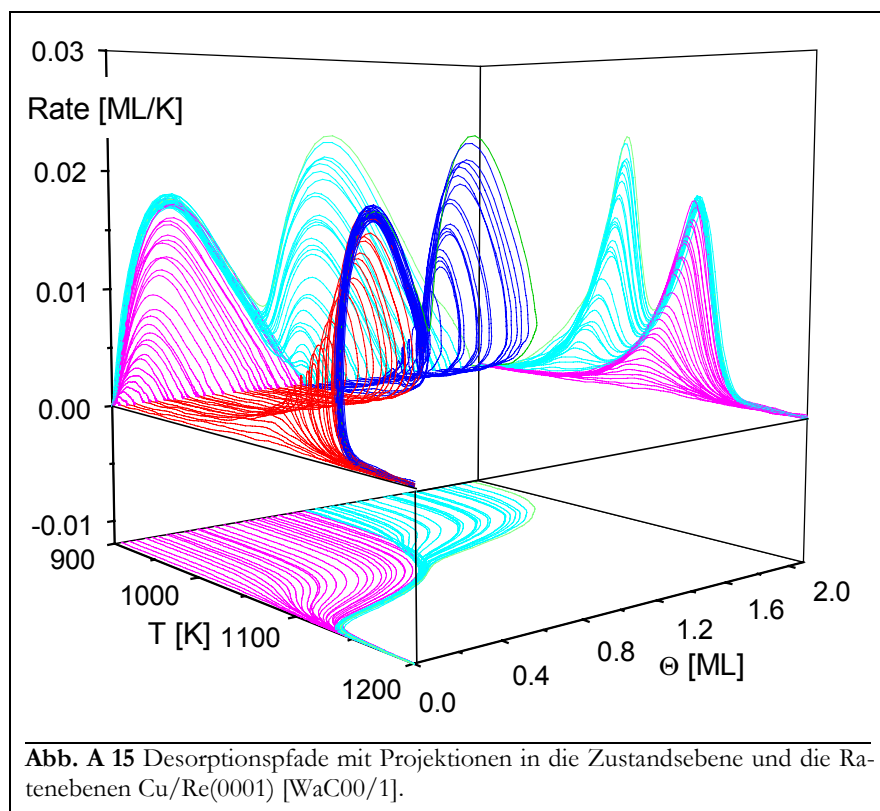
Durch $\Delta\Phi$ -Messungen am System Ag/Ru(0001) im Bereich von 400 K ... 900 K konnten WANDEL et al. keinen Unterschied bei Heizraten von 1 K/s und 10 K/s erkennen [NSW95/1]. Dies ist ein deutliches Zeichen dafür, daß sich das System bei nicht zu hohen Heizraten im thermischen Gleichgewicht befindet, welches sich gemäß Gl. (A69) einer Boltzmannverteilung der Zustände widerspiegelt. Letztendlich lassen sich also alle unterschiedlichen Thermodesorptionsprozesse auf Gleichung (A69) zurückführen.

4.3. Desorptionspfade

Eine Darstellung der Desorptionsrate als Funktion des Bedeckungsgrades und der Temperatur liefert unter den o. a. Voraussetzungen auf jeden Fall ein genaues und eindeutiges Abbild des Thermodesorptionsvorganges. Zu einer solchen Darstellung gelangt man zwanglos, wenn man bei der numerischen Prozedur der Integration der Desorptionsrate die Wertetripel $(\Theta_i; T_i; R_i)$ bildet. Einem jeden Ratenwert R_i ist somit die momentane Substrattemperatur T_i und -bedeckung Θ_i zugeordnet.

Die Desorptionsratenfunktion in Abhängigkeit der zwei Variablen Θ_i und T_i läßt sich dreidimensional darstellen. Dies ist in **Abb. A 15** für die TD-Spektren aus Abb. A 13 gezeigt. Hier sind die TD-Spektren zu verschiedenen Anfangsbedeckungen zu **TD-Trajektorien (bzw. -Pfad)** geworden, die den Verlauf der Thermodesorption über die **TD-Fläche** hinweg beschreiben. Die einzelnen TD-Maxima sind hier sehr schön separiert und können aus verschiedenen Raumrichtungen betrachtet werden. Die Projektionen der Pfade in die **Zustandsebene** (Θ, T) sowie in die **Desorptionsratenebenen** (Θ, R) , und (T, R) sind ebenfalls in **Abb. A 15** eingezeichnet.

Die Projektion in die Desorptionsratenebene (T, R) entspricht den ursprünglich gemessenen



TD-Spektren. Hieraus ist der Vorteil der 3D-Darstellung zu erkennen. Innerhalb der normalen TD-Spektren erhält man nur Aussagen über den Verlauf der Desorptionsrate mit der Temperatur, wobei man keinerlei Aussagen über den Bedeckungsgrad machen kann, außer, daß er sich verringert. Der funktionale Zusammenhang in den TD-Spektren läßt sich leichter erkennen, wenn die Desorptionsrate logarithmisch dargestellt wird [ScM92/1, HTS91/1], **Abb. A 16**.

$$\ln R = \ln \frac{\nu}{\beta} + n \ln \Theta + \frac{-E_{des}}{RT} \quad (A70)$$

Solange $n = 0$, E_{des} und ν konstant sind, verlaufen alle Trajektorien eines Zustandes in einer Geraden. Diese nullte Ordnung spiegelt den exponentiellen Verlauf der gemeinsamen Anstiegsflanke der TDS wider. Für diese Abschnitte liefern Steigung und der Achsenabschnitt unmittelbar die Arrheniusparameter Frequenzfaktor ν und Desorptionsenergie E_{des} (**Verfahren nach Polanyi** [Wag97/d, Chr91/b]).

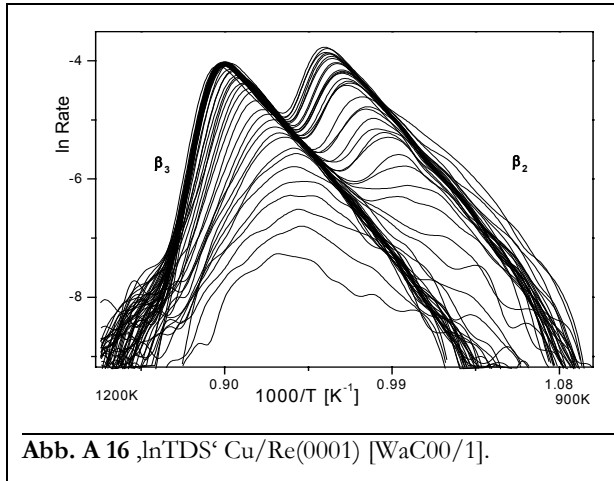


Abb. A 16 ,lnTDS' Cu/Re(0001) [WaC00/1].

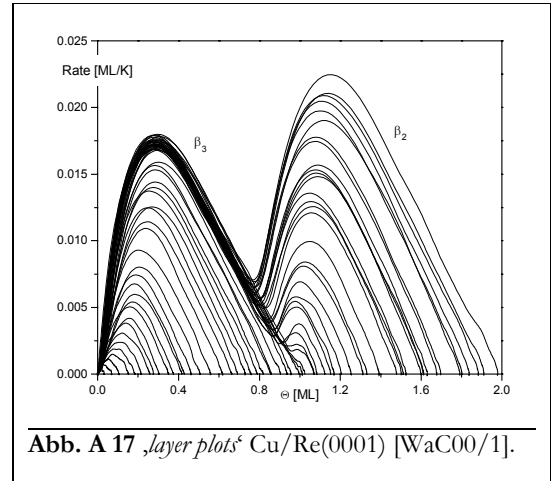


Abb. A 17 ,layer plots' Cu/Re(0001) [WaC00/1].

HABENSCHADEN und KÜPPERS [Wag97/d, HaK83/1] umgehen die Forderung nach der Konstanz der Parameter, indem sie nur den ersten kleinen Bereich der Desorption untersuchen, in welchem die Änderungen noch nicht ins Gewicht fallen.

Aus der Projektion der Desorptionsfunktion in die andere der beiden Desorptionsratenebenen (Θ, R) erhält man die von MENZEL et al. eingeführten *layer plots* [ScM92/1] (**Abb. A 17**). Die

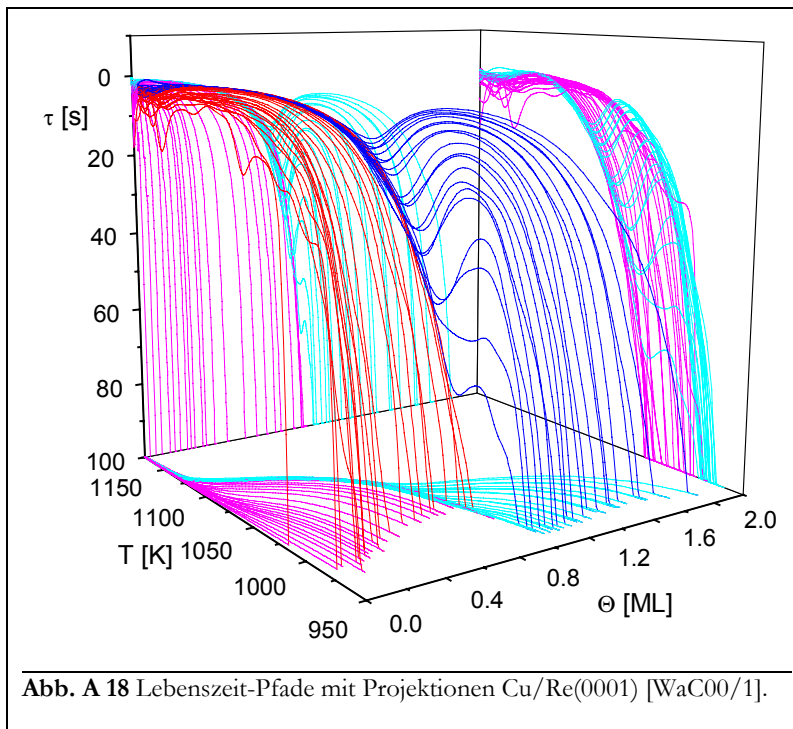


Abb. A 18 Lebenszeit-Pfade mit Projektionen Cu/Re(0001) [WaC00/1].

Desorption vollzieht sich in dieser Darstellung von rechts nach links. In einem weiten anfänglichen Bereich zeigen fast alle Spektren (bis auf die mit kleinen Lagenbedeckungen) einen konstanten Anstieg. Dies zeigt sich laut MENZEL gerade bei einer Desorption nach nullter Ordnung. Dieser konstante Anstieg ist zunächst nicht leicht zu verstehen, da ja in Gleichung (A69) mit $n = 0$ und konstanten Arrheniusparametern die Desorptionsrate unabhängig vom Bedeckungsgrad ist. Betrachtet man jedoch **Abb. A 15** aus dem „dreidimensionalen Blickwinkel“, so kann man den konstanten Anstieg der *layer plots* mit dem gemeinsamen

Temperaturverlauf in diesem Bereich erklären.

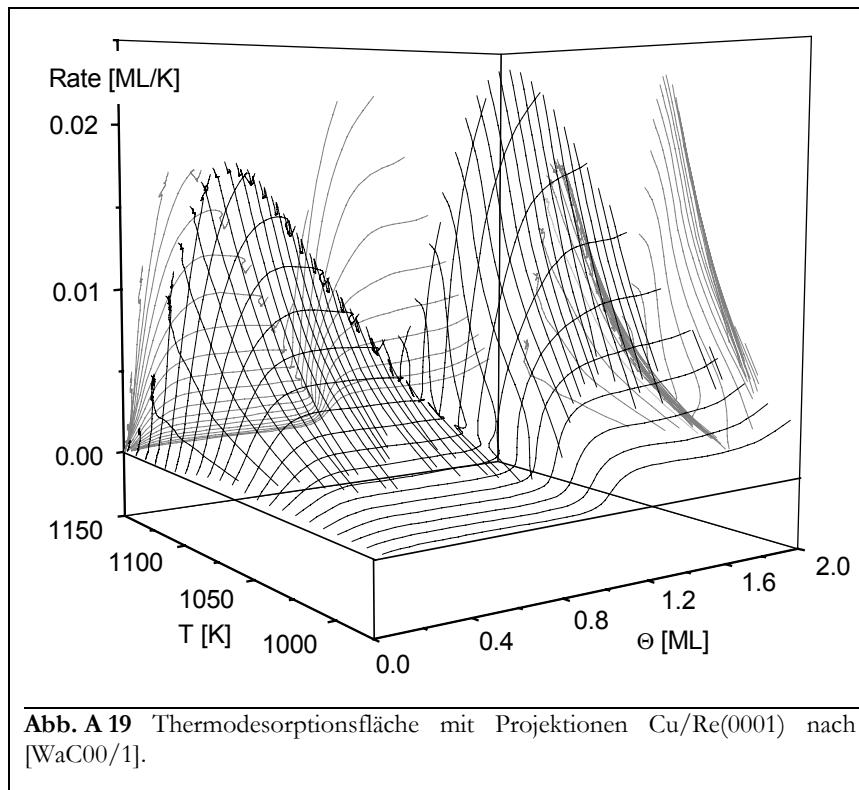
Außer der Desorptionsrate kann auch die zuvor erwähnte Lebenszeit von Adteilchen zur Charakterisierung des Desorptionssystems herangezogen werden [BPT74/1, BaT75/1]. Nach BAUER errechnet sich diese Lebenszeit als Quotient des Bedeckungsgrades und des Massenflusses, in diesem Fall also der Desorptionsrate:

$$\tau(\Theta, T) = \frac{\Theta_i}{R_i} \quad (\text{A71})$$

Nach dem gleichen Prinzip, welches bei der Darstellung der Desorptionsrate als Funktion von Θ und T angewendet wurde, ist es möglich, durch Berechnung der Wertetripel $(\Theta_i; T_i; \tau_i)$ die zu den Trajektorien aus Abb. A 14 gehörigen Lebenszeitpfade zu erhalten, vgl. **Abb. A 18**. Die Lebenszeit ist hier in negativer Richtung aufgetragen. D. h., tief liegende Bereiche sind günstigen (fest gebundenen) Zuständen zugeordnet. Natürlich hängt die absolute Größe der Lebenszeit eines Adteilchens auf der geheizten Oberfläche ganz entscheidend von der Heizrate ab.

4.4. Desorptionsisothermen/-isosteren

In Kap. 4.1 bis 4.3 wurden ausschließlich TD-Pfade betrachtet, die sich in guter Näherung mit Gleichung (A69) beschreiben ließen. Ein solcher Desorptionsspfad hängt bekanntlich von zwei Variablen ab, nämlich vom Bedeckungsgrad und von der Temperatur. Durch „Parametrisierung“ (s. u.) jeweils einer der beiden Variablen gelangt man zwanglos zu Gleichungen für die isostere und die isotherme Desorption. Die TD-Pfade aus Abb. A 15 wurden einer solchen Umwandlung unterzogen. Dieses geschah numerisch, indem alle Wertetripel nach dem Bedeckungsgrad bzw. nach der Temperatur geordnet wurden. Das Ergebnis ist die durch ein Gitternetz gegebene TD-Fläche, die in **Abb. A 19** dargestellt ist.



Innerhalb der insgesamt gekrümmten TD-Fläche sind Gebiete zu erkennen, die eine in Θ -Richtung exponentiell gekrümmte und in T -Richtung ebene Fläche darstellen. Beide Verläufe sind deutliche Hinweise auf eine Desorption nullter Ordnung in diesen Gebieten. Insbesondere dokumentiert sich diese Flächenform in der $(\Theta; R)$ -Projektion, die die Darstellung der isothermen Desorption mit der Rate R_{isb} ist (**Abb. A 20**). Hier ist der gerade Flächenabschnitt durch einen konstanten Verlauf der Isothermen gekennzeichnet.

$$R_{ith}(\Theta) = \frac{\nu(\Theta)}{\beta} \cdot \Theta^n \cdot \exp \frac{-E_{des}(\Theta)}{RT} \Big|_{T=const} \quad (A72)$$

Bei einer Desorptionsordnung von $n = 0$ und einem konstanten Funktionsverlauf in diesem Gebiet müssen natürlich auch die Arrheniusparameter ν und E_{des} konstant sein. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen auch andere Autoren [PFE78/1, PfM83/1, PaB87/1, NaH87/1, Pay88/1, Kre90/1, Kre90/2].

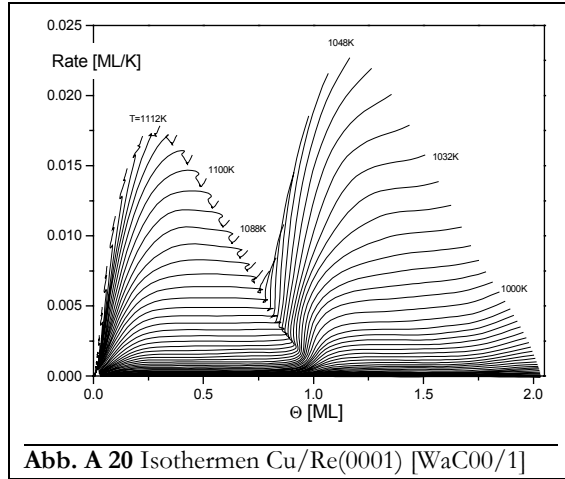


Abb. A 20 Isothermen Cu/Re(0001) [WaC00/1]

Bei der Formulierung einer isothermen Desorptionsrate (also einer Desorption bei konstanter Temperatur) erhebt sich die Frage, wie ein derartiges Experiment praktisch angestellt werden kann. Tatsächlich wurden solche Experimente durchgeführt. BAUER et al [PaB87/1, PaB87/2, PSB88/1] haben die direkt gemessenen isothermen Ratenwerte mit denen aus TD-Spektren erhaltenen verglichen und eine gute Übereinstimmung festgestellt. Dabei wurde die Probe bei einer konstanten Temperatur, bei der bereits Desorption stattfindet, gehalten und mit Adsorbatmaterial bedampft. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde der Teilchenstrom abgeschaltet und die Abnahme des Bedeckungsgrades bei dieser Temperatur verfolgt, die sich

in der Veränderung des Teilchenstroms manifestiert.

Eine interessante Möglichkeit, weitere Eigenschaften des Desorptionssystems zu bestimmen, ergibt sich, wenn man die Isothermen (Gl. (A72)) doppeltlogarithmisch darstellt. Diese Art der Auftragung wird gemeinhin als **order plot** bezeichnet.

$$\ln R_{ith} = \ln \frac{\nu(\Theta)}{\beta} + n \cdot \ln \Theta - \frac{E_{des}(\Theta)}{RT} \Big|_{T=const.} \quad (A73)$$

In Gl. (A73) ist sofort erkennbar, daß bei der Auftragung von $\ln R_{ith}$ über $\ln \Theta$ aus dem Anstieg der Kurven direkt die Desorptionsordnung n zu entnehmen ist.

In der Arbeit von WAGNER [WSC99/1] sind *order plots* des Systems Cu/Re(0001) bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. 6 ML dargestellt. Es sind dort hauptsächlich vier Abschnitte zu erkennen, die einer gemeinsamen Steigung zuzuordnen sind. Besonders klar sind die Verhältnisse bei den Isothermen geringerer Temperatur. Diese haben drei Abschnitte, in denen der Anstieg Null ist. Im letzten Teil ($\Theta < 0,15$ ML) ist der Anstieg etwa eins. Die anderen Isothermen zeigen das gleiche Verhalten, mit der Einschränkung, daß mit steigender Temperatur die Anzahl der Gebiete mit konstanter Steigung abnimmt. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß mit ansteigender Temperatur mehr und mehr Zustände desorbieren und zur Darstellung nicht mehr beitragen können.

Es ist also festzustellen, daß beim hier beispielhaft gewählten System Cu/Re(0001) für den Bereich mit $\Theta < 0,15$ ML eine Desorption erster Ordnung vorliegt. Ab $\Theta = 0,15$ ML wird die Desorptionsordnung Null und bleibt dies so lange, bis eine Bedeckung von $\Theta = 1$ ML erreicht ist. Diese Tatsache kann mit einem bereits in Kap. 3.3 erwähnten zweidimensionalen Phasenübergang erklärt werden [WSC99/1]. Die gleiche Erklärung gilt auch für den konstanten Verlauf innerhalb der zweiten Kupferlage. Es sollte erwähnt werden, daß NAGAI einen gleichartigen Verlauf der *order plots* für den Übergang von $n = 1$ zu $n = 0$ simulierter Spektren erhält [Nag86/1].

Der Verlauf für die dritte bis n-te Lage (Multilage) ist ebenfalls parallel zur Θ -Achse. Vom horizontalen Teil der Kurve für die zweite Lage ist er durch einen Sprung, äquivalent dem vom Übergang von der ersten zur zweiten Lage getrennt. Bei weiteren Lagenübergängen (3→4, 4→5, usw.) treten allerdings keine Sprünge mehr auf.

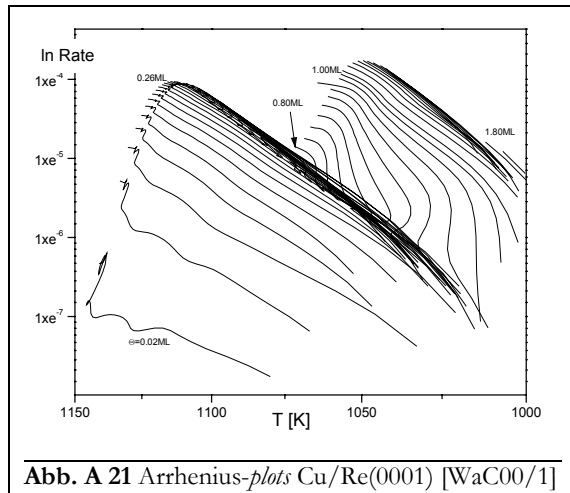
Aus dem Verlauf der *order plots* bei $n = 0$ ist ein Kompensationseffekt zwischen Präexponential- und Exponentialterm abzuleiten. Setzt man nämlich $\ln R_{th} = \text{const.}$ und $n = 0$ in Gleichung (A73) ein, erhält man:

$$\text{const.} = \ln v(\Theta) - E_{des}(\Theta) \quad (\text{A74})$$

Diese Desorption nach nullter Ordnung ist somit ein Zeichen für den Kompensationseffekt, also den gleichen Verlauf von $\ln v$ und E_{des} mit dem Bedeckungsgrad.

Eine weitere Projektionsmöglichkeit der TD-Funktion ist die in die Desorptionsratenebene (T, R). Dadurch erhält man die in **Abb. A 19** eingezeichneten Desorptionsisosteren (also Raten-Funktionen einer Desorption bei formal konstantem Bedeckungsgrad).

Auch bzw. gerade hier stellt sich die Frage nach einer experimentellen Realisierung. Die Desorptionsrate ist ja gerade als Änderung des Bedeckungsgrades definiert. Diese Auffassung müßte man für eine experimentelle Durchführung insoweit ändern, als daß die Desorptionsrate jetzt mit dem sich von der Probe weg bewegendem Partikelstrom identifiziert wird. Praktisch müßte dieser Partikelstrom detektiert werden und gleichzeitig durch einen entsprechenden entgegengerichteten Partikelstrom zum Konstanthalten des Bedeckungsgrades kompensiert werden. Dies könnte durch ein geregeltes Bedampfen geschehen. Dabei müßte wie beim eigentlichen TD-Experiment die Temperatur linear erhöht werden.



Auch die Darstellung der Isosteren hat eine weitere wichtige Anwendung. Stellt man nämlich die Bedeckungsgradachse logarithmisch und die Temperaturachse reziprok dar, erhält man die **Arrhenius-plots** von **Abb. A 21**, aus denen als Geradensteigung die Desorptionsenergie und aus dem Achsenabschnitt der Frequenzfaktor für die Desorption entnommen werden können [Kin75/1]. (Eine etwaige Temperaturabhängigkeit von E_{des} bzw. v wird dabei vernachlässigt.)

$$\ln R_{ist}(T) = \ln \frac{v(T)}{\beta} + n \cdot \ln \Theta + \frac{E_{des}(T)}{RT} \bigg|_{\Theta = \text{const.}} \quad (\text{A75})$$

BAUER et al. [BPT74/1, BPT75/1, KoB86/2] haben ein Verfahren zur Ermittlung der Desorptionsenergie und des dazugehörigen Frequenzfaktors entwickelt, bei dem sie sich des Arrheniusansatzes (A69) bedienen. Allerdings benutzen sie nicht Desorptionsratenisosteren sondern Lebenszeitisosteren. Diese werden auf graphischem Wege aus Lebenszeitspektren (vgl. **Abb. A 22**) gewonnen.

$$\ln \tau(T) = -\ln \frac{v(T)}{\beta} + (1-n)\Theta - \frac{E_{des}(T)}{RT} \bigg|_{\Theta = \text{const.}} \quad (\text{A76})$$

Ein numerisches Verfahren nach SCHLATTERBECK [Sch98/d], das sich an die Bauersche Methode anlehnt, wird in [WSC99/1] verwendet, um die Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie mit hoher Genauigkeit zu ermitteln. Die Ergebnisse dieses Verfahrens unterscheiden sich nicht von denen, die nach KING [Kin75/1] durch Nutzung der Desorptionsrate anstelle der Lebenszeit erhalten werden.

Wenn dem eigentlichen Desorptionsprozeß komplizierte physikalische Vorgänge überlagert sind, weisen die Arrhenius-*plots* gekrümmte Abschnitte oder auch Knicke auf.

Dies kann mehrere Ursachen haben [BPT75/1, Wag97/d], wie z. B.

- das Auftreten von Phasenübergängen in den obersten Adsorbat- und bzw. oder Substratschichten,
- das Verlassen des Quasigleichgewichtszustandes während der Desorption bei zu hohen Heizraten,
- das Vorhandensein von mehr als einem Adsorptionsplatz (z. B. Kinken und Stufen, aber auch Multilagen),
- das Auftreten von Gitterfehlanpassungen.

Besonders im Submonolagenbereich erhält man z.T. die beste Übereinstimmung durch das Zuordnen von zwei Arrheniusgeraden, eine im Bereich sehr kleiner Bedeckungen für den Zustand des 2D-Gases und eine für die 2D-Gas-Kondensat-Koexistenzregion bei höheren Bedeckungen [BaP87/1].

Als weitere Auswertungsmethoden zur Ermittlung der Desorptionsenergie aus TD-Spektren, kommen folgende in Betracht (Einzelheiten können der angegebenen Literatur entnommen werden.):

- abschätzende Verfahren: nach REDHEAD, s. o., [Kno85/1, Tom96/1]
- differentielle Verfahren: nach POLANYI/HABENSCHADEN und KÜPPERS, s. o., Heizratenvariation [Wag97/d]
- integrale Verfahren: nach CHAN, ARIS und WEINBERG (CAW) [CAW78/1, ChW78/1], [TrL88/1]
- Monte-Carlo-Simulationen (MC) [LoB88/1, Jan95/1]

4.5. Desorption mit vorgelagertem Gleichgewicht

Die meisten Auswertungsmethoden für TDS gründen sich auf die Polanyi-Wigner-Gleichung und extrahieren die „Desorptionsenergie“ und den „Frequenzfaktor der Desorption“ z. T. als konstante Funktionen oder als Funktionen des Bedeckungsgrades aus einzelnen TD-Spektren oder TD-Spektrenserien. Dies mag für sehr einfache Systeme möglich und richtig sein. Treten jedoch im durch die TDS spektroskopierten Bereich (T , Θ) andere Prozesse auf, deren Raten nicht durch die Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben werden, müssen weitergehende Analysen vorgenommen werden. So kann der Desorptionsprozeß z. B. durch ein vorgelagertes 2D-Phasengleichgewicht beeinflusst sein.

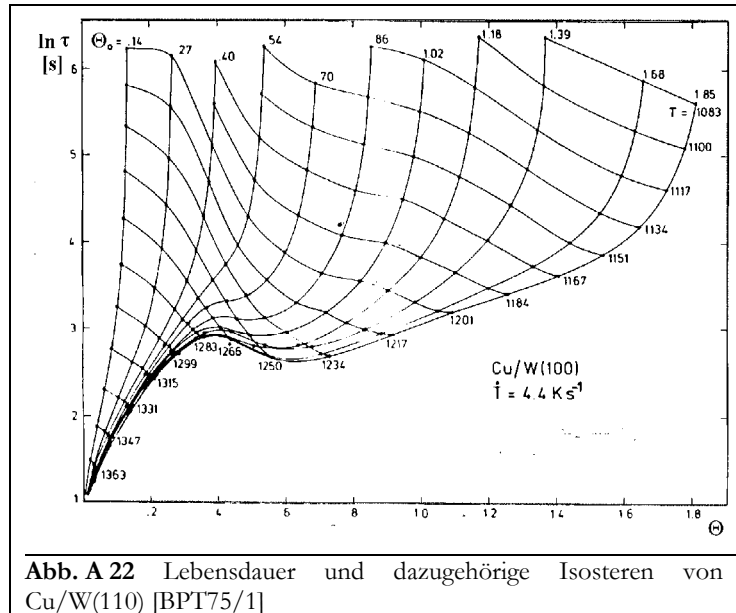


Abb. A 22 Lebensdauer und dazugehörige Isosteren von Cu/W(110) [BPT75/1]

NAGAI [Nag85/1, Nag85/2, Nag86/1] stellt einen direkten Bezug zwischen der Form von TD-Spektren und einem solchen 2D-Phasenübergang (2D-Inseln – 2D-Gas) her. Er formuliert unter Bezug auf die Bragg-Williams-Näherung (vgl. Kap. 3.3) für die Desorptionsrate ähnliche Ausdrücke wie sie in den Gl. (A61) und (A62) angegeben werden. NAGAI konstatiert, daß an den

Punkten, in denen das System die Phasengrenze $2 \rightarrow 1$ überschreitet, die TD-Spektren „aus der gemeinsamen Anstiegsflanke laufen“, s. **Abb. A 23**.

Eingezeichnet ins Phasendiagramm sind die Desorptionspfade der Thermodesorptionsspektren. Die Pfeile markieren den Übergang von der Desorption nullter zur ersten Ordnung. Im Desorptionsspektrum sind gerade das die Punkte, an denen der gemeinsame Anstieg endet und die Spektren auseinanderlaufen.

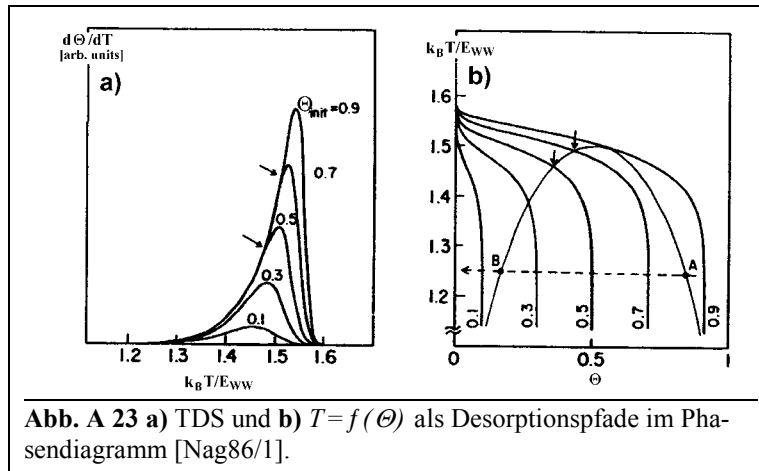


Abb. A 23 a) TDS und b) $T = f(\Theta)$ als Desorptionspfade im Phasendiagramm [Nag86/1].

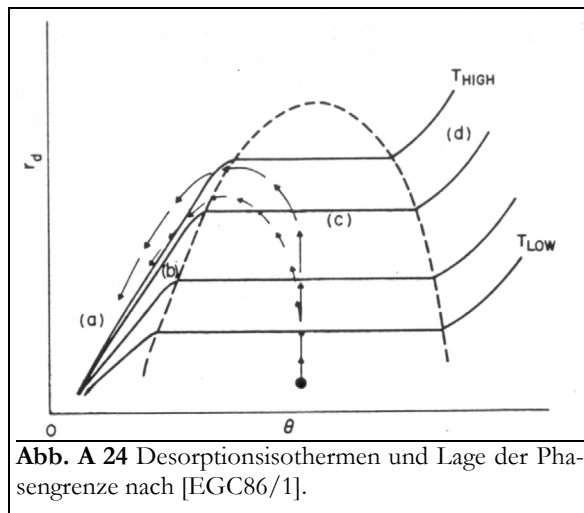


Abb. A 24 Desorptionsisothermen und Lage der Phasengrenze nach [EGC86/1].

Knicken in den Arrhenius-plots [KoB86/1, PaB87/2]. Diese Knicke trennen lineare Bereiche für die beiden Gebiete des Phasendiagramms.

Die Berücksichtigung der Bragg-Williams-Näherung (vgl. Kap. 3.5) ermöglicht die Einbeziehung des Phasenüberganges $2 \rightarrow 1$ auf verschiedene TD-Auswertungsmethoden und so eine Bestimmung der Systemeigenschaften [Kreuzer]. Andere in der Literatur verwendete Näherungen zur Berücksichtigung von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen sind die quasichemische Näherung (*quasi chemical approximation*, QCA) [Hil62/b, Cla70/b, Cav79/1] oder die *statistical rate theory* (SRT) [ElW97/1]. Ein kurzer Überblick über derartige Desorptionstheorien wird auch in [SKS88/1] gegeben.

KREUZER et al. betrachten unter Nutzung eines speziellen Mehrlagen-Gittergasmodells und mit Hilfe verschiedener Näherungen, wie BWA, QCA u. a., diverse Adsorptions- und Desorptionskinetiken, die sie mittels Transfermatrixmethoden berechnen [PaK95/1]. So können sie sowohl Desorptionsrate als auch Desorptionsenergie und andere Meßgrößen simulieren und erhalten viele systembestimmenden physikalischen Größen, wie E_{WW} , V_{∞} , vgl. Gl. (A61), (A62), und die zweidimensionale Verdampfungsenthalpie ΔH_{2D} . Sie können dabei sowohl attraktive als auch repulsive laterale Wechselwirkungsenergien berücksichtigen und so gute Übereinstimmungen mit vielen Systemen herstellen [PMK96/1, PKP96/1, PLM02/1, PZK92/1].

5. Weitere Untersuchungsmethoden

In der Oberflächenanalytik werden heutzutage viele verschiedene Analysenmethoden verwendet, und besonders im Ultrahochvakuum (UHV) kommen Methoden zum Einsatz, die die strukturelle, elektronische und stoffliche Zusammensetzung der zu untersuchenden Systeme erfassen. Daneben können auch zeitabhängige Effekte untersucht werden. Physikalische Prinzipien vieler dieser Methoden sind die Wechselwirkungen von Photonen, Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, thermischer Energie sowie elektrischen und magnetischen Feldern mit der Probe. Neben spektroskopischen kommen auch abbildende Methoden zum Einsatz, die sich gegenseitig ergänzen. Einzelheiten über die verschiedenen und z. T. in dieser Arbeit angewandten Methoden können in mehreren Veröffentlichungen nachgelesen werden. Auf diese soll hier verwiesen werden, wenn Details interessieren [Chr91/b, ErK85/b, BHK79/b].

In der vorliegenden Arbeit kam als abbildende Methode die Beugung langsamer Elektronen zum Einsatz, mit der die morphologischen Besonderheiten der verschiedenen Adsorbatsysteme untersucht wurden. Auch die Augerelektronen- und Photoelektronenspektroskopie sowie die Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit dienten diesem Zweck. Zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Eigenschaften und Vorgänge wurden vor allem Thermodesorptionsmessungen durchgeführt, s. Kap. 4.

5.1. Beugung langsamer Elektronen

Die Beugung langsamer (niederenergetischer) Elektronen (*low energy electron diffraction*, **LEED**) dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von periodischen Anordnungen der Atome an der Oberfläche.

5.1.1. Physikalische Grundlagen

Elektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV bis 500 eV haben nach der de Broglie-Beziehung

$$\lambda_{el} = \frac{h}{m_{el} |\vec{v}_{el}|} \quad (\text{A77})$$

(mit h ... Plancksches Wirkungsquantum, m_{el} ... Elektronenmasse und $|\vec{v}_{el}|$... Geschwindigkeit des Elektrons) Wellenlängen in der Größenordnung von Atomabständen und können so auf Grund ihrer Welleneigenschaften an periodischen Oberflächen gebeugt werden. Bei der Beugung an einem entsprechenden Oberflächengitter kommt es in bestimmten Richtungen zur Ausbildung konstruktiver Interferenzen der an den Atomen gleichzeitig gestreuten Elektronenwellen, die auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden können. Die Eindringtiefen der Elektronen in den Festkörper sind in dem benutzten Energiebereich so gering (bis 4 Å), daß fast ausschließlich die obersten Atomlagen abgebildet werden.

Unter diesen Voraussetzungen entsprechen die Beugungsreflexe auf Grund des Impulserhalts zwischen einfallendem und gestreutem Strahl $\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}_g\|$ in den Schnittpunkten einer Kugelfläche (**Ewald-Kugel**), s. **Abb. A 25**, mit einer Schar von parallelen Senkrechten auf der Oberfläche, entsprechend den Interferenzbedingungen, die durch die Laue-Gleichungen für das 2D-Gitter festgelegt werden:

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h \quad (\text{A78})$$

$$\vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k \quad (\text{A79})$$

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_g - \vec{k}_0 \quad (\text{A80})$$

($\vec{a}_1, \vec{a}_2 \dots$ reale Gittervektoren, $\Delta \vec{k}$... Streuvektor, $h, k \dots$ Miller-Indizes) für den realen und

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2; \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ für } i = j \\ 0 \text{ für } i \neq j \end{cases} \quad (\text{A81})$$

$$\vec{a}_i^* \perp \vec{a}_j \quad i \neq j = 1, 2 \quad (\text{A82})$$

$$\vec{a}_i^* = \frac{2\pi}{\vec{a}_j \sin \gamma} \quad i = 1, 2; \gamma^* = 180^\circ - \gamma \quad (\text{A83})$$

($\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* \dots$ reziproke Gittervektoren) für den reziproken Raum. Das reziproke (und abgebildete) Gitter wird somit durch den folgenden Vektor gebildet.

$$(\Delta \vec{k})_{||} = \vec{g}_{hk} = h \vec{a}_1^* \cdot k \vec{a}_2^* \quad (\text{A84})$$

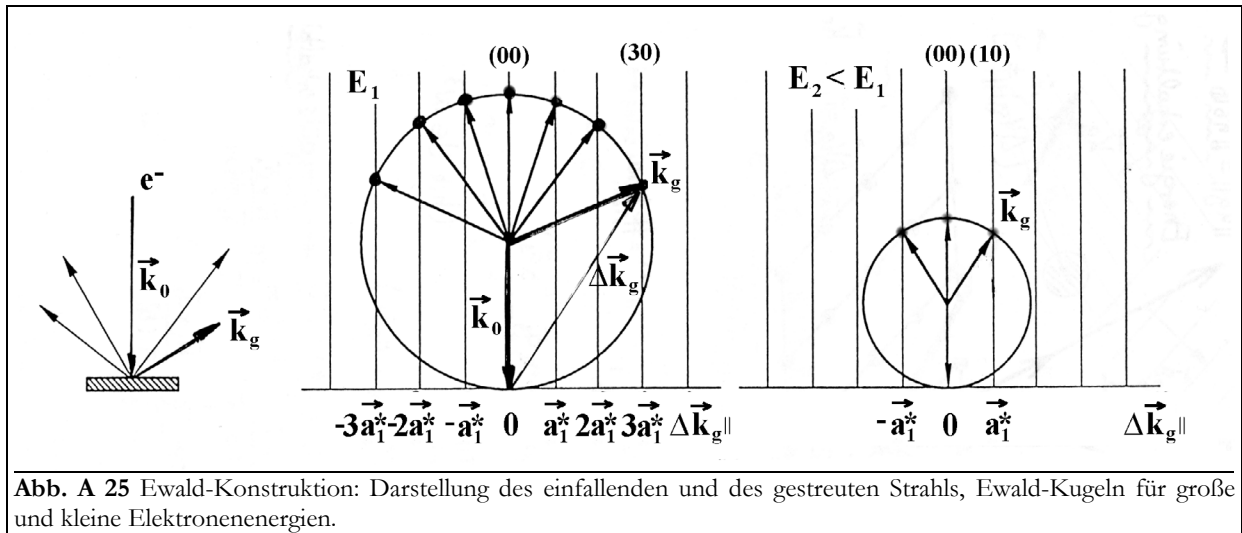


Abb. A 25 Ewald-Konstruktion: Darstellung des einfallenden und des gestreuten Strahls, Ewald-Kugeln für große und kleine Elektronenenergien.

Strukturen im reziproken Raum erscheinen daher um soviel größer, als sie im realen Raum kleiner sind (bzw. umgekehrt) und sich die Winkel nach (A83) verändern.

5.1.2. Entstehung von Überstrukturen

Ändert sich die Periodizität der Oberfläche (etwa durch Adsorption oder Rekonstruktion), ist dies im LEED-Bild erkennbar. Wenn bei der Adsorption dünner Schichten geordnete Strukturen auf der Oberfläche entstehen, unterscheidet sich die so gebildete Einheitszelle von der des Substrates, und man sieht dann im LEED-Bild Überstrukturen. Diese Überstruktureffekte können nach der Nomenklatur von WOOD [Woo64/1] bezeichnet werden. Dabei wird das Verhältnis der Basisvektoren der Überstruktur $\vec{b}_1$ und $\vec{b}_2$ zu denen des Grundgitters $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ angegeben und, falls nötig, der Drehwinkel γ zwischen den beiden Elementarzellen:

$$\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \cdot R\gamma \quad (\text{A85})$$

Wenn es sich bei der Überstruktur um eine primitive Einheitsmasche handelt, kann dies durch ein vorangestelltes „p“ (*primitive*) gekennzeichnet werden. Sollte zusätzlich noch der Schnittpunkt der Diagonalen der Elementarzelle besetzt sein, ist dies durch ein vorangestelltes „c“ (*centered*) zu

kennzeichnen. Können Überstrukturen so nicht beschrieben werden, muß man sich durch Angabe der „Transformationsmatrix“ bedienen.

Ein oft vorkommender Strukturtyp lautet $(m \times n)$, was bedeutet, daß die Elementarzelle der Überstruktur in der Richtung $\vec{a}_1$ die m -fache und in $\vec{a}_2$ die n -fache Ausdehnung der Elementarzelle der Substratstruktur besitzt. $(m \times n)$ -Strukturen sind nicht mit Domänenstrukturen zu verwechseln. Übersteigt deren Ausdehnung die Kohärenzzone (die maximale Entfernung zwischen zwei Streuzentren, bei der die zugehörigen Streuwellen noch interferenzfähig sind), aber nicht den Strahldurchmesser des Elektronenstrahls, überlagern sich die Domänenreflexe unabhängig. Die Fläche des Elektronenstrahls beträgt dann etwa $10^4 \text{ \AA}^2$ (bei ca. 100 eV Elektronenenergie). Scharfe LEED-Reflexe werden also durch Strukturen gebildet, die mindestens diese Ausdehnung haben. (LEED reagiert also kaum auf makroskopische Oberflächenstörungen.) Werden die Periodizitätsbereiche kleiner als die Kohärenzzone, tritt Reflexverbreiterung auf, die ein- oder auch zweidimensional sein kann. Dies kann bis zu einem Verschwinden der Reflexe zugunsten einer Aufhellung des Hintergrundes führen.

Unter Ausnutzung der kinematischen Näherung setzt sich die Intensität des austretenden LEED-Strahls aus einem Teil zusammen, der von der lokalen Symmetrie des Gitters abhängt und aus einem Teil, der durch die Fernordnung des Gitters bestimmt wird.

$$I(\vec{k}_g, \vec{k}_0) = \left| \sum_{j=1}^N f_j(\vec{k}_g, \vec{k}_0) \cdot e^{i \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \cdot \prod_{j=1}^2 \frac{\sin^2(N \cdot \Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_j)/2}{\sin^2(\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_j)/2} \quad (\text{A86})$$

mit N ... Anzahl der Atome, f_j ... Streuquerschnitt, $\vec{r}_j$... Gitterpunkt. Aus dem ersten Term (der Strukturamplitude) geht hervor, daß Art und Position der beugenden Teilchen in der Basis in die Intensitätsgleichung mit eingeht. Wenn verschiedene Streuer an der Oberfläche etwa gleiche Streuquerschnitte besitzen (ähnliche Atomformfaktoren f_j), kann es zu einer fehlerhaften Deutung der LEED-Bilder kommen, indem einer bestimmten Atomsorte ein falscher Platz in der Basis zugeordnet wird. Dies kann insbesondere bei der Untersuchung von Oberflächenlegierungen problematisch sein.

5.1.3. (I,V)-Kurven

Durch eine Veränderung der Energie des Primärstrahls ist es möglich, mehr Information aus dem LEED-Experiment zu erhalten. Das Beugungsbild ändert sich bei dieser Variation in E zwar nicht in seiner Geometrie (Term 2 in Gl. (A86)), sondern nur in seiner Größe, vgl. **Abb. A 25**). Wird die Intensität der Reflexe als eine Funktion der Energie V des Primärstrahls aufgenommen, erhält man aber ein sogenanntes $I(V)$ - oder einfach auch (I,V)-Spektrum. Diese Spektren sind in der Regel relativ schwer zu deuten; ihre Auswertung erfordert die Annahme von Gittergeometrien und die Durchführung von Elektronenstreurechnungen. Allerdings ist es nach CHRISTMANN [Chr77/1] möglich, durch Anwendung der kinematischen Näherung den Atomabstand der obersten Atomlagen zu bestimmen, indem man die energetischen Positionen der primären Bragg-Maxima mißt.

$$V = \frac{h^2 l^2}{8m e_0 \cos^2 \phi a_{\perp}^2} - V_{in} \quad (\text{A87})$$

mit V ... Energie des Elektronenstrahls; l ... Beugungsordnung; m , e_0 , ... Masse und Ladung des Elektrons; ϕ ... Winkel zwischen Elektronenstrahl und der Oberflächennormale; $a_{\perp}$... Lagenabstand; V_{in} ... Inneres Potential. Trägt man V über l^2 auf, erhält man zumeist eine Gerade, aus deren Parametern sich $a_{\perp}$ und V_{in} ergibt.

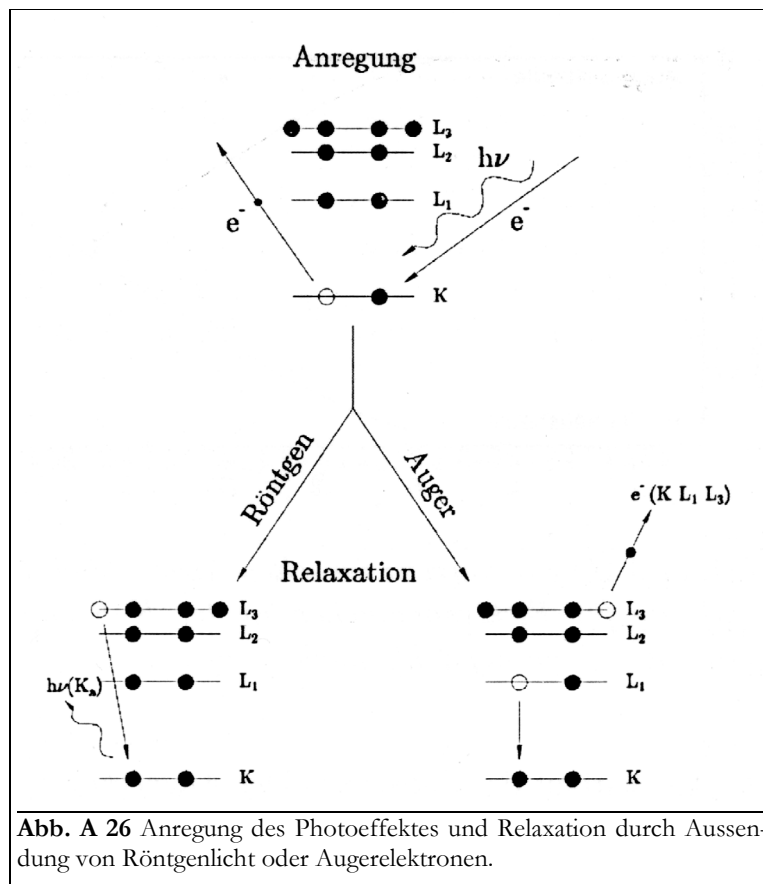
5.2. Photo- und Augerelektronenspektroskopie

Sowohl die Photo- als auch die Augerelektronenspektroskopie (**AES**) sind heute Standardmethoden zur Untersuchung von Oberflächenzusammensetzungen. Der Augereffekt wurde in den 20er Jahren von PIERRE AUGER bei Studien des Photoeffektes entdeckt und nach ihm benannt. Der Photoeffekt wurde durch SIEGBAHN in den 40er Jahren als Grundlage der *ESCA* (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) genutzt, die auf Grund der Anregung durch Röntgenlicht auch **XPS** (*x-ray absorption spectroscopy*) genannt wird. Beide Spektroskopiearten wurden stark weiterentwickelt und sind in der Literatur genau beschrieben [Chr91/b, ErK85/b, BHK79/b, TJW96/1, GDE85/b].

XPS und AES wurden hier verwandt, um die Dünnschichtmorphologien zu untersuchen, insbesondere als Funktion von Temperatur und Bedeckungsgrad. Mittels AES wurde die Probenreinheit überprüft.

5.2.1. Der Anregungsprozeß

Durch das Bestrahlen einer Probe mit genügend energiereicher elektromagnetischer Strahlung (**Photoeffekt**) oder schnellen Elektronen (ca. 2 keV) werden aus den Atomhüllen Elektronen herausgeschlagen. Wird dabei mit UV-Licht gearbeitet, können Valenzelektronen spektroskopiert werden (UPS), bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht (bis 1,5 keV) auch die stärker gebundenen, Rumpfelektronen (XPS), etwa aus einem Niveau „W“. In jedem Fall entsteht ein positiv geladenes Primärion.



Die Energie dieser Primärelektronen, in Abhängigkeit von der Bindungsenergie der Elektronen, bezogen auf das Fermi-Niveau beträgt

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi \quad E_B \equiv E_W \quad (A88)$$

Durch Subtraktion der kinetischen Energie der emittierten Elektronen E_{kin} und der Austrittsarbeit $e\Phi$ (ein Mischterm, in den sowohl Eigenschaften der Probe als auch des Analysators eingehen) von der Energie der Anregungsstrahlung $h\nu$ erhält man die Bindungsenergie E_B der emittierten Elektronen, bezogen auf das Fermi-Niveau. Die Auftragung der Intensität (Zählrate) der gemessenen Elektronen gegen die Bindungsenergie liefert das XP-Spektrum, vgl. **Abb. A 30**.

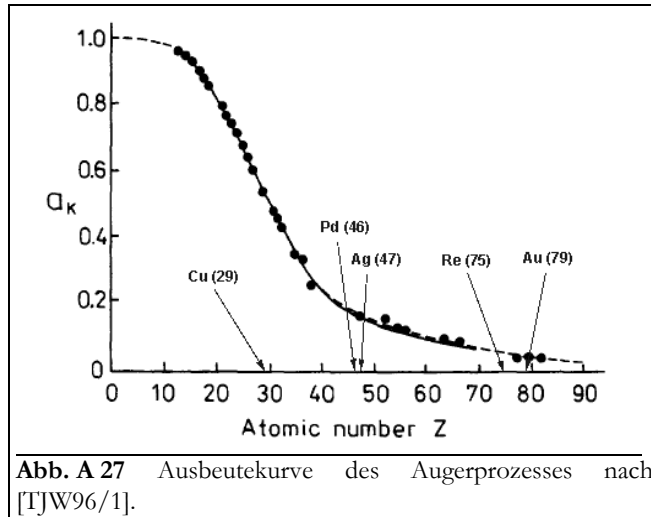


Abb. A 27 Ausbeutekurve des Augerprozesses nach [IJW96/1].

Das bei diesem Anregungsprozeß verbleibende Rumpfloch (**Abb. A 26**) wird nun durch ein Elektron aus einem höheren Niveau „X“ gefüllt. Die Energie, die dabei frei wird, kann in Form von Strahlung abgegeben werden (**Röntgeneffekt**), oder sie wird strahlungsfrei auf ein weiteres Elektron im Niveau „Y“ übertragen. Dieses „Auger-Elektron“ wird mit einer bestimmten kinetischen Energie emittiert, und es bleibt ein zweifach positiv geladenes Ion zurück (**Augereffekt**). Die Wahrscheinlichkeit der Relaxation durch den Augereffekt wird mit steigender Kernladungszahl zugunsten des Röntgeneffektes immer kleiner, vgl. **Abb. A 27**. Deshalb können leichte

Atome in AE-Spektren besonders empfindlich nachgewiesen werden. Die kinetische Energie der gemessenen Elektronen ist unabhängig von der Energie der Anregungsstrahlung und für jedes Element charakteristisch.

$$E_{kin} = E_W - E_X - E_Y - e\Phi \equiv E_{WXY} \quad (A89)$$

5.2.2. Physikalische Besonderheiten

5.2.2.1. Chemische Verschiebung

Genau betrachtet, entspricht die aus den XP-Spektren berechnete Bindungsenergie der Elektronen (im Gegensatz zur AES) nicht immer der für das isolierte Atom. Grund dafür ist nach einer einfachen Vorstellung die Wechselwirkung der als kugelförmig angenommenen Ladung des betreffenden Atoms mit der der Umgebung. Danach kommt es durch Zunahme der Elektronendichte am betrachteten Atom zu einer Verringerung der Bindungsenergie des Rumpfelektrons durch Coulomb-Repulsion. Die dabei auftretende Energiedifferenz wird chemische Verschiebung genannt und liegt in Bereichen von einigen meV bis zu wenigen eV.

5.2.2.2. Festkörper-AES

Werden Festkörper, in denen Valenzbänder („ V_1 , V_2 “) ausgebildet sind, mittels AES spektroskopiert, kann das Augerelektron auch aus einem solchen Band stammen. In diesem Fall muß die Bandstruktur des

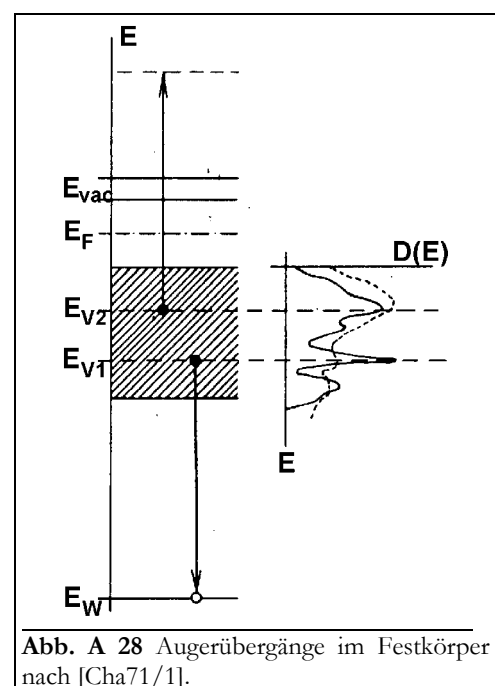


Abb. A 28 Augerübergänge im Festkörper nach [Cha71/1].

Festkörpers berücksichtigt werden, die eine charakteristische Elektronenverteilung besitzen kann, vgl. **Abb. A 28**. Weiterhin sind die Augerlinien des Festkörpers zumeist breiter und haben Ausläufer zu geringeren Energien [GDE85/b]. Die Energiebilanz für den Augerprozeß lautet nun:

$$E_{kin} = E_W - E_{V1} - E_{V2} - e\Phi \equiv E_{WVV} \quad (\text{A90})$$

5.2.2.3. Informationstiefe

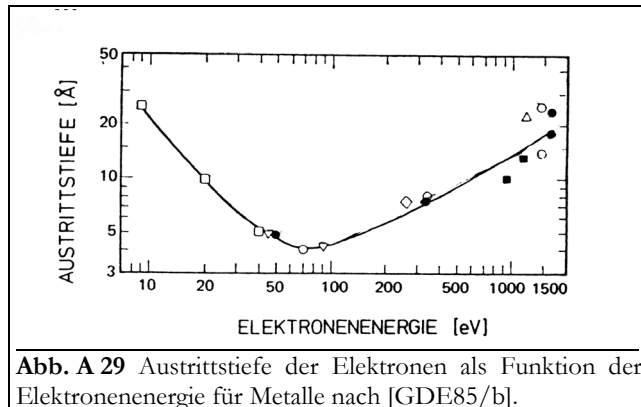


Abb. A 29 Austrittstiefe der Elektronen als Funktion der Elektronenenergie für Metalle nach [GDE85/b].

Da zum eigentlichen Auger-Signal nur die Elektronen beitragen, die keine Energie durch Stoß mit den Festkörperatomen verloren haben, ist für die Informationstiefe der AES die mittlere freie Weglänge (*inelastic mean free path*, **IMFP**) entscheidend. Die Informationstiefe der AES hängt stark von der Elektronenenergie ab und liegt für Metalle etwa zwischen 5 Å und 20 Å, mit dem Minimum bei etwa 75 eV, vgl. **Abb. A 29** [GDE85/b]. Auf Grund dessen eignet sich die AES besonders gut zur Untersuchung von Oberflächen (-zusammensetzungen). Verunreinigungen lassen sich bis zu Konzentrationen < 1% nachweisen. Aber auch über die Morphologie und Zusammensetzung epitaktischer Filme liefert die AES wertvolle Aussagen.

Da XP-Elektronen gewöhnlich eine höhere Energie besitzen, ist die Informationstiefe entsprechend **Abb. A 29** höher. Man spektroskopiert infolgedessen in der Regel dickere Schichten.

5.2.2.4. Struktur der Spektren

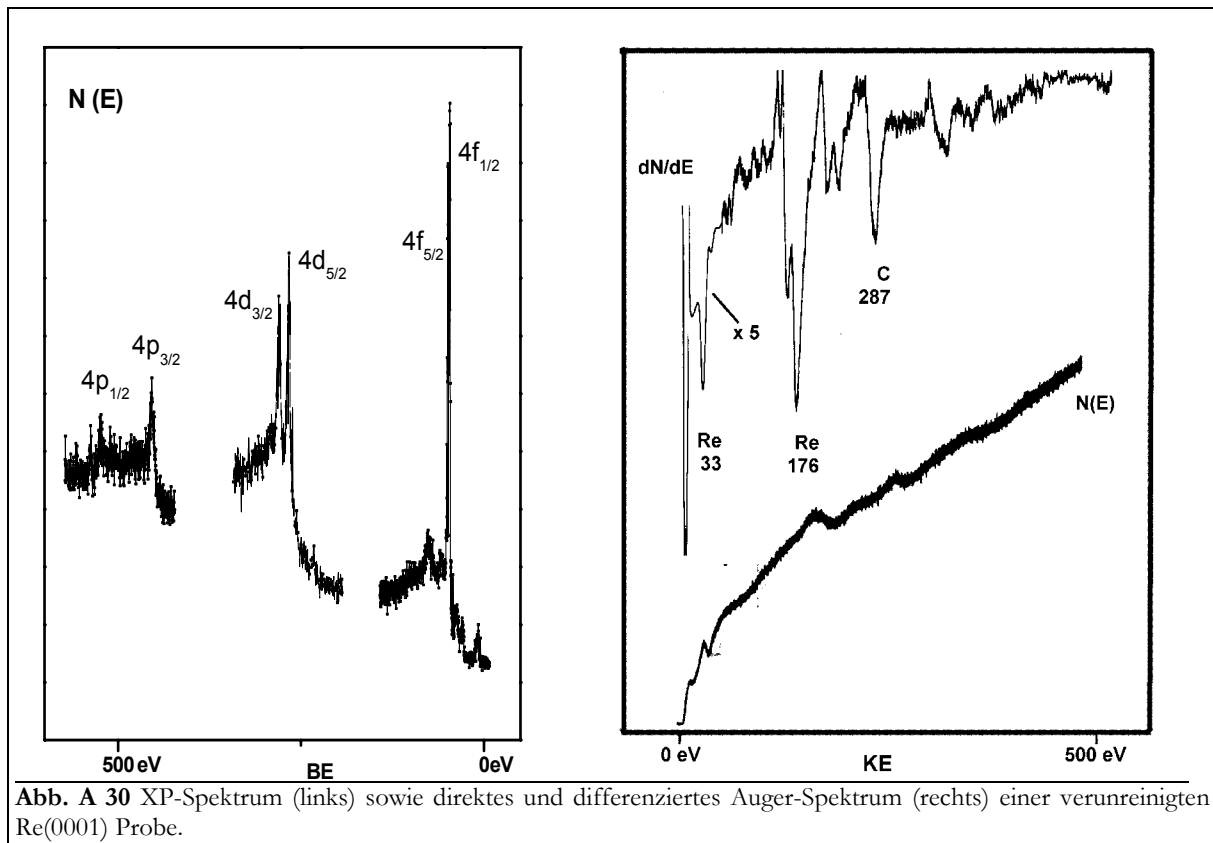


Abb. A 30 XP-Spektrum (links) sowie direktes und differenziertes Auger-Spektrum (rechts) einer verunreinigten Re(0001) Probe.

Die Form der erhaltenen **XP-Spektren** wird schon aus den Abbildungen in Kap. 5.2.1 deutlich. In Abhängigkeit von der Bindungsstärke erhält man teilweise aufgespaltete Peaks der Elektronen der verschiedenen Bindungsniveaus, skaliert auf den Wert der eingestrahnten Energie. Oftmals wird dieser Wert auch schon apparativ abgezogen, so daß man direkt eine Abbildung der Form $N = f(BE)$ erhält (BE ... Bindungsenergie).

Der Untergrund steigt von Peak zu Peak mit der Bindungsenergie stufenweise an, was auf Mehrfachstreuungen von Photoelektronen höher liegender Niveaus zurückzuführen ist.

Da die kinetische Energie der **Augerelektronen** unabhängig von der Art und Energie der anregenden Strahlung ist, kann diese direkt als bestimmende Größe gemessen werden und man erhält Spektren der Form $N = f(KE)$ (KE ... kinetische Energie). Auf dem Untergrund mehrfach unelastisch gestreuter Elektronen findet man die Beiträge der Augerelektronen mit relativ geringer Intensität. Ein solches Spektrum wird auch „**direktes Spektrum**“ genannt, s. **Abb. A 30**.

Um die Aussagekraft eines solchen Spektrums zu erhöhen, wird dieses rechnerisch oder elektronisch (nach vorangegangener Amplitudenmodulation und -demodulation mittels *lock-in*-Technik) nach der Energie differenziert, und man erhält so „differenzierte Spektren“ der Form $dN/dKE = f(KE)$, in denen auch sehr kleine Strukturen sehr viel deutlicher abgebildet werden.

5.2.3. Auswertung der Elektronenspektren

Wie auch bei anderen Verfahren im Bereich der Mikroanalyse werden bei der quantitativen AES und XPS nicht absolute Intensitäten, sondern nur Intensitätsverhältnisse gemessen. Die Intensität eines Signals selbst kann auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt werden.

In **XP-Spektren** wird zumeist der Flächeninhalt des betrachteten Peaks als dessen Intensität bezeichnet. Zur Bestimmung des Flächeninhalts muß vor der Integration der Untergrund des Spektrums subtrahiert werden. Dazu gibt es eine Reihe von Näherungen (z. B. nach SHIRLEY [Shi72/1] oder TOUGAARD [CCP00/1]). Es kann sinnvoll sein, zuvor sich eventuell überlagernde Zustände zu entfalten [CCP00/1].

Bei der **AES**, wo zumeist das differenzierte Spektrum zur Auswertung herangezogen wird, ist der Abstand zwischen dem niederenergetischen Maximum und dem höherenergetischen Minimum das entscheidende Maß. Mit Annahme einer Gaußverteilung der Elektronen des Auger-Peaks gleicht dieser Wert bis auf einen konstanten Faktor dem Integral dieses Peaks. Auch bei asymmetrischer Intensitätsverteilung (etwa durch Überlagerung zweier Peaks des gleichen Elementes) muß nur noch die energetische Lage des Zustandes berücksichtigt werden [GDE85/b]. Wie bei den XPS, ist es auch bei AE-Spektren möglich, die Peakfläche als Maß der Intensität heranzuziehen, nachdem der Untergrund berücksichtigt wurde. Dieser ist eine sich nur langsam mit der Energie ändernde Größe und kann im differenzierten Spektrum vernachlässigt und im direkten Spektrum als linear approximiert werden.

Die Abhängigkeit der Spektrenintensität von der Menge der gemessenen Atomsorte kann einen gewissen Aufschluß über die Filmzusammensetzung und -morphologie geben. Wird nämlich ein Adsorbat auf eine Substratoberfläche aufgetragen, so wird das Signal des Substrates durch die Streuung der Substratelektronen an den Adsorbatatomen abgeschwächt, während die Signalintensität des Adsorbates zunimmt. Ab einer bestimmten Schichtdicke jedoch wird auch das Adsorbatsignal durch Adatome geschwächt, so daß es zu einer Sättigung der Adsorbatintensität kommt (sofern nicht durch Legierungsbildung eine Durchmischung von Adsorbat- und Substratatomen eintritt).

Außerdem kann sich die Filmmorphologie mit steigender Temperatur ändern. Offenbar ist es so, daß sehr tiefe Einschnitte im Film die Elektronenausbeute besonders reduzieren, was sich in der Reduzierung der relativen Oberfläche A_{rel} widerspiegelt [BFG84/1]:

$$A_{rel}^2 = 1 + (2H/B)^2 \quad (A91)$$

(H , B ... Höhe und Breite einer konischen Erhebung) Mit $H = 0$ wird A_{rel} gleich der Substratoberfläche). Mit einem Wert von $R = 3$ kommt es also bereits zu einer Halbierung der Elektronenausbeute.

Zwei weitere Effekte spielen noch eine Rolle. Zum einen können die ausgetretenen Elektronen durch Oberflächenunebenheiten abgeschattet werden, insbesondere für Schichtdicken bis 100 Å. Dieser Effekt sollte sich besonders auf die Substratelektronen auswirken. Zum anderen werden bei dickeren Schichten durch die evtl. nicht mehr zu Substratoberfläche parallele Adsorbatoberfläche mehr Elektronen emittiert. Eine Sättigung tritt bei etwa 1000 Å ein [BFG84/1]. Zusätzlich erhöht sich natürlich auch mit einer Aufrauung des Filmes dessen absolute Oberfläche, was bei großen Oberflächen-*clustern* (deren mittlerer Radius größer als die Austrittstiefe ist) eine Rolle spielt.

Eine schematische Auftragung der Intensitätsverläufe als Funktion des Bedeckungsgrades ist in **Abb. A 31** gegeben. Bei einer solchen Auftragung ist zu beachten, daß naturgemäß für kleine Bedeckungsgrade das Substrat- und für größere Bedeckungen das Adsorbatsignal aussagefähiger ist, da hier die größeren Konzentrationen vorliegen, was zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Adsorbatpeaks hoher Energie (die wenig durch das Adsorbat geschwächt werden) und Substratpeaks geringer Energie (die stark durch das Adsorbat geschwächt werden) sind besonders aussagekräftig [BiS79/1].

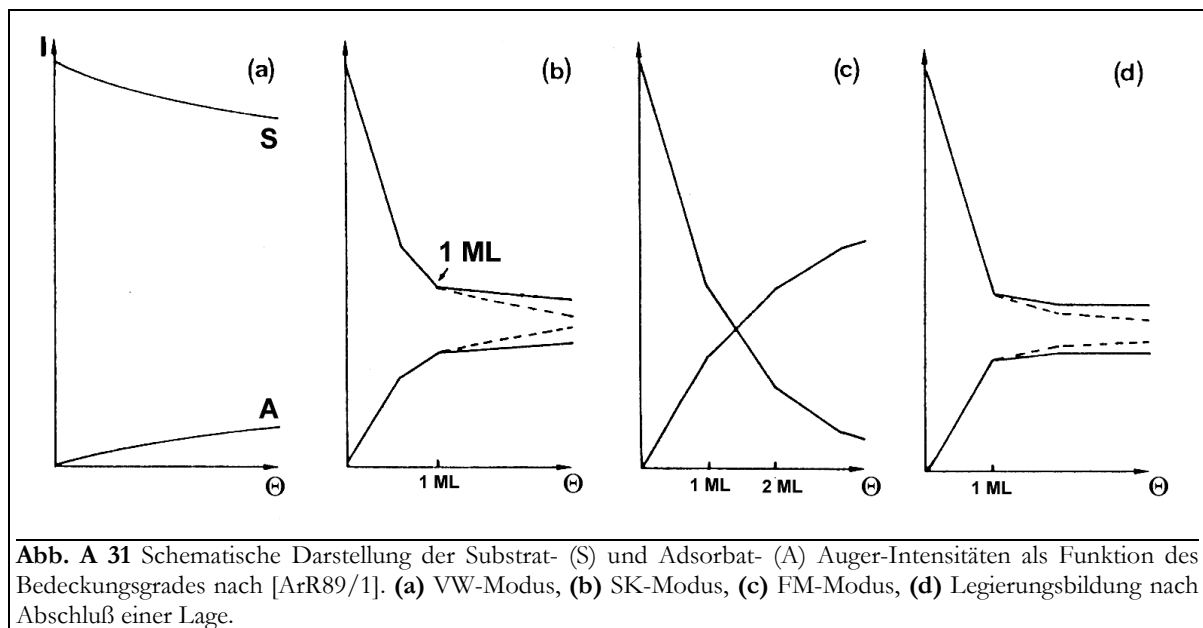


Abb. A 31 Schematische Darstellung der Substrat- (S) und Adsorbat- (A) Auger-Intensitäten als Funktion des Bedeckungsgrades nach [ArR89/1]. (a) VW-Modus, (b) SK-Modus, (c) FM-Modus, (d) Legierungsbildung nach Abschluß einer Lage.

Die in **Abb. A 31** auftretenden Steigungsknicke kennzeichnen oft die Auffüllung von Lagen des Adsorbates und werden daher als Monolagen-Eichpunkte benutzt. Geringe Änderungen der Intensitäten können besser sichtbar gemacht werden, wenn das Verhältnis von Adsorbat- zur Substratintensität über der Bedeckung aufgetragen wird [BiS79/1]. Weiterhin können aus dem Verlauf der Intensitäten Schlußfolgerungen über den Wachstumsmodus gezogen werden, vgl. **Abb. A 7** und Kap. 2.4 [BiS79/1, ArR89/1].

Energetische Verschiebungen der XP-Peaks können ein Maß für die elektronische Wechselwirkung in heteroepitaktischen Systemen sein, vgl. Kap. 5.2.2.1 und Kap. 2.6 und können direkt aus den XP-Spektren entnommen werden.

5.3. Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

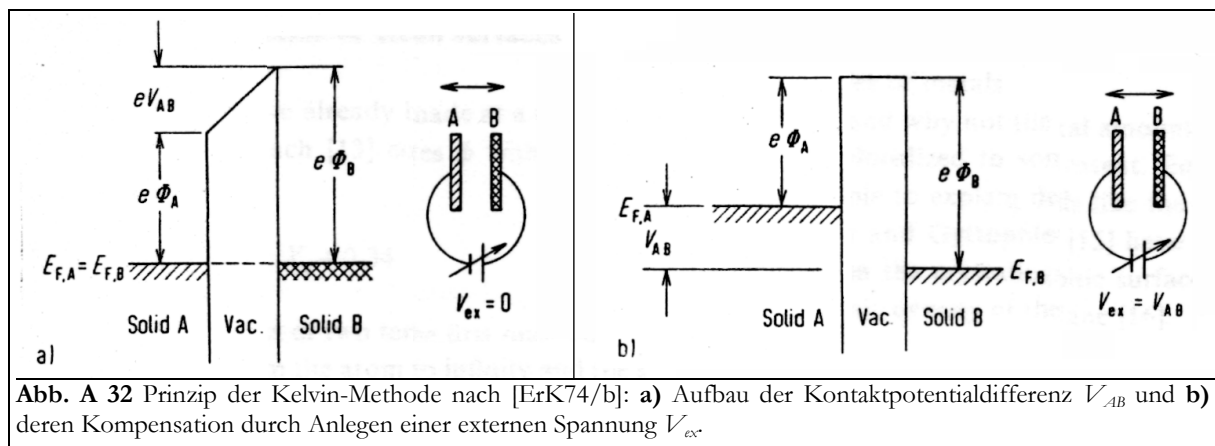
Wie schon in Kap. 2.6.2 ausgeführt, kommt es bei der Abscheidung eines Films auf einem Substrat gewöhnlich zu einer Änderung der Elektronenaustrittsarbeit $e\Phi$. Ihre Messung liefert Aussagen über die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, mittelbar auch über Details der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse.

$e\Phi$ kann heute auf unterschiedliche Arten gemessen werden. Zur direkten Bestimmung wird die Emission der Elektronen ausgenutzt, die durch thermische Energie, den Photoeffekt oder ein starkes elektrisches Feld ausgelöst wird. Durch die Messung des Kontaktpotentials zwischen Probe und einer Referenzelektrode kann $e\Phi$ indirekt bestimmt werden (Dioden- und Kelvinmethode) [ErK74/b].

Bei den hier durchgeführten Messungen kam die **Kelvinmethode** zum Einsatz, die schematisch in **Abb. A 32** dargestellt ist. Dabei bilden die Probe und die inerte Referenzelektrode die zwei Elektrodenplatten eines Kondensators, deren Abstand (< 1 mm) durch mechanische Schwingungsanregung ($\omega/2\pi$) der Referenzelektrode variiert werden kann.

Da Probe und Referenzelektrode unterschiedliche Elektronenaustrittsarbeiten besitzen, fließt ein durch die Kapazität C des Kondensators bestimmter Strom i .

$$i(t) = \dot{Q} = V_{AB} \cdot \dot{C} = V_{AB} \cdot \omega \cdot \Delta C \cdot \cos \omega t \quad (\text{A92})$$



Durch das Anlegen einer externen Spannung V_{ex} wird die Potentialdifferenz V_{AB} zu Null kompensiert, wodurch der Raum zwischen den Kondensatorplatten feldfrei wird und kein Verschiebungsstrom mehr fließt.

Kommt es jetzt zu einer Änderung der Austrittsarbeit der Probe, z. B. durch Vorgänge in der Adsorbatschicht, fließt erneut ein Verschiebestrom. Die dann gemessene Austrittsarbeitsdifferenz V_{AB} (oder die externe Spannung, die jetzt zusätzlich angelegt werden muß, damit erneut kein Strom mehr fließt) entspricht der durch den Prozeß hervorgerufenen Änderung der Austrittsarbeit der Probenoberfläche.

Wie auch mit TD-Messungen (s. Kap. 4.5) ist es durch temperaturabhängige $\Delta\Phi$ -Messungen $\Delta\Phi(T)|_{\theta}$ möglich, die Phasengrenze der zweidimensionalen Verdampfung zu bestimmen und T_C , Θ_C , E_{WW} und ΔH_{2D} zu erhalten [NSW95/1, KoB84/2, KoB85/1, Kol87/1, Kol90/1], vgl. Kap. 4.5. Dabei wird ausgenutzt, daß das Dipolmoment des 2D-Gases auf Grund dessen Rauhigkeit größer als das des Kondensats (Smoluchowski-Effekt, vgl. Kap. 2.6.2) und die Austrittsarbeit des 2D-Gases damit geringer ist.