

TEIL C – MÜNZMETALLSCHICHTEN AUF RHENIUM

In diesem Abschnitt werden die Meßergebnisse zu den Systemen Cu/Re(0001), Ag/Re(0001), Au/Re(0001), Cu/Re(0001)-st und Ag/Re(0001)-st präsentiert. Dies erfolgt jeweils in der Reihenfolge TDS, LEED, XPS (AES), $\Delta\Phi$ für die glatte Re(0001)-Oberfläche. Die Systeme mit der gestuften Re(0001)-st-Oberfläche werden gemeinsam behandelt (TDS, LEED).

In einem weiteren Kapitel werden Ergebnisse zum Phasenübergang der zweidimensionalen Verdampfung der Adteilchen vorgestellt, die nur aus der zusammenhängenden Betrachtung der Systeme gewonnen werden konnten.

Im letzten Kapitel soll ein Überblick über die untersuchten Metallsysteme gegeben werden, speziell auch im Hinblick auf ähnliche Systeme. Dieses Kapitel steht zum einen unter dem Gesichtspunkt der Struktur- und Wachstumsformen, unter besonderer Berücksichtigung der 2D-Spannungen und damit verbundenen Ordnungs-Ordnungs-Phasenübergänge innerhalb der Lagen. Zum anderen wird auf die energetischen und kinetischen Eigenschaften der Systeme eingegangen. Soweit nicht schon in den ersten fünf Kapiteln geschehen, werden die literaturbekanntesten Erkenntnisse eingeflochten und mit den gewonnenen Ergebnissen verglichen.

Die hier untersuchten Systeme sind z. T. literaturbekannt, oder es lassen sich Parallelen zu den bereits häufig untersuchten Münzmetallsystemen mit Ru-, W- und Mo-Oberflächen herstellen. Insbesondere sind folgende Arbeiten zu nennen:

- Cu/Re(0001): CHRISTMANN et al. [Wag97/d, WSC99/1], GOODMAN et al. [RCG91/1, HeG90/1]
 Ag/Re(0001): CHRISTMANN et al. [Sch98/d, PSC97/1, SPC98/1, PLM02/1]
 Au/Ru(0001): CHRISTMANN et al. [Har87/d, HCH86/1], BEHM et al. [HSG91/1]
 Cu;Ag/Re(0001)-st: CHRISTMANN et al. [Har87/d, Vol99/d, CHR96/1], WANDELT et al. [SCP94/1, SCR92/1], GOODMAN et al. [RCG92/1]

1. Das System Cu/Re(0001)

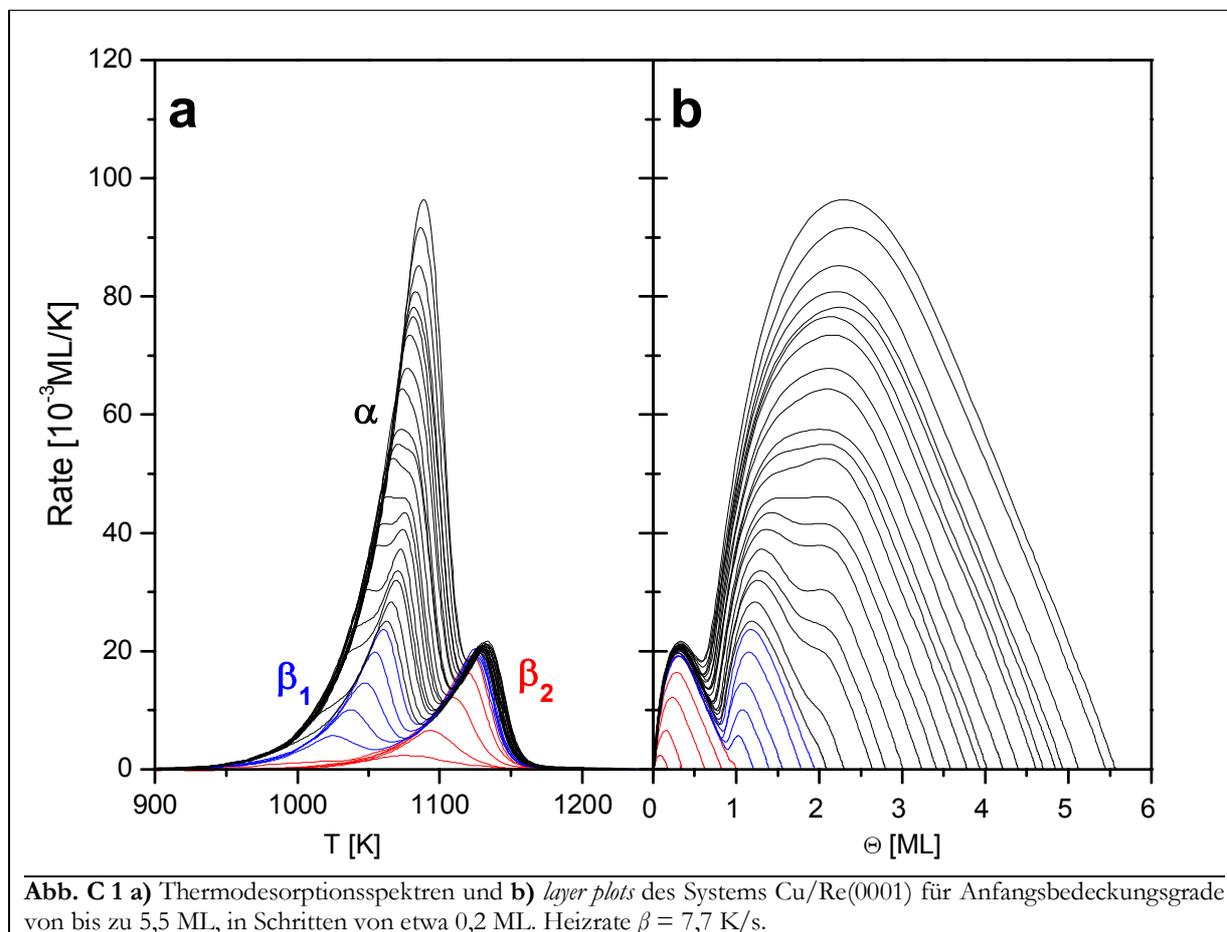
1.1. Thermodesorptionsspektroskopie

1.1.1. Spektrenformanalyse

In **Abb. C 1 a** ist eine Serie von TD-Spektren dargestellt, die eine Übersicht über das Desorptionsverhalten von Kupfer von der Re(0001)-Oberfläche liefert. Die Spektren wurden mit einer Heizrate von 7,7 K/s aufgenommen. Es wurden dabei Systeme untersucht, bei denen bis zu 5,5 ML Cu in Schritten von etwa 0,2 ML aufgedampft worden war.

Es lassen sich drei Desorptionszustände unterscheiden, die mit α , β_1 und β_2 bezeichnet sind. Der **α -Zustand** bildet sich bei niedrigsten Temperaturen, etwa ab 910 K, aus. Alle Spektren, die zu diesem Zustand gehören, laufen zunächst in einer gemeinsamen Anstiegsflanke, in der auch die Maxima der einzelnen Zustände liegen. Je nach Anfangsbedeckungsgrad kommt es nach dem Durchlaufen des Maximums zu einem starken Abfall der Desorptionsrate, sofern nicht Beiträge der β -Zustände ein zweites Maximum oder eine Hochtemperaturschulter bedingen. Ab etwa 20 ML sind keine Beiträge der β -Zustände mehr zu erkennen [Wag97/d]. Der α -Zustand sättigt nicht.

Abb. C 1 b zeigt die zu den TD-Spektren gehörigen *layer plots*, vgl. Kap. A 4.3 und Abb. A 16. Der α -Zustand zeichnet sich hier dadurch aus, daß sich für den anfänglichen Bereich der TD-Pfade, die beim jeweiligen Anfangsbedeckungsgrad beginnen und bei Null enden, ein linearer Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und Desorptionsrate ergibt. Diese Bereiche mit konstantem Anstieg sind dem Verlauf in der gemeinsamen Anstiegsflanke der dazugehörigen TD-Spektren zuzuordnen.



Ein solcher Verlauf kennzeichnet eine Desorptionsordnung von Null. Dabei ändert sich die Konzentration der desorbierenden Spezies während der Desorption nicht. Der Verlauf der Spektren in der gemeinsamen Anstiegsflanke gehorcht einem exponentiellen Zusammenhang und kann mit der Polanyi-Wigner-Gleichung (A24) beschrieben werden. Aus der graphischen Darstellung der logarithmierten Rate über der reziproken Temperatur (vgl. Abb. A 17) kann nach

$$E_{des} = -m \cdot R \quad (C1)$$

(m ... Anstieg, R ... ideale Gaskonstante) die Desorptionsenergie aus dem Anstieg der Graphen entnommen werden. Für den α -Zustand ergibt sich ein Wert von 338 kJ/mol. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Sublimationsenergie des Kupfers überein (337,4 kJ/mol [www_01], 341,4 kJ/mol [LPS00/1]). Es wird also angenommen, daß es sich beim α -Zustand um einen Sublimationszustand des Kupfers handelt. Bei einem Anfangsbedeckungsgrad von 3 ML liegt sein Maximum bei 1055 K bzw. bei 2,0 ML.

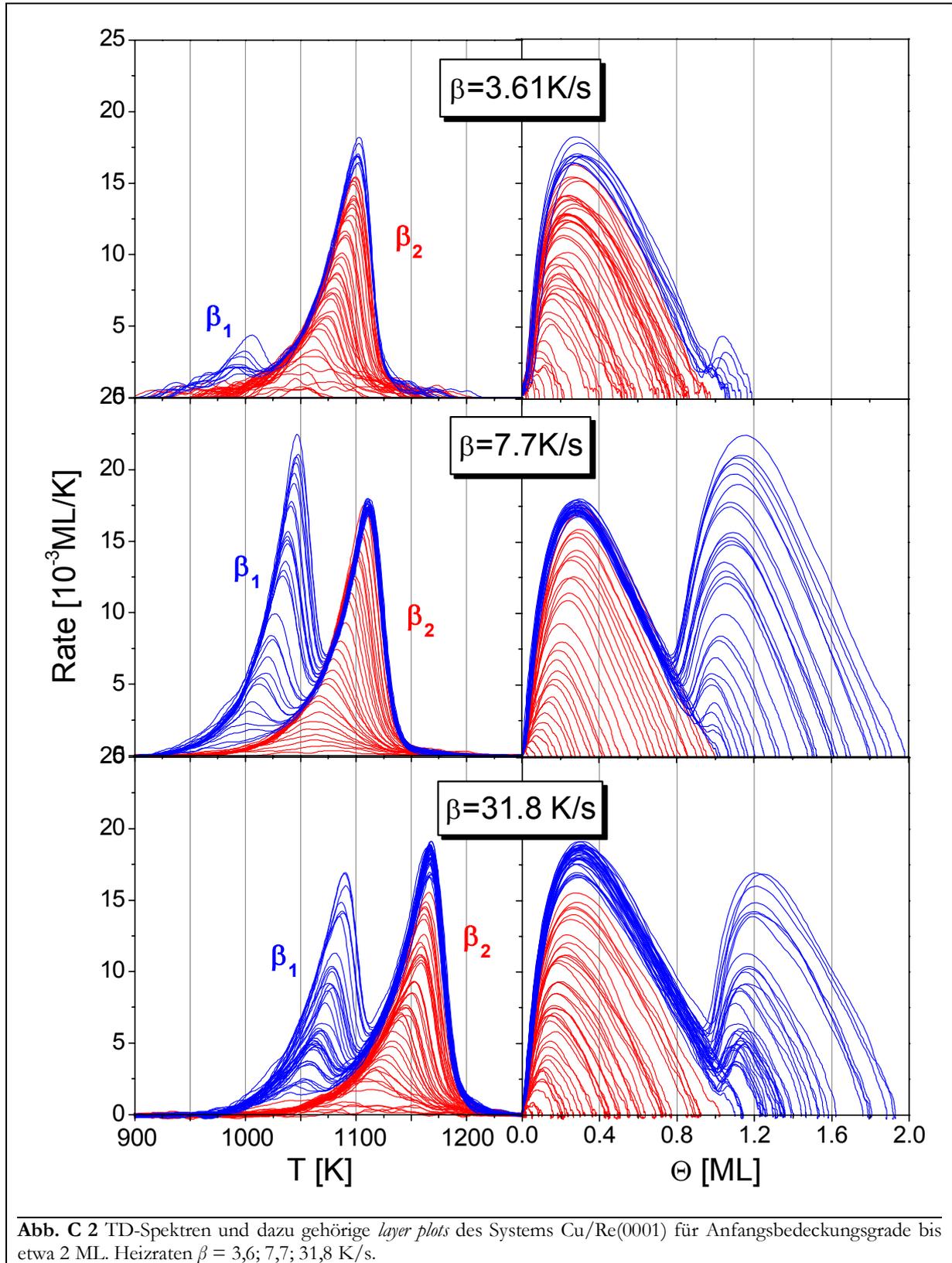


Abb. C 2 TD-Spektren und dazu gehörige *layer plots* des Systems Cu/Re(0001) für Anfangsbedeckungsgrade bis etwa 2 ML. Heizraten $\beta = 3,6; 7,7; 31,8$ K/s.

Die β -Zustände unterscheiden sich vom α -Zustand zum einen dadurch, daß sie bei einem bestimmten Anfangsbedeckungsgrad sättigen und zum anderen dadurch, daß sie bei höheren Temperaturen liegen, was auf eine stärkere Bindung zur Oberfläche hinweist. Diese Zustände werden mit der Ausbildung von diskreten Lagen in Verbindung gebracht, was Grund für die vom Sublimationszustand abweichende Notation ist. In Abb. C 1 b kann man erkennen, daß der β_1 -

Zustand bei einem Anfangsbedeckungsgrad sättigt, der doppelt so groß ist wie der, bei dem der β_2 -Zustand sättigt. Die in Kap. B 4.1.2 beschriebene Monolageneichung führt also zu einer Identifikation des Wertes von $\Theta = 1$ ML mit einer geschlossenen Lage von Kupferatomen.

Zur genaueren Untersuchung der β -Zustände, speziell auch deren Temperaturabhängigkeit, wurden weitere Serien von TD-Spektren mit verschiedenen Heizraten aufgenommen. Der Verlauf der Spektren ist in **Abb. C 2** der β -Zustände abgebildet. Durch die Variation der Heizrate ist es gelungen, die Desorption in verschiedenen Temperaturbereichen durchzuführen und die Lage der Temperaturmaxima um etwa 65 K zu verschieben. Die genauen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle gegeben:

β [K/s]	β_1		β_2	
	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]
3,61	-	-	1100	0,28
7,7	1050	1,1	1115	0,28
31,8	1085	1,2	1165	0,28

Durch eine Verringerung der Heizrate β verkleinern sich nicht nur die Maximumtemperaturen der Zustände, sondern auch die Intensitäten der Spektren bei gleichzeitiger Vergrößerung der Auflösung. Als Literaturwerte sind für den β_1 -Zustand 1100 K [HeG90/1] und für den β_2 -Zustand 1180 K [Rod96/1, RoG92/1, OSM88/1] bzw. 1230 K [HeG90/1] angegeben, leider ohne die dazugehörige Heizrate. (Weitere Angaben befinden sich im Anhang.)

Besonderes Augenmerk galt der Ausbildung eines eventuellen dritten Lagen-Zustandes an der Niedertemperaturflanke des β_1 -Zustandes. Die Flanken der Spektren zeigen jedoch keine Schultern oder gar neue Maxima, was darauf schließen läßt, daß das System nur diese zwei Lagen-Desorptionszustände und den Sublimationszustand aufweist.

Die gleiche Anzahl und Form der TD-Zustände wie bei den hier dargestellten Meßwerten wurde auch für Cu/Ru(0001) [KPS91/1, VCE83/1, CES80/1, SRH94/1], für Cu/W(110) [KrB86/1, BBP75/1], Cu/Mo(110) [PaB87/1] und Cu/Ta(110) [KCG93/1] gefunden. In den Arbeiten von GOODMAN et al. [HeG90/1, RCG92/1] sind nur zwei Zustände zu erkennen, ein Umstand, der durch eine niedrigere Auflösung bei den Messungen zu erklären ist. Die Daten aus [RCG92/1] weisen darüber hinaus auf eine sehr rauhe Substratoberfläche hin, vgl. Kap. 4.1.

Wie aus **Abb. C 2** zu erkennen ist, kommt es bei den Serien mit Heizraten von 3,6 K/s und 7,7 K/s m. o. w. zur Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke. Dies ist besonders gut beim β_2 -Zustand ersichtlich. Die Niedertemperaturflanken aller Spektren mit einem Anfangsbedeckungsgrad $\Theta_0 > 0,15$ ML bilden bis zu einer individuellen Grenztemperatur T_G eine gemeinsame Linie. Danach wird der Anstieg der einzelnen Spektren kleiner, und sie verlassen die Flanke. Nach dem Passieren des Maximums bei T_{max} laufen sie gegen Null.

Die Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke ist auch hier kennzeichnend für eine Desorption nullter Ordnung. Da allerdings im Gegensatz zum α -Zustand die Anstiegsflanke nicht für die gesamten Spektren bestimmend ist und insbesondere die Temperaturmaxima nicht auf der Flanke liegen, handelt es sich hier nicht um einen Sublimationsvorgang. Um jedoch eine Desorption nach nullter Ordnung beobachten zu können, muß, wie o. a., die Oberflächenkonzentration der desorbierenden Spezies bei der Desorption konstant bleiben. Dies wird beim vorliegenden System dadurch erreicht, daß die Desorption aus einem zweidimensionalen Phasengleichgewicht abläuft, das mit dem Modell des 2D-Gases beschrieben werden kann, vgl. Kap. A 3.3. Hier ist der

Desorption der Übergang von 2D-Kondensatteilchen in 2D-Gasteilchen vorgelagert. Diese Reaktion ist schneller als die anschließende Desorption der 2D-Gasteilchen, was deren Konzentration solange konstant hält, wie das Phasengleichgewicht überhaupt vorliegt.

Für alle Spektren bis $\Theta_0 = 0,15$ ML wird bei der Heizrate von 3,61 K/s ein Wert von $T_{max} = 1050$ K und bei 7,7 K/s ein Wert $T_{max} = 1070$ K erhalten. Hier ist also der Effekt der gemeinsamen Flankenbildung nicht erkennbar. Die Tatsache, daß die Desorptionsmaxima übereinander liegen, deutet auf eine Desorptionsordnung von $n = 1$ hin. (Diese Zuordnung geht bereits auf REDHEAD [Red62/1] zurück. Er nutzte die konstante Maximumtemperatur sogar aus, um mit ihrer Hilfe die Desorptionsenergie abzuschätzen.)

Bei der TD-Serie mit einer Heizrate von 31,8 K/s kommt es überhaupt nicht zur Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke. Offenbar läuft die Desorption in einem Temperaturbereich ab, der oberhalb der kritischen Temperatur des 2D-Phasenüberganges liegt. Es ist hier nicht mehr möglich, die Konzentration durch eine vorgelagerte Reaktion konstant zu halten. Genauer wird die Temperaturabhängigkeit der Desorption in Kap. 5 behandelt.

Das gleiche Verhalten in Bezug auf die Ausbildung einer bestimmten Spektrenform gilt auch für die β_1 -Zustände der drei TD-Serien. Im Gegensatz zur Serie mit 7,7 K/s (und 3,61 K/s) kommt es bei der Serie mit 31,8 K/s nicht zur Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke.

In den *layer plots* zeigen fast alle Spektren mit 3,61 K/s und 7,7 K/s (hauptsächlich die mit mittleren bis großen Lagenbedeckungen) in einem weiten anfänglichen Bereich einen konstanten Anstieg. Dies ist ein Zeichen für eine Desorption nach nullter Ordnung. Dieser konstante Anstieg kann für die TD-Serie mit 31,8 K/s nicht beobachtet werden. Hier sind die Kurven zur Bedeckungsgradachse hin leicht gekrümmt. Damit ähnelt diese Spektrenform jener, die Spektren mit sehr kleinen Anfangsbedeckungen ($< 0,15$ ML) haben.

Betrachtet man das Minimum zwischen dem β_2 - und dem β_1 -Zustand, kann man feststellen, daß sich dessen Lage auf der Bedeckungsgradachse mit zunehmenden Anfangsbedeckungsgrad linear zu kleineren Werten verschiebt. Dies ist die Folge der starken Überlappung der einzelnen Zustände. Bei der TD-Serie mit 31,8 K/s kann man im Gegensatz zu den beiden anderen TD-Serien beobachten, daß der β_2 -Zustand bis zu einem Anfangsbedeckungsgrad von etwa 1,2 ML weiter anwächst. Auf Grund der starken Trennung der beiden Zustände (ca. 100 K) im Bereich von $\Theta_0 = 1$ ML bis 1,2 ML kann ausgeschlossen werden, daß es sich um eine rein additive Wechselwirkung der beiden Zustände handelt. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum des β_2 -Zustandes im Gegensatz zur TD-Serie mit 7,7 K/s von $\Theta = 1,1$ ML auf 1,2 ML. Offenbar kommt es also bei dieser hohen Heizrate dazu, daß Adteilchen in diesem Bereich gleichzeitig aus der ersten und zweiten Adlage desorbieren.

Gemäß Kap. A 4.4 wurden aus der TD-Spektrenschar Serien von TD-Isothermen berechnet. Diese sind in **Abb. C 3** für die drei TD-Serien zu unterschiedlichen Heizraten dargestellt.

Die Tieftemperaturisothermen der β_2 -Zustände aller Serien sind im Gegensatz zu den Hochtemperaturisothermen durch einen weitgehend horizontalen Verlauf gekennzeichnet. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten für die Serien mit 3,61 K/s und 7,7 K/s. Bei hohen Temperaturen sowie kleinen ($< 0,15$ ML) und großen Bedeckungsgraden wird der Anstieg der Isothermen größer als null. Da horizontale Desorptionsisothermen charakteristisch für eine Desorption nullter Ordnung sind, ist **Abb. C 3** ein weiterer Hinweis auf das vorliegende Phasengleichgewicht, das sich bei mittleren Bedeckungsgraden und niedrigen Temperaturen einstellt, s. Abb. A 12.

Aus *order plots*, einer doppeltlogarithmischen Darstellung der Isothermen, ist für die horizontalen Bereiche eine Desorptionsordnung von $n = 0$ sowie für die anderen Bereiche eine solche von $n = 1$ zu entnehmen. Einen vergleichbaren Verlauf der *order plots* erhält NAGAI für den Übergang von $n = 1$ zu $n = 0$ bei simulierten Spektren [Nag86/1].

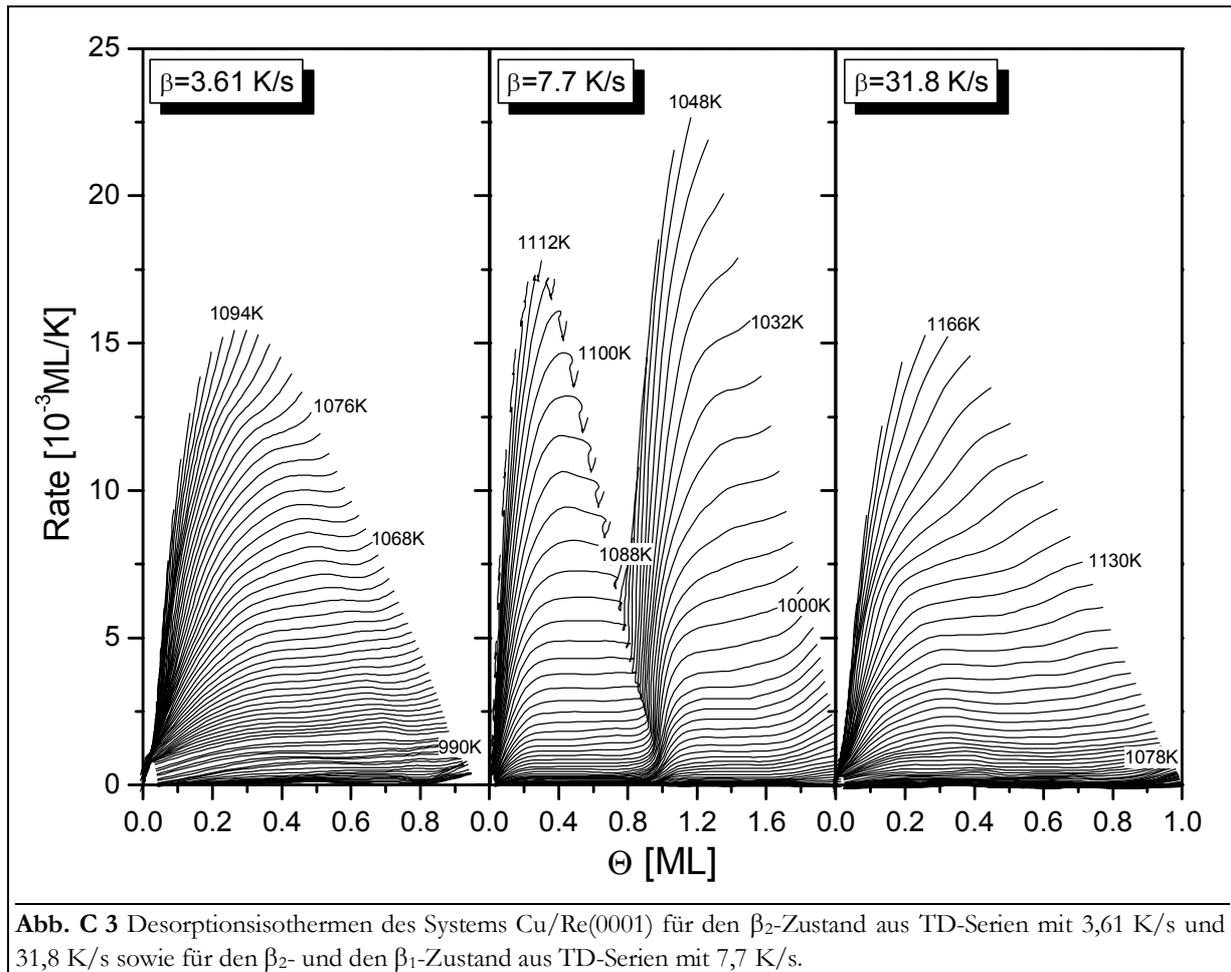


Abb. C 3 Desorptionsisothermen des Systems Cu/Re(0001) für den β_2 -Zustand aus TD-Serien mit 3,61 K/s und 31,8 K/s sowie für den β_2 - und den β_1 -Zustand aus TD-Serien mit 7,7 K/s.

Für die TD-Serie mit 7,7 K/s sind die Isothermen auch für den β_1 -Zustand dargestellt. Im Bereich dieses Zustandes haben die Graphen etwa die gleiche Form wie im Bereich des β_2 -Zustandes, mit dem Unterschied, daß die horizontalen Bereiche bei höheren Temperaturen liegen. Die Vermutung liegt also nahe, daß es auch hier zu einem zweidimensionalen Phasenübergang kommt, was voraussetzt, daß es sich im Bereich bis 2 ML tatsächlich um „Monolagen“ handelt. (Der Abfall der Desorptionsrate der Isothermen für 1080 K bis 1110 K und große Bedeckungsgrade ist als Artefakt anzusehen, der aus der Überlagerung der Desorptionsspfade für TD-Spektren mit $\Theta_0 = 1$ ML bis 2 ML entsteht. Berücksichtigt man bei der Berechnung der Isothermen nur Spektren mit $\Theta_0 < 1$ ML, so ist dieser Abfall nicht zu beobachten.)

Der Verlauf der Isothermen für den Sublimationszustand α ist ebenfalls parallel zur $(\ln)\Theta$ -Achse. Vom horizontalen Teil der Kurve für die zweite Lage ist er durch einen Anstieg, äquivalent dem des Übergangs von der ersten zur zweiten Lage, getrennt. Bei weiteren Übergängen (3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, usw.) treten allerdings keine weiteren Sprünge auf. Offenbar liegt hier ein Wachstumsmodus vor, bei dem energetisch nicht mehr zwischen einzelnen Zuständen (Lagen) unterschieden werden kann. Dies wäre z. B. bei der Ausbildung von 3D-Kristalliten der Fall.

1.1.2. Desorptionsenergie

Eine Möglichkeit, die Desorptionsenergie E_{des} zu bestimmen, ist ein numerisches Verfahren nach SCHLATTERBECK [Sch98/d], das auf dem Auswertungsverfahren nach BAUER [BPT74/1] basiert. Es stellt eine sehr genaue Untersuchungsmethode für die Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie dar. Hierbei wird zunächst aus den Wertepaaren (Θ, R) die Lebensdauer berechnet.

Bei dieser Methode werden nicht nur unterschiedliche Spektrenbereiche der Analyse unterzogen, sondern auch mehrere Spektren einer Serie. Daraus resultiert ein geringes Rauschen der Daten, allerdings fallen Effekte, z. B. beim Übergang zwischen zwei Lagen, besonders stark ins Gewicht. Die Ergebnisse dieses Verfahrens unterscheiden sich ansonsten nicht von denen, die durch Betrachtung und Auswertung der Desorptionsrate anstelle der Lebenszeit erhalten werden.

In **Abb. C 4** sind deshalb auch nicht die verwendeten Lebenszeit-Isosteren abgebildet, sondern die „Arrhenius-plots“, die sich aus einer Auftragung der Desorptionsisosteren in der Form $\ln R$ über $1/T$ ergeben. So kann ein besserer visueller Zusammenhang zu den TD-Spektren hergestellt werden.

Allen drei Serien ist gemein, daß die Graphen mit Bedeckungsgraden zwischen etwa 0,25 ML und 0,8 ML zusammenfallen, was zur Folge haben sollte, daß die Desorptionsenergie in diesem Bedeckungsgradbereich nahezu konstant ist. (Am größten ist die Streuung der Graphen bei der Serie mit 31,8 K/s.) Die Arrhenius-plots für Bedeckungsgrade $< 0,25$ ML liegen voneinander getrennt und haben unterschiedliche Steigungen. An der Hochtemperaturseite weisen sie starke Unregelmäßigkeiten auf, die jedoch außerhalb des Hauptdesorptionsbereiches liegen und bei der Berechnung der Desorptionsenergien nicht berücksichtigt werden mußten.

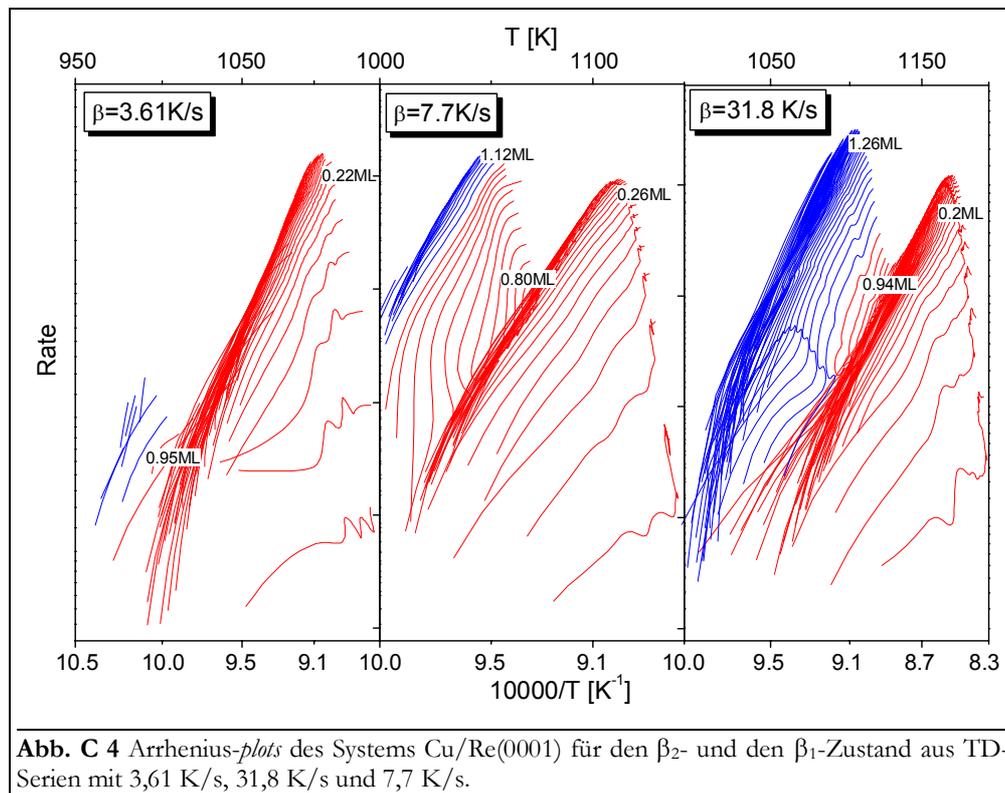
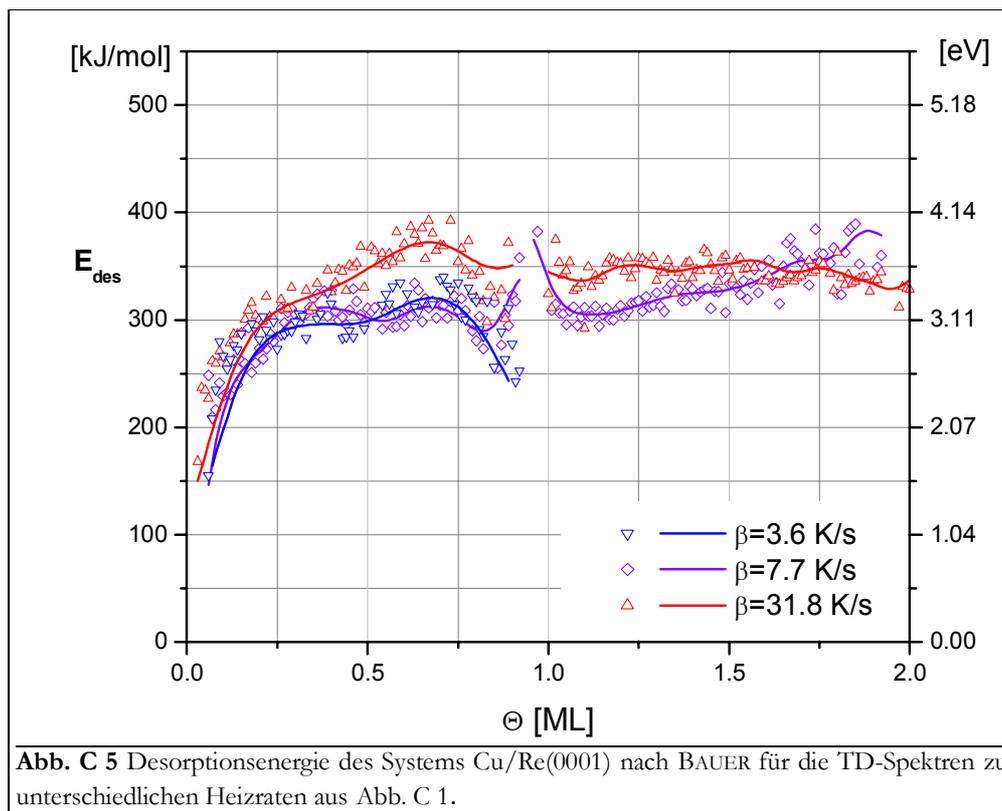


Abb. C 4 Arrhenius-plots des Systems Cu/Re(0001) für den β_2 - und den β_1 -Zustand aus TD-Serien mit 3,61 K/s, 31,8 K/s und 7,7 K/s.

Für die TD-Serien mit 7,7 K/s und 31,8 K/s sind auch die Isosteren bis 2 ML abgebildet. Auch für den Bereich des β_1 -Zustandes ist ein überwiegend gemeinsamer Verlauf der Graphen ab 1,25 ML zu beobachten. Zwischen den beiden Zuständen existiert ein Gebiet, in dem die Graphen durch Unregelmäßigkeiten gekennzeichnet sind. Interessant ist, daß dieser Bereich bei der TD-Serie mit 7,7 K/s hauptsächlich Arrhenius-plots beinhaltet, deren Bedeckungsgrade kleiner als 1 ML sind. Im Gegensatz dazu wird dieses Gebiet bei der TD-Serie mit 31,8 K/s mit Graphen > 1 ML bevölkert. Dieser Unterschied könnte aus dem Weiterwachsen des β_2 -Zustandes für $\theta_0 > 1$ ML für die Spektren mit 31,8 K/s entstehen.

Aus dem Anstieg der Arrhenius-*plots* kann direkt die Desorptionsenergie entnommen werden. In **Abb. C 5** ist deren Verlauf für die drei Spektrenserien mit unterschiedlichen Heizraten dargestellt.

Im **Bereich bis 0,25 ML** steigen die zunächst sehr niedrigen Energiewerte aller drei TD-Serien mit dem Bedeckungsgrad stark an, nämlich von ca. 200 kJ/mol auf etwa 300 kJ/mol. Dieser Anstieg der Desorptionsenergie kennzeichnet die Desorption von Teilchen, deren attraktive Wechselwirkungen untereinander mit zunehmendem Bedeckungsgrad größer werden, wie es nach dem Modell des 2D-Gases für diesen Bereich, der außerhalb des Phasengleichgewichtes liegt, erwartet wird.



Der **Bereich von 0,25 ML bis 0,75 ML** ist für die TD-Serien mit 3,61 K/s und 7,7 K/s durch einen konstanten Wert der Desorptionsenergie von etwa 310 kJ/mol gekennzeichnet. Diese Konstanz ist durch die Ausbildung des zweidimensionalen Phasengleichgewichtes bestimmt. HE et al. geben einen Wert von 389 kJ/mol für den HT-Zustand des Systems Cu/Re(0001) an [HeG90/1], der allerdings im Vergleich mit den hier gewonnenen Daten zu hoch erscheint und nach der Abschätzung nach REDHEAD, nicht aber nach einem vollständigen Verfahren gewonnen wurde. Wie bereits festgestellt wurde, befindet sich der Desorptionsbereich der TD-Spektren mit 31,8 K/s oberhalb der kritischen Temperatur dieses Phasengleichgewichtes. Der Energieverlauf ist dementsprechend hier nicht horizontal, sondern er steigt weiter auf einen Wert von etwa 375 kJ/mol an. Dies kennzeichnet die Desorption aus dem Einphasengebiet.

Im Bereich von 0 bis 0,75 ML wurde der gleiche Verlauf auch für andere, vergleichbare Systeme gefunden: Cu/Ru(0001) [KPS91/1, VCE83/1, SRH94/1], Cu/W(110) [KoB86/1, BBP75/1], Cu/Mo(110) [PaB87/1], s. auch Literaturtabelle im Anhang.

Im **Bereich von 0,75 ML bis 1 ML** sollte für alle drei Spektrenserien nach dem 2D-Gasmodell ein erneuter (weiterer) Anstieg der Desorptionsenergie zu erwarten sein. (Beim Übergang des Systems ins Einphasengebiet kommt es wie im Bereich bis 0,25 ML zur Zunahme der attraktiven Wechselwirkungen mit steigendem Bedeckungsgrad.) Tatsächlich kommt es aber zu-

nächst zu einem Abfall von E_{des} um etwa 20 kJ/mol und erst danach zu einem Anstieg. (Für die TD-Serie mit 3.61 K/s endet bei 1 ML der Untersuchungsbereich. Aufgrund der logarithmischen Auswertung kommt es hier zu extremen Werten.) Bei $\Theta = 1$ ML hat sich ein Wert von etwa 310 kJ/mol (7,7 K/s) bzw. von 350 kJ/mol (31,8 K/s) eingestellt.

Ein entsprechender Verlauf wurde auch für die Systeme Cu/W(110) [BBP75/1] und Cu/Mo(110) [PaB87/1] beobachtet, im Gegensatz zu den Systemen Cu/Ru(0001) [KPS91/1, VCE83/1, SRH94/1] und Cu/W(110) [KoB86/1], bei denen E_{des} konstant blieb.

Die E_{des} -Änderungen können auf unterschiedliche Art und Weise diskutiert werden: Das Absinken der Energie kann auf morphologische Ursachen zurückzuführen sein. Bei der Vollendung der ersten Lage müssen nämlich die Adatome immer dichter zusammenrücken, und der Gittermismatch führt hier zu starken Spannungen innerhalb der Lage, die Energie kosten. Die Folge davon kann zum einen eine Erleichterung der Desorption (Verkleinerung von E_{des}) sein. Zum anderen könnte es auch innerhalb der ersten Lage zu einem ps-cp-Übergang kommen (vgl. Kap. A 2.3.2). Dabei ordnen sich die Teilchen mit ihrem eigenen Gitterabstand an und verlassen somit z. T. Gitterplätze mit günstigen Bindungsverhältnissen. Aber auch Wechselwirkungen der einzelnen Lagen untereinander sind möglich. Bevor die erste Lage vollständig aufgefüllt ist, könnten bereits Atome in die zweite Lage eingebaut werden. Bei der Desorption können bereits Atome der ersten Lage desorbieren, noch bevor die zweite Lage vollständig desorbtiv entfernt ist. Dies könnte vor allen Dingen bei der TD-Serie mit 31,8 K/s eine Rolle spielen.

Die starken Änderungen im Bereich von 0,75 ML bis 1 ML können damit erklärt werden, daß die Arrhenius-plots hier drei unterschiedliche Anstiegsabschnitte aufweisen. Diese können der Desorption aus den beiden Phasengebieten 2D-Gas bzw. 2D-Gas/Kondensat zugeordnet werden. Aber auch der o. a. ps-cp-Übergang sowie die Besonderheiten der Auswertungsmethode haben hier Einfluß.

Der **Bereich von 1 ML bis 2 ML** ist für die TD-Spektren mit 7,7 K/s durch einen leichten Anstieg der Desorptionsenergie ab einem Wert von 305 kJ/mol gekennzeichnet. Für die Spektren mit 31,8 K/s ist der Verlauf etwa konstant bei 340 kJ/mol. In beiden Fällen nähert sich die Desorptionsenergie dem Wert der Sublimationsenergie des Kupfers (337,4 kJ/mol [www_01]; 341,4 kJ/mol [LPS00/1]) an. Der Literaturwert von HE et al. für den LT-Zustand Cu/Re(0001) liegt hier bei 310 kJ/mol und deckt sich mit den hier gewonnenen Ergebnissen.

Die aus der Auswertung erhältlichen Werte für den Frequenzfaktor der Desorption zeigen eine

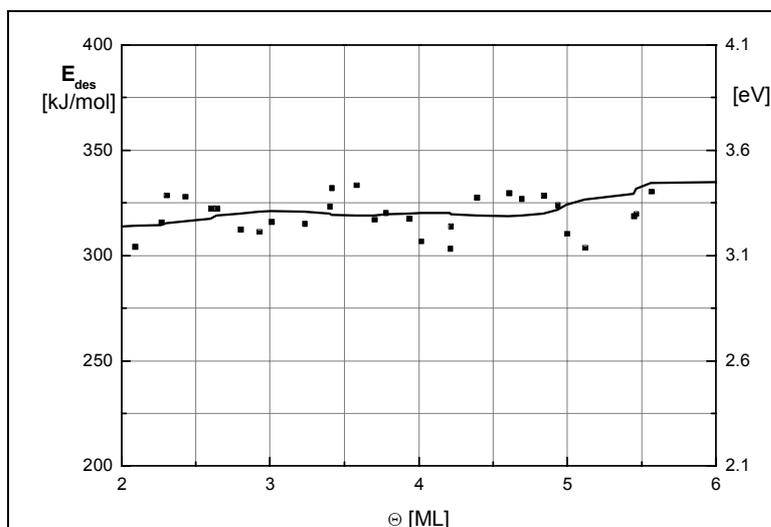


Abb. C 6 Desorptionsenergie des Systems Cu/Re(0001) nach BAUER für den α -Zustand.

ne Kurvenform, die nahezu identisch auch bei der Desorptionsenergie auftritt. Im mittleren Bereich der ersten Lage hat der Frequenzfaktor die Größenordnung von 10^{13} s^{-1} [Wag97/1].

Der **Bereich ab 2 ML** ist durch einen relativ konstanten Wert der Desorptionsenergie von $320 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ bis ca. 5 ML und einen sich daran anschließenden leichten Anstieg auf 335 kJ/mol gekennzeichnet, s. **Abb. C 6**. Diese Zahl stimmt gut mit dem Wert von 338 kJ/mol überein, der aus der Anstiegsflanke des α -Zustandes

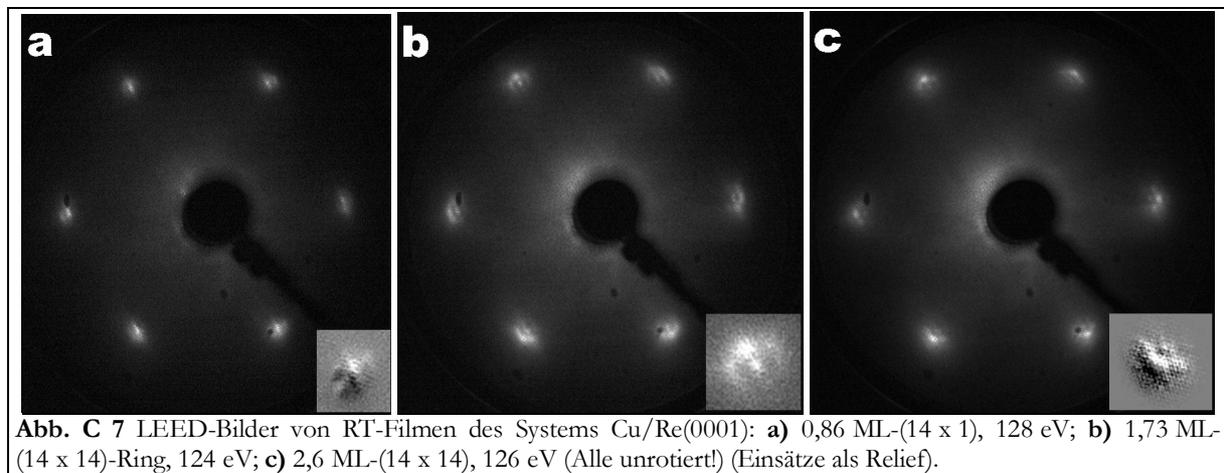
gewonnen wurde, und entspricht der Sublimationsenthalpie des Kupfers (337,4 kJ/mol [www_01], 341,4 kJ/mol [LPS00/1]).

1.2. Beugung langsamer Elektronen

Es wurden LEED-Messungen am System Cu/Re(0001) durchgeführt, um Aussagen über den strukturellen Aufbau der Kupferschichten machen zu können. Dabei kam es darauf an herauszufinden, ab welchem Bedeckungsgrad sich geordnete Adsorbatstrukturen ausbilden. Weiterhin interessierte es, ob sich die Kupferatome, die 6,7 % kleiner sind als die Rheniumatome, dem Substratgitter anpassen oder ob sie sich in einem eigenen Gitterabstand anordnen.

Bis zu einer Bedeckung von etwa 0,8 ML Kupfer zeigt das LEED-Bild einen sich aufhellenden Untergrund, wie auch beim System Cu/Ru(0001) [CES80/1]. Auch die Grundgitterreflexe (s. Abb. B 6) sind verbreitert und erscheinen etwas diffuser. Zusatzreflexe sind nicht erkennbar. Dies kann ein Zeichen für eine statistische Verteilung der Kupferatome auf der Oberfläche sein, oder die sich gebildeten Aggregate sind kleiner als die Kohärenzweite des Elektronenstrahls. Möglich ist allerdings auch, daß sich die Cu-Atome pseudomorph auf der Oberfläche angeordnet haben und zumindest große Inseln, wenn nicht sogar einen zusammenhängenden Film mit der gleichen Struktur wie die Unterlage bilden. (Letzterer ist allerdings wegen der erhöhten Untergrundhelligkeit weniger wahrscheinlich.)

Kupferfilme, die bei Raumtemperatur aufgedampft wurden, zeigen in einem Bedeckungsgradbereich von etwa 0,8 ML bis 4 ML weitere Beugungsmaxima, die in **Abb. C 7** dargestellt sind. Es kommt dabei zu einer Ausbildung von hexagonalen Satelliten erster Ordnung um die Rhenium- bzw. Kupfer-*spots*, die die gleiche Ausrichtung wie die Grundgitterreflexe haben. Der Abstand dieser Reflexe zueinander entspricht etwa 1/14 der Abstände der Re-Grundgitterreflexe.



Das Auftreten derartiger Überstruktureflexe um die Re-Grundgitterreflexe im Submonolagenbereich (**Abb. C 7 a**) kennzeichnet die Ausbildung einer zusammenhängenden Kupferschicht bzw. sehr großer Inseln auf der Substratoberfläche. Dabei tritt eine Periodizität auf, die 14 mal größer als der Abstand der Rheniumatome ist. Dies kann damit erklärt werden, daß die Kupferatome sich mit ihrer eigenen Gitterkonstante anordnen. Dabei kommt es zur Ausbildung einer inkommensurablen Koinzidenzstruktur. Das heißt, alle 14 Rheniumatome sitzen jeweils ein 15. Kupferatom auf einem Muldenplatz (eventuell auch „on top“) und nach weiteren 7 Rheniumatomen ein Kupferatom auf einem Brückenplatz. Interessant ist, daß es bereits innerhalb der ersten Lage zu einem ps-cp-Übergang und damit zur Ausbildung einer dicht gepackten (cp-) Adsorbatstruktur kommt.

Die Tatsache, daß die Überstruktureflexe nicht gegen die des Grundgitters rotiert und keine weiteren Reflexe sichtbar sind, ist ein Zeichen für eine uniaxiale Anordnung. Diese könnte durch

eine Relaxation (Kompression) der ursprünglich durch die pseudomorphe Struktur ausgelösten, expandierten Anordnung der Kupferatome entstehen. Ähnliche LEED-Bilder wurden auch für Cu/Ru(0001) [CES80/1] und für Au/Ru(0001) von HARENDT et al. [Har87/d, HCH86/1] gefunden. Andererseits wurden auch um 30° gedrehte Überstrukturreflexe detektiert und mit einer uniaxialen Anordnung der Adteilchen identifiziert, s. u.. Bei der beobachteten Überstruktur handelt es sich also um eine Überlagerung von drei (14×1) -Domänen, die entsprechend der C_{3v} -Symmetrie um 120° gegeneinander verdreht sind.

Die Ringstruktur aus **Abb. C 7 b** kann ein Hinweis auf das gleichzeitige Auftreten verschiedener Adlagenstrukturen sein. AMMER et al. fanden eine solche Ringstruktur für 4 ML Cu/Ru(0001) und ordneten sie dem gleichzeitigen Auftreten von uniaxialen Rekonstruktionen und dreieckigen Anordnungen zu [AMW97/1]. Die Überstrukturreflexe sind ab einem Bedeckungsgrad von 1 ML nicht mehr um das Re-, sondern jetzt um das Cu-Grundgitter zentriert. Besonders in **Abb. C 7 b** ist der weiter innen liegende und mit einem der Überstrukturreflexe zusammenfallende Re-Reflex mit erhöhter Intensität sichtbar.

Beim Tempern dieser Filme verbessert sich die Fernordnung innerhalb der Kupferschichten: Hält man den Film 10 s auf einer Temperatur von 700°C , so sind nicht nur die Überstrukturreflexe der ersten, sondern sogar noch die der zweiten Ordnung sichtbar. Tempert man 10 min bei dieser Temperatur, so kann man auch Überstrukturreflexe bis zur vierten Ordnung erkennen. Der Film, der bei Raumtemperatur präpariert wurde, scheint also recht zerklüftet zu sein und glättet sich zusehends beim Tempern.

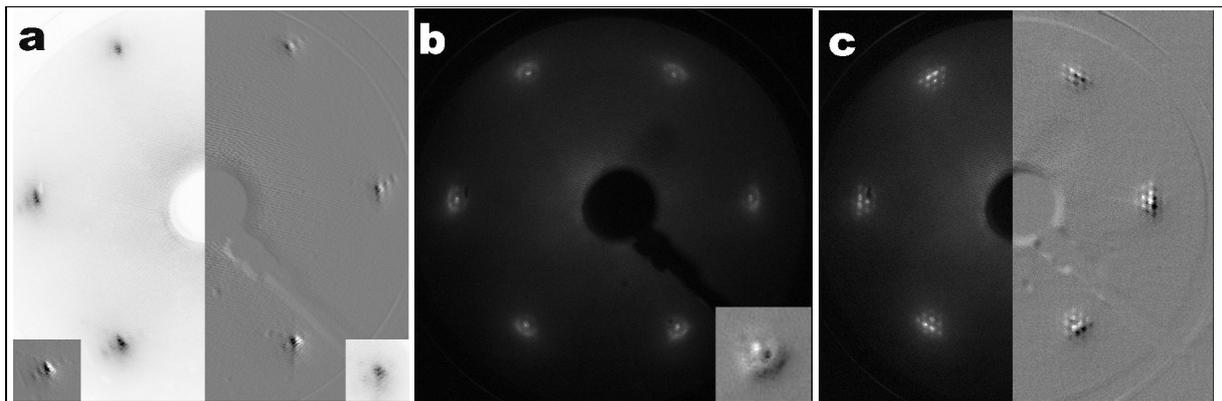


Abb. C 8 LEED-Bilder von HT-Filmen (700 K) des Systems Cu/Re(0001): **a**) $1,0\text{ ML}-(14 \times 1)\text{R}30^\circ$, 105 eV ; **b**) $1,8\text{ ML}-(14 \times 14)\text{R}30^\circ$, 132 eV ; **c**) $3,3\text{ ML}-(14 \times 14)\text{R}30^\circ$, 125 eV (z. T. invertiert (a) od. als Relief (a, c, Einsatz in b))

In **Abb. C 8 a** sind $(14 \times 1)\text{R}30^\circ$ -Überstrukturreflexe bis zur vierten Ordnung für einen Monolagenfilm dargestellt. Zwischen diesen Reflexen, in der unrotierten 0° -Position, ist kein weiterer Reflex sichtbar, was nach AMMER et al. ein sicheres Zeichen für eine uniaxiale Anordnung der Adteilchen ist [AMW97/1]. Die verstärkte Ausbildung der Reflexe in einer Richtung ist ein Hinweis darauf, daß sich eine Wellung der Lage vorzugsweise in der $(01-10)$ -Richtung entwickelt. Das gleiche Beugungsmuster erhalten auch HE et al. für einen $2,2\text{ ML}$ -Film Cu/Re(0001), allerdings mit einer Periodizität von zehn Substratatomten (10×1) [HeG90/1]. Ein entsprechendes Beugungsmuster wird für Cu/Ru(0001) von verschiedenen Autoren [KPS91/1, HPB86/1, AMW97/1, ZGB00/1], $1,8\text{ ML}$ Cu/Ta(110) als (9×1) von KUHN et al. [KCG93/1] und für $2,13\text{ ML}$ Cu/W(110) von ALTMANN et al. [LCC96/1] beschrieben.

Abb. C 8 b zeigt für einen $1,8\text{ ML}$ -Film eine (14×14) -Ringstruktur mit Überstrukturreflexen erster Ordnung, die aber im Gegensatz zum $1,73\text{ ML}$ -RT-Film in den $\text{R}30^\circ$ -Positionen angeordnet sind. Auch hier können die auftretenden Reflexe mit dem gleichzeitigen Auftreten von uniaxialen Relaxationen und dreieckigen Anordnungen erklärt werden.

Quadrat der Beugungsordnung aufgetragen (grün: starke und grau: weniger starke Peaks). Die sich ergebenden Schnittpunkte können als eine Linie angepaßt werden, aus deren Anstieg sich nach Gleichung (A77) der mittlere Lagenabstand ermitteln läßt, vgl. Kap. A 5.1.3. Der Anstieg dieser Linie weicht von demjenigen ab, den man bei einem reinen Kupferkristall für die fcc(111)-Ebene erwarten würde (361,5 pm). Es ergibt sich ein um 9 % kleinerer Lagenabstand von 329 pm, der aber immer noch deutlich größer ist als der Abstand der nächsten Nachbarn im Cu-Kristall von 255,6 pm und somit eine offene Schicht kennzeichnet.

Außerdem liefert die Auftragung ein inneres Potential der Elektronen in der Cu-Oberfläche von -13 eV.

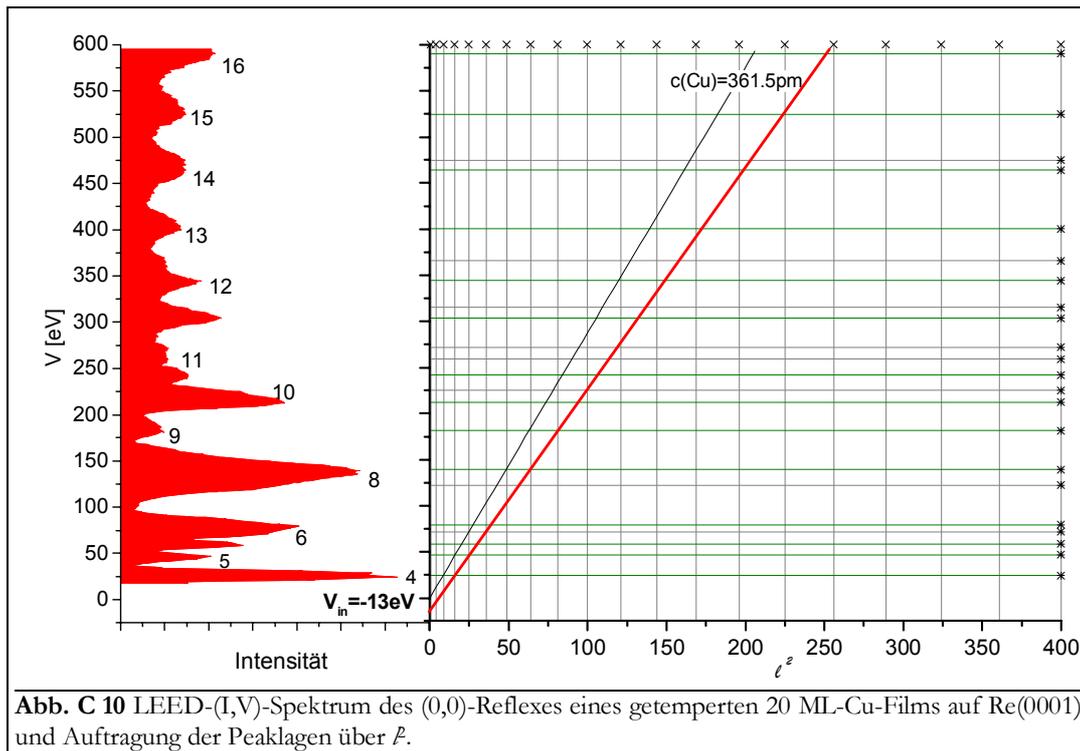


Abb. C 10 LEED-(I,V)-Spektrum des (0,0)-Reflexes eines getemperten 20 ML-Cu-Films auf Re(0001) und Auftragung der Peaklagen über l^2 .

1.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Um weitere Aussagen zur Adsorbatstruktur machen zu können, aber auch um Informationen über elektronische Wechselwirkungen zu erhalten, wurden XPS-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden Filme bei 500 K präpariert sowie nach erfolgter Messung auf 870 K getempert und erneut vermessen. Untersucht wurden die 4d-Elektronen des Rheniums sowie die 3p-Elektronen des Kupfers, s. Kap. B 4.3.1.

In einer Serie von XP-Spektren der $\text{Cu-}2p_{3/2}$, der $\text{Re-}4d_{5/2}$ und der $\text{Re-}4f_{7/2}$ -Elektronen zu unterschiedlichen Bedeckungsgraden von bis zu 10 ML tritt weder bei den Rhenium- noch bei den Kupferelektronen eine Verschiebung der energetischen Lage der Rumpfniveaus auf. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß sich die elektronische Umgebung der Cu-Adteilchen auf der Re-Oberfläche nicht sehr stark von der unterscheidet, die auf einer Cu-Oberfläche gegeben ist. Der Befund der geringen Verschiebungen deckt sich mit den Ergebnissen von RODRIGUEZ et al. [Rod96/1, RCG93/1, RCG91/1], vgl. auch Kap. A 2.6.1.

In einer Bedeckungsgrad-Serie ist erwartungsgemäß ein starkes Ansteigen der Intensität des Kupfersignals und Abfallen des Rheniumsignals mit zunehmendem Bedeckungsgrad erkennbar. In Abb. C 11 wird dies besonders deutlich. Hier sind die integrierten und normierten Peakflächen der $\text{Re-}4d_{3/2}$ und $\text{Re-}4d_{5/2}$ -Elektronen sowie der $\text{Cu-}2p_{3/2}$ -Elektronen als Funktion des Bedek-

kungsgrades dargestellt. Die Integration der Spektren geschah numerisch. Ebenfalls abgebildet sind die normierten Intensitätsverhältnisse Cu/Re.

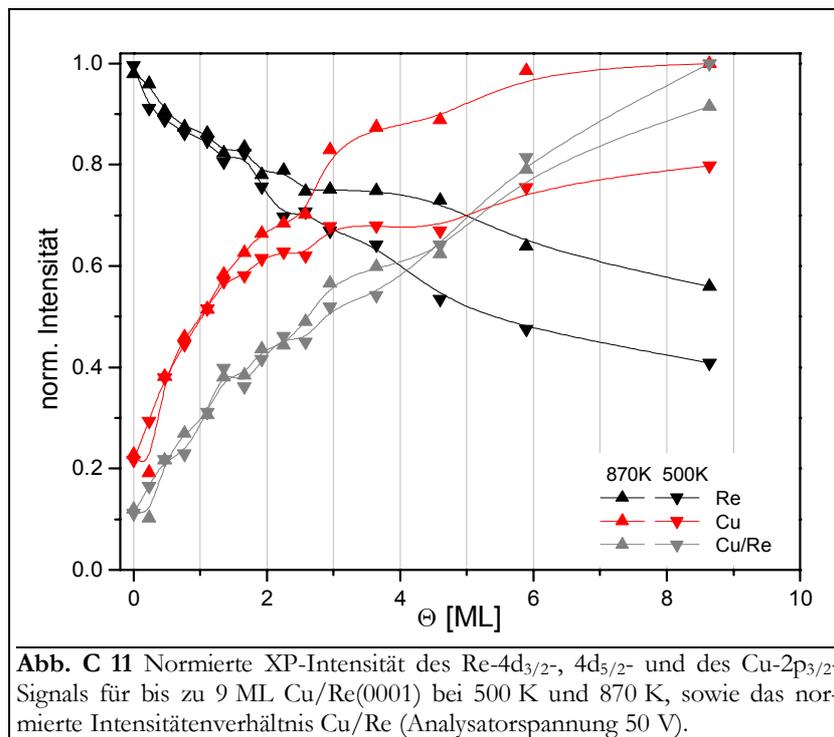


Abb. C 11 Normierte XP-Intensität des Re-4d_{3/2}-, 4d_{5/2}- und des Cu-2p_{3/2}-Signals für bis zu 9 ML Cu/Re(0001) bei 500 K und 870 K, sowie das normierte Intensitätenverhältnis Cu/Re (Analysatorspannung 50 V).

Verfolgt man den Verlauf der Cu- und Re-Intensitäten bis etwa 2 ML, so kann man in allen vier Fällen eine relativ gute Linearität erkennen. Die Kurven, die bei hoher (870 K) und niedriger Temperatur (500 K) gemessen wurden, fallen bis zu diesem Bedeckungsgrad zusammen. Bei höheren Bedeckungsgraden laufen die Hoch- und Niedertemperaturkurven jedoch auseinander; besonders die HT-Kurve des Rheniums und die LT-Kurve des Kupfers knicken bei diesem Punkt ab. Beide LT-Kurven haben oberhalb von 2 ML einen flacheren Verlauf als die HT-Kurven. Offenbar sind die ersten 2 ML relativ temperaturstabil und schwächen die austretenden XP-Elektronen relativ stark, was durch die Ausbildung von zwei (kompakten) Lagen erreicht werden könnte.

Dickere Filme verändern ihre Morphologie bei erhöhter Temperatur in der Art, daß mehr Substrat- und Adsorbat-XP-Elektronen detektiert werden (bei 9 ML ca. 130 %). Diese Tatsache spiegelt sich in diesem Bereich auch im annähernd identischen, linearen Verlauf der Intensitätsverhältnisse von Adsorbat und Substrat wider.

Aus STM-Messungen am System Cu/Ru(0001) ist bekannt, daß LT-Filme aus relativ offenen Strukturen (Pyramiden) bestehen (vgl. Abb. C 55) [PSG91/1, WMA97/1, GGK93/1], die beim Erhitzen kompakt werden [PSG91/1]. Eine Absenkung des Adsorbatelektronensignals infolge einer Temperaturerhöhung beim System Cu/O/Ru(0001) wird auf eine *cluster*-Bildung zurückgeführt [KSC93/1], woraus man schlußfolgert, daß ein offener Film zur Verringerung des Adsorbatsignals führt.

Offenbar werden die austretenden XP-Elektronen durch einen dichten, aber eher dünnen Film nicht so stark gestreut wie durch einen offenen, aber dickeren Film. Der vorliegende Kurvenverlauf läßt sich mit der Ausbildung von zwei geschlossenen Lagen erklären, auf welchen dann kompakte Kristallite aufwachsen.

Ab etwa 6 ML scheinen die Kupferkurven gegen einen Sättigungswert zu konvergieren. Anscheinend ist hier eine Schichtdicke erreicht, bei der sich die Effekte der Erhöhung der XP-

Elektronenemitter und der -streuer gegenseitig aufheben. (Mit Zunahme des Bedeckungsgrades sind natürlich mehr Cu-Atome vorhanden, die XP-Elektronen emittieren. Gleichzeitig ist aber auch die Adsorbatschicht dicker, durch die die aus tieferen Regionen stammenden XP-Elektronen verstärkt gestreut werden.)

Im Gegensatz dazu wird der Verlauf der Rheniumkurven zwar mit zunehmenden Cu-Bedeckungsgrad flacher. Er sättigt aber im untersuchten Θ -Bereich nicht. Die Intensität des LT-Re-Signals beträgt bei 9 ML immer noch 45 % und das des HT-Re-Signals 60 %. Dies kann damit erklärt werden, daß selbst bei diesen höheren Bedeckungsgraden die Oberfläche noch so „offen“ ist, daß immer noch Rheniumelektronen den Detektor erreichen. Außerdem ist nicht auszuschließen, daß ein gewisser Anteil an Kupfer und Rhenium sich auf dem Probenhalter befindet und mit zu einem Grundrauschen der Spektren beiträgt.

1.4. Auger-Elektronenspektroskopie

Als Unterstützung und Ergänzung der XP-Spektren sollen nun Augerelektronenspektren ausgewertet werden. Es wurden die Peak-zu-Peak-Abstände der Cu- und der Re-Übergänge der numerisch differenzierten Augerelektronenspektren ausgemessen und als Funktion des Bedeckungsgrades für das Substrat und das Adsorbat (wie bei den XP-Spektren) gemeinsam aufgetragen.

Der Bedeckungsgrad-Verlauf der AES-Substrat-Intensität ist äquivalent zu denen der XP-Spektren. Auch hier zeigt die Kurve für das Rhenium einen abfallenden Verlauf. Bei einer Bedeckung von 1 ML ist ein deutlicher Steigungsbruch zu erkennen. Ab 2 ML ist auch hier das HT-Re-Signal mit 30 % deutlich stärker als das LT-Re-Signal mit 10 %.

Die AE-Adsorbatintensitäten unterscheiden sich jedoch teilweise von denen der XP-Spektren. Zwar kommt es ebenfalls bis zu einem Bedeckungsgrad von 2 ML zu einem gemeinsamen Verlauf der LT- und HT-Kurven. Für größere Bedeckungsgrade ist aber hier das LT-Signal stärker als das HT-Signal (85 %). Zum gleichen Ergebnis kommen auch HE et al. bei der Untersuchung des Systems Cu/Re(0001) und interpretieren diesen Befund als Abbau von *clustern* zugunsten fester Lagen bei Temperaturerhöhung für Filme > 2 ML zu [HeG90/1]. Der gleiche Effekt ist auch bei den Systemen Cu/W(100) und Cu/Mo(100) [WKH97/1] sowie Cu/Rh(100) [JiG91/1] zu beobachten.

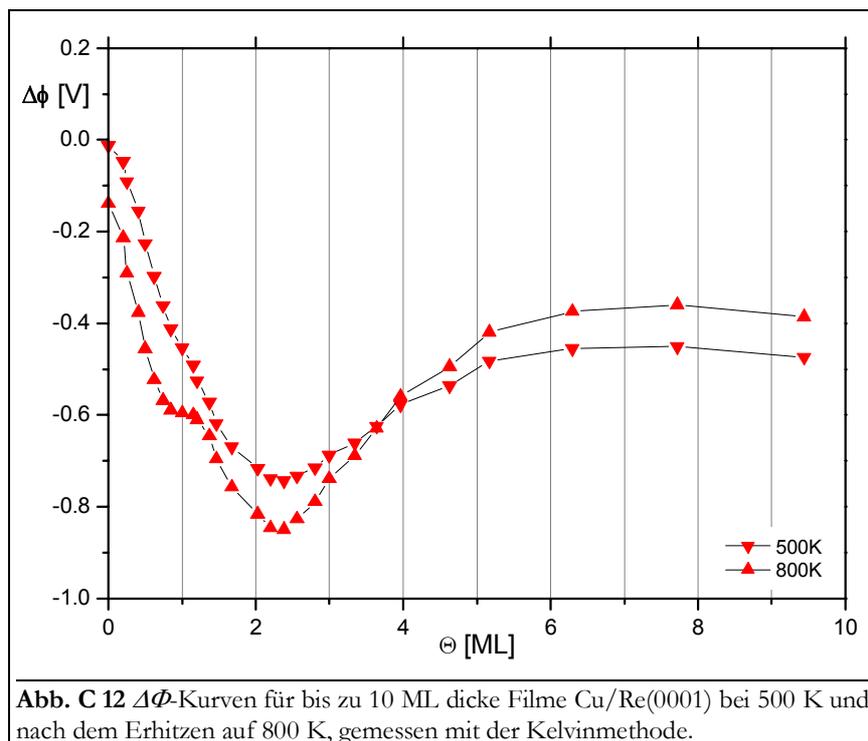
1.5. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Auch durch die Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit als Funktion des Bedeckungsgrades und der Temperatur lassen sich Aussagen über Struktur und Wechselwirkungen der Adsorbatsysteme treffen. In **Abb. C 12** sind die bedeckungsgradabhängigen $\Delta\Phi$ -Kurven für bis zu 10 ML dicke Filme Cu/Re(0001) bei 500 K und nach dem Erhitzen auf 800 K dargestellt. Qualitativ zeigen sowohl die HT- (800 K) als auch die LT-Kurve (500 K) den gleichen Verlauf. Es kommt im Bereich bis 2 ML zu einem steilen, annähernd linearen Abfall von $\Delta\Phi$ um 750 meV und einem sich dann anschließenden Anstieg bis auf ca. -500 meV bei 10 ML.

Wie sich aus den XPS-Untersuchungen ergab und in Kap. A 2.6 erläutert wurde, ist der Ladungstransfer zwischen Cu und Re nur gering. Die Austrittsarbeit der Cu-Schicht sollte sich also durch die Wechselwirkung mit dem Re-Substrat nur wenig ändern. Ausgehend von den Literaturwerten der Austrittsarbeiten von 5,4 eV für Re [YAW00/1] und 4,7 eV [Moe68/b] bzw. 4,9 eV [CES80/1] für Kupfer sollte sich für eine dicke (vom Substrat unabhängige) Cu-Schicht ein Φ -Wert ergeben, der ca. -500 meV bis -700 meV kleiner ist, als der der reinen Re-Fläche. Diese Voraussage stimmt mit dem Experiment recht gut überein.

Bei der glatten Re(0001)-Oberfläche kommt es bereits zu einer Φ -Erniedrigung um etwa 100 meV beim Erhitzen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß es zu einer verstärkten

Oberflächendiffusion von Atomen oder *clustern* kommt. (Die Diffusionsbarriere für Re/Re(0001) liegt bei 46,5 kJ/mol, was einer Grenztemperatur von 217 K entspricht, und Re-*cluster* konnten per STM in einem Bereich von 200 K bis 600 K beobachtet werden [GoE99/1].) Diese Oberflächenatome oder -*cluster* erhöhen den Oberflächendipol und verstärken damit $(-)\Delta\Phi$. Dieser Unterschied der HT- und LT-Kurven setzt sich bis ca. 2 ML fort und klingt dann bis 3,5 ML langsam ab. Wie schon festgestellt, wachsen die ersten 2 ML sowohl bei Raum- als auch bei erhöhten Temperaturen lagenweise auf. Der Effekt der vermehrten Adatom- oder *Cluster*-Diffusion sollte also auch hier beobachtet werden können. Auf den zwei geschlossenen Kupferlagen wachsen dann Kristallite auf, was zu einer Aufräuhung der Oberfläche führt. Beim Erhitzen wird der relativ offene LT-Film dichter, was seine Austrittsarbeit allerdings erhöht. Damit ist zu erklären, daß $\Delta\Phi$ des LT-Films für dicke Lagen etwa 100 meV niedriger ist als die des HT-Films.



Die Minimum/Maximum-Struktur bei 1 ML könnte im Zusammenhang mit dem Abschluß der ersten Lage stehen, die nach den LEED-Erkenntnissen bei erhöhten Temperaturen homogener ist als bei niedrigen. Es kommt hier zu einer schlagartigen Verdichtung des Films (Beseitigung der Rauigkeit), was die Austrittsarbeit erhöhen sollte. Dieser Effekt der Oberflächenglättung wurde auch für das System Cu/Ru(0001) gefunden [HPB86/1].

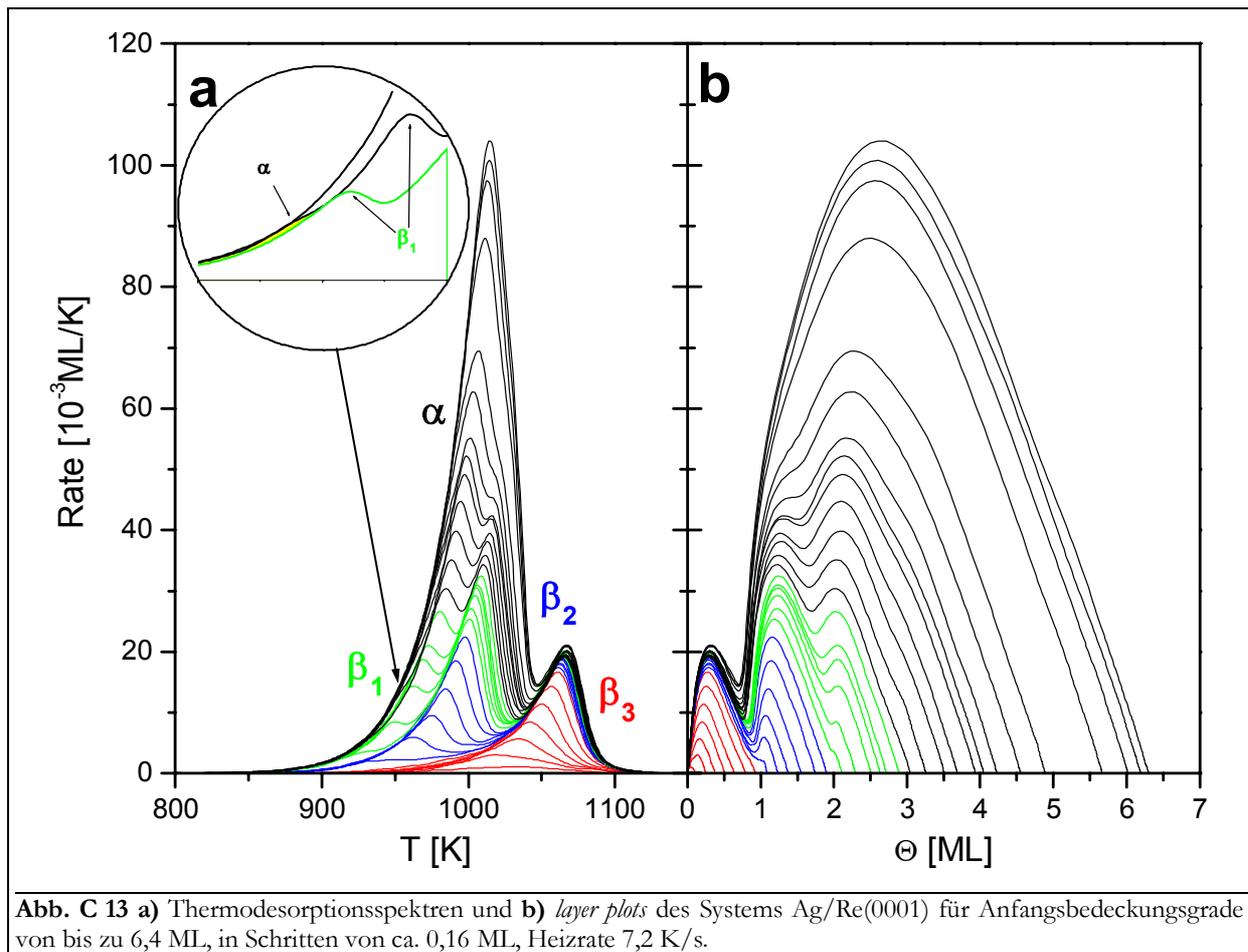
Extrema in der $\Delta\Phi$ -Kurve(n) bei 1 ML und 2 ML sind auch bei anderen Systemen zu beobachten: HOUSTON et al. erklärt das Minimum in der $\Delta\Phi$ -Kurve bei 2 ML für Cu/Ru(0001) mit einem Ladungstransfer der ersten beiden Lagen zum Ruthenium hin mit der damit verbundenen Verkleinerung der Austrittsarbeit (bzw. Vergrößerung von $\Delta\Phi$) [HPB86/1]. Die Übertragbarkeit dieser Erklärung auf das Cu/Re-System ist jedoch auf Grund der kleineren Elektronendichtedifferenz von Cu/Re gegenüber Cu/Ru fraglich. BAUER et al. beschreibt (leider ohne weitere Diskussion) einen fast identischen $\Delta\Phi$ -Verlauf für Ag/W(110) [BPT77/1]. ERTL und KÜPPERS erklären das Auftreten von Minima in $\Delta\Phi$ -Kurven bei Alkalimetalladsorption mit einem Gleichgewicht zwischen der Zunahme der Oberflächendipole mit Θ und der gleichzeitigen Abnahme der individuellen Dipolmomente auf Grund des Depolarisationseffektes [ErK77/b]. Diese Erklärung kann allerdings auch nur bedingt auf das vorliegende System mit einem kleinen oder verschwindenden Ladungstransfer übertragen werden.

2. Das System Ag/Re(0001)

2.1. Thermodesorptionsspektroskopie

2.1.1. Spektrenformanalyse

Zunächst wurde das System Ag/Re(0001) mittels TDS in einem Bedeckungsgradbereich von 0 bis 6,4 ML untersucht. Dies geschah mit einer Heizrate von 7,2 K/s, die in Bezug auf das Verhältnis von Intensität zu Auflösung optimal ist. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Spektren betrug ca. 0,16 ML. Die resultierende Spektrenserie ist in **Abb. C 13 a** dargestellt.



Es sind vier Desorptionszustände zu erkennen, die mit α , β_1 , β_2 und β_3 bezeichnet werden. Im tiefsten Temperaturbereich liegt der α -Zustand. Er bildet sich ab etwa 850 K aus. Alle Spektren des α -Zustandes laufen zunächst in einer gemeinsamen Anstiegsflanke. Die Maxima der einzelnen Zustände liegen zwar nicht in der gemeinsamen Flanke. Da dieser Effekt jedoch aus dem Einfluß des β_1 -Zustandes resultiert, entspricht die Spektrenform des α -Zustandes trotzdem einer nullten Desorptionsordnung. (Bei genügend großen Anfangsbedeckungsgraden würde dieser Umstand klar zu erkennen sein, da hier die β -Zustände nur noch eine untergeordnete Rolle spielen.) Im Gegensatz zu den β -Zuständen ist beim α -Zustand kein Sättigungsverhalten zu bemerken.

Aus den TD-Spektren wurden die dazugehörigen *layer plots* berechnet, vgl. Kap. A 4.3. Diese sind in **Abb. C 13 b** den TD-Spektren gegenübergestellt. Der Verlauf der α -TD-Pfade, die alle bei den jeweils höchsten (den Anfangs-) Bedeckungsgraden beginnen, ist zunächst linear. Diese

Linearität ist dem gemeinsamen exponentiellen Anstieg der TD-Spektren zuzuordnen und wird erst durch den β_1 -Zustand aufgehoben. Der hier beobachtete Verlauf ist ein weiteres Indiz für eine Desorption nullter Ordnung.

Dies reflektiert klar eine Desorption aus einem unerschöpflichen Reservoir von Teilchen, wie es bei der Sublimation eines Stoffes allgemein der Fall ist. Unter solchen Voraussetzungen sollte sich nach Gleichung (C1) die Desorptionsenergie, die hier mit der Sublimationsenthalpie zu identifizieren ist, aus der Steigung des Arrhenius-*plots* der beobachteten Exponentialkurve berechnen lassen. Man geht dazu von der linearisierten Form der Darstellung der TD-Spektren aus (vgl. Abb. A 17) und erhält für den α -Zustand einen Wert von 282 kJ/mol. Die Literaturwerte für die Sublimationsenthalpie des Silbers sind 284,9 kJ/mol [www_01] sowie 275,1 kJ/mol [LPS00/1] und stimmen mit dem aus den Meßdaten berechneten Wert sehr gut überein.

Bei einem Anfangsbedeckungsgrad von 4 ML liegt das Maximum des α -Zustandes bei 990 K und 3 ML und ist damit nur um 5 K gegen das des β_1 -Zustandes verschoben. (Von SCHLATTERBECK wurde mit einer Heizrate von 2,5 K/s ein Wert von 925 K gemessen [Sch98/d].) Das α -Maximum ist nur als Schulter des β_1 -Zustandes erkennbar, die allerdings insbesondere im Vergleich mit den Spektren der Systeme Cu/Re(0001) (vgl. Abb. C 1) und Au/Re(0001) (vgl. Abb. C 23) klar definiert ist. Es drängt sich die Frage auf, ob der α -Zustand nicht aus einer Vielzahl von einzelnen Zuständen aufgebaut ist, die nicht weiter aufgelöst werden können. Eine solche Filmmorphologie (etwa ein geordnetes, lagenweises Wachstum) ist nicht nur wahrscheinlich, sondern wurde bereits von SCHLATTERBECK und PARSCHAU beobachtet [Sch98/d, PSC97/1, SPC98/1]. Dies widerspricht nicht einer Desorption in der Art einer Sublimation, da die einzelnen Zustände alle energetisch gleichwertig wären. Auch bei geringerer Heizrate lassen sich keine weiteren Zustände (etwa zwischen dem α - und dem β_1 -Zustand) auflösen, was auch SCHLATTERBECK gefunden hat [Sch98/d, SPC98/1].

Es lassen sich deutlich drei **β -Zustände** unterscheiden und gegeneinander abgrenzen. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei einem partiellen Bedeckungsgrad von 1 ML sättigen (β_1 bei 3 ML, β_2 bei 2 ML und β_3 bei 1 ML). (Die Sättigung des β_3 -Zustandes wird als Normierungswert für die Monolagendefinition benutzt.) Die β -Zustände werden separierbaren Lagen zugeordnet. Der β_1 -Zustand, der dem α -Zustand sehr ähnlich ist, zeichnet sich durch eine gemeinsame HT-Anstiegsflanke aus, die bei etwa 870 K beginnt. Das Maximum des TD-Spektrums mit einem Anfangsbedeckungsgrad von 3 ML liegt bei 985 K und 2 ML. Spektren gleicher Form wurden auch für Ag/Ru(0001) [NOM87/1, SRH94/2, MiW98/1, MON88/1], für Ag/W(110) [BBP75/1] und für Cu/Mo(110) [PaB87/2] beobachtet.

Die TD-Zustände β_2 und β_3 wurden genauer untersucht. Dazu wurden vier TD-Serien zu unterschiedlichen Heizraten (4,1 K/s; 7,2 K/s; 26,9 K/s und 51,8 K/s) mit sehr geringer Schrittweite des Anfangsbedeckungsgrades (ca. 0,03 ML) aufgenommen, von denen drei in **Abb. C 14** dargestellt sind. Durch die Variation der Heizrate gelang es, die Desorptionstemperatur um bis zu 90 K zu verschieben. Die genauen Daten der TD-Maxima sind in folgender Tabelle gegeben:

β [K/s]	β_2		β_3	
	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]
4,1	990	1,25	1050	0,32
7,2	1000	1,25	1060	0,28
26,9	1040	1,25	1110	0,32
51,8	1050	1,22	1140	0,31

Die von SCHLATTERBECK mit einer Heizrate von 2,5 K/s bestimmten Werte sind 930 K für den β_2 - und 990 K für den β_3 -Zustand [Sch98/d, SPC98/1]. Diese gliedern sich gut in die Abfolge nach den Heizraten ein. Andere Literaturwerte sind im Anhang zu finden.

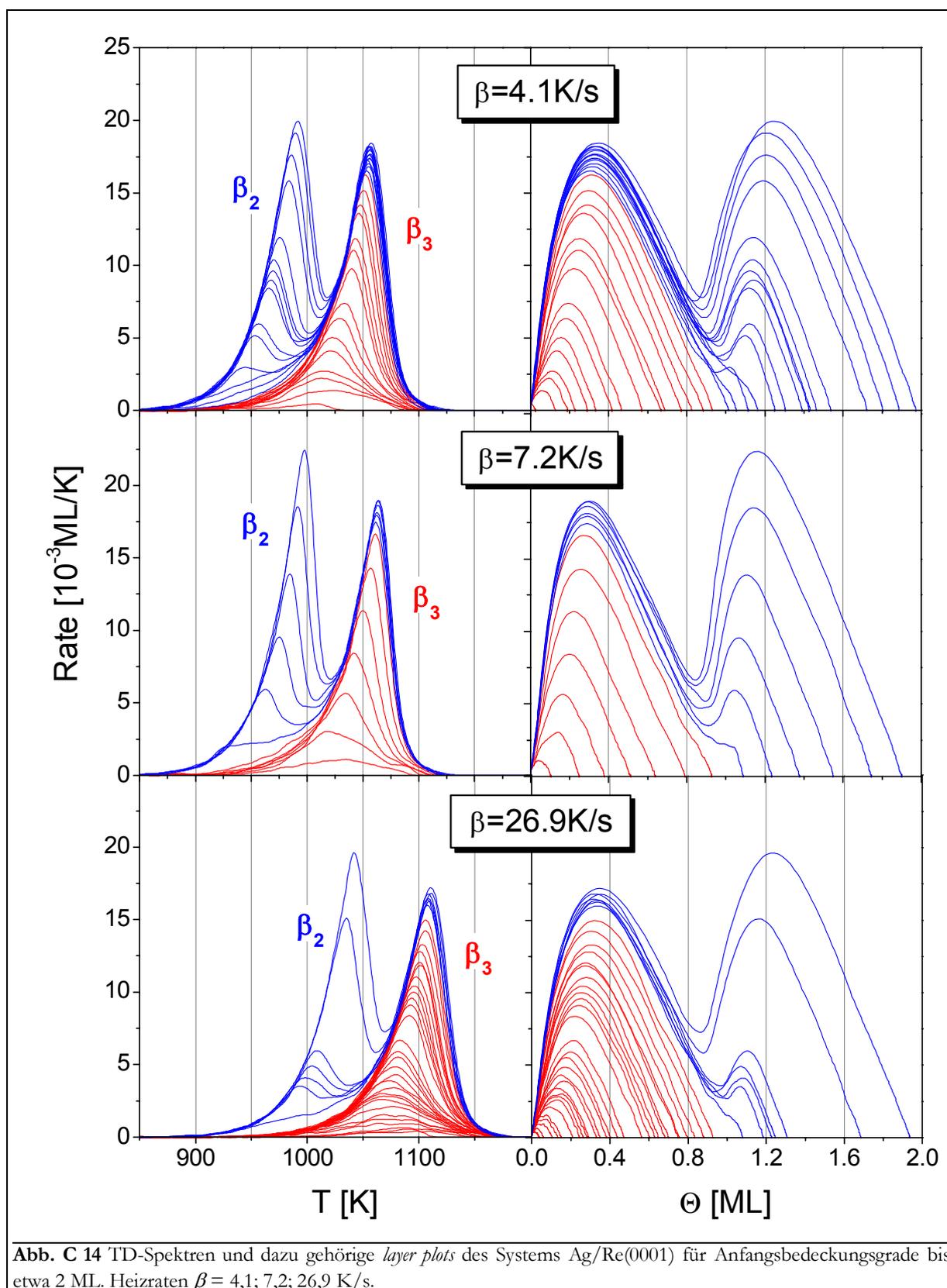


Abb. C 14 TD-Spektren und dazu gehörige *layer plots* des Systems Ag/Re(0001) für Anfangsbedeckungsgrade bis etwa 2 ML. Heizraten $\beta = 4,1; 7,2; 26,9 \text{ K/s}$.

Wie in **Abb. C 14** zu sehen ist, kommt es bei beiden Zuständen aller Serien zur Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke auf der Tieftemperaturseite des jeweiligen Zustandes. (Auch bei der nicht abgebildeten Serie mit 51,8 K/s ist dieser Effekt zu beobachten.) Spektren mit einem Anfangsbedeckungsgrad $> 0,15$ ML haben bis zur Temperatur T_G den gleichen Verlauf in der gemeinsamen Anstiegsflanke. Danach wird die Flanke zu höheren Temperaturen verlassen. Etwa 5 K nach dem Verlassen der Flanke durchlaufen die β_2 - und β_3 -Spektren mit 4,1 und 7,2 K/s ihr jeweiliges Maximum und fallen schnell auf Null ab (β_3) bzw. gehen in den β_3 -Zustand über (β_2). Die β_3 -Spektren der Serien mit 26,9 und 51,8 K/s benötigen etwa 10 K, um nach Verlassen der Anstiegsflanke ihr Maximum zu durchlaufen.

Der Verlauf der Spektren in der gemeinsamen Anstiegsflanke kennzeichnet auch hier eine Desorptionsordnung von Null. Diese resultiert aber nicht aus der Sublimation der Adspezies, sondern aus der zweidimensionalen Verdampfung, also einem 2D-Phasenübergang. Dieser Prozeß wird in Kap. A 3.3 beschrieben und ist als eine schnelle Reaktion der eigentlichen Desorption vorgelagert. Das Phasengleichgewicht hält die Konzentration der desorbierenden Adatome konstant, allerdings nur so lange, wie das 2D-Phasengleichgewicht eingestellt bleibt. Dies drückt sich in der Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke aus.

Das Gebiet des Phasengleichgewichtes (Θ ; T) ist in erster Näherung symmetrisch und bei 0 K, 0 ML und 1 ML sowie bei der kritischen Temperatur T_c und 0,5 ML begrenzt, vgl. Abb. A 12. Besonders die Ag-Desorptionspfade der Serie zu hohen Temperaturen verlassen das Gleichgewichtsgebiet bereits zu einem relativ frühen Zeitpunkt, was sich in den TD-Spektren durch die Verschiebung des Temperaturmaximums von der gemeinsamen Anstiegsflanke dokumentiert. (In Kap. 5 wird näher auf diese Zusammenhänge eingegangen, insbesondere auf die Beziehung zwischen T_G und T_c)

Für Spektren mit $\Theta_0 < 0,15$ ML liegen die Temperaturmaxima innerhalb der Serien übereinander, und zwar bei 1020 K (4,1 K/s), 1025 K (7,2 K/s), 1075 K (26,9 K/s und 51,8 K/s). In diesem Bedeckungsgradbereich ist keine gemeinsame Flankenbildung zu beobachten, und die Desorptionsordnung ist nicht Null. Vielmehr kann man aus dem konstanten Wert von T_{max} auf eine Desorptionsordnung von $n = 1$ schließen. Die Spektrenform des β_2 -Zustandes deutet darauf hin, daß es hier zu Prozessen kommt, die denen des β_3 -Zustandes entsprechen.

Die Form der *layer plots* gleicht sich für alle drei (vier) Spektrenserien, s. **Abb. C 14**. Alle TD-Pfade mit $\Theta_0 > 0,15$ ML zeigen zunächst (von Θ_0 her) einen linearen Verlauf. Nachdem das jeweilige Maximum überschritten ist, fallen sie schnell auf Null ab. Bemerkenswert ist, daß die Maxima auf einer Linie liegen, die die Bedeckungsgradachse bei 0,15 ML schneidet. Diese Linie kann der Phasengrenze der zweidimensionalen Verdampfung zugeordnet werden und demzufolge der lineare Verlauf im Bereich davor der Desorption aus dem Phasengleichgewichtsgebiet. Der Bereich auf der anderen Seite der Phasengrenze sowie die TD-Pfade mit $\Theta_0 < 0,15$ ML gehören zur Desorption aus dem Einphasengebiet.

Das Minimum zwischen dem β_2 - und dem β_3 -Zustand verschiebt sich mit zunehmendem Anfangsbedeckungsgrad zu kleineren Bedeckungsgraden. Dies ist zum großen Teil die Folge der starken Überlappung der beiden Zustände. SCHLATTERBECK fand in seinen Untersuchungen Unstetigkeiten in dieser Verschiebung und schrieb sie der Dekompression der ersten ps-Adsorbatlage in eine cp-Lage beim Aufbau der zweiten Adlage zu [Sch98/d]. Eine solche Unstetigkeit ist hier zumindest nicht auffällig. Eventuell könnte man für die TD-Serie mit 4,1 K/s einen solchen Effekt konstatieren.

Auf jeden Fall ist aber festzustellen, daß der β_3 -Zustand für Anfangsbedeckungsgrade im Bereich $1 \text{ ML} < \Theta_0 < 1,25 \text{ ML}$ weiter anwächst. Dies kann als Zeichen des o. a. und schon von SCHLATTERBECK beschriebenen Vorgangs der gleichzeitigen Desorption aus den β_3 - und β_2 -Zuständen gewertet werden.

Wie in Kap. A 4.4 dargelegt, wurden aus den TD-Spektren Desorptionsisothermen berechnet. Diese sind in **Abb. C 15** für die β_3 -Zustände der TD-Serien mit 4,1; 7,2 und 26,9 K/s dargestellt. Der Verlauf der Tieftemperaturisothermen aller Spektrenserien ist ab etwa 0,2 ML als horizontal zu bezeichnen. Für höhere Temperaturen (etwa 50 K vor dem Temperaturmaximum des jeweiligen Zustandes) und für $\Theta < 0,2$ ML zeigen die Isothermen eine positive Steigung bzw. gar keinen linearen Verlauf mehr. Die Form der Isothermen bestätigt die Annahme, daß bei der Desorption die Lage der Phasengrenze (Abb. A 12) einen entscheidenden Einfluß auf die Oberflächenprozesse nimmt.

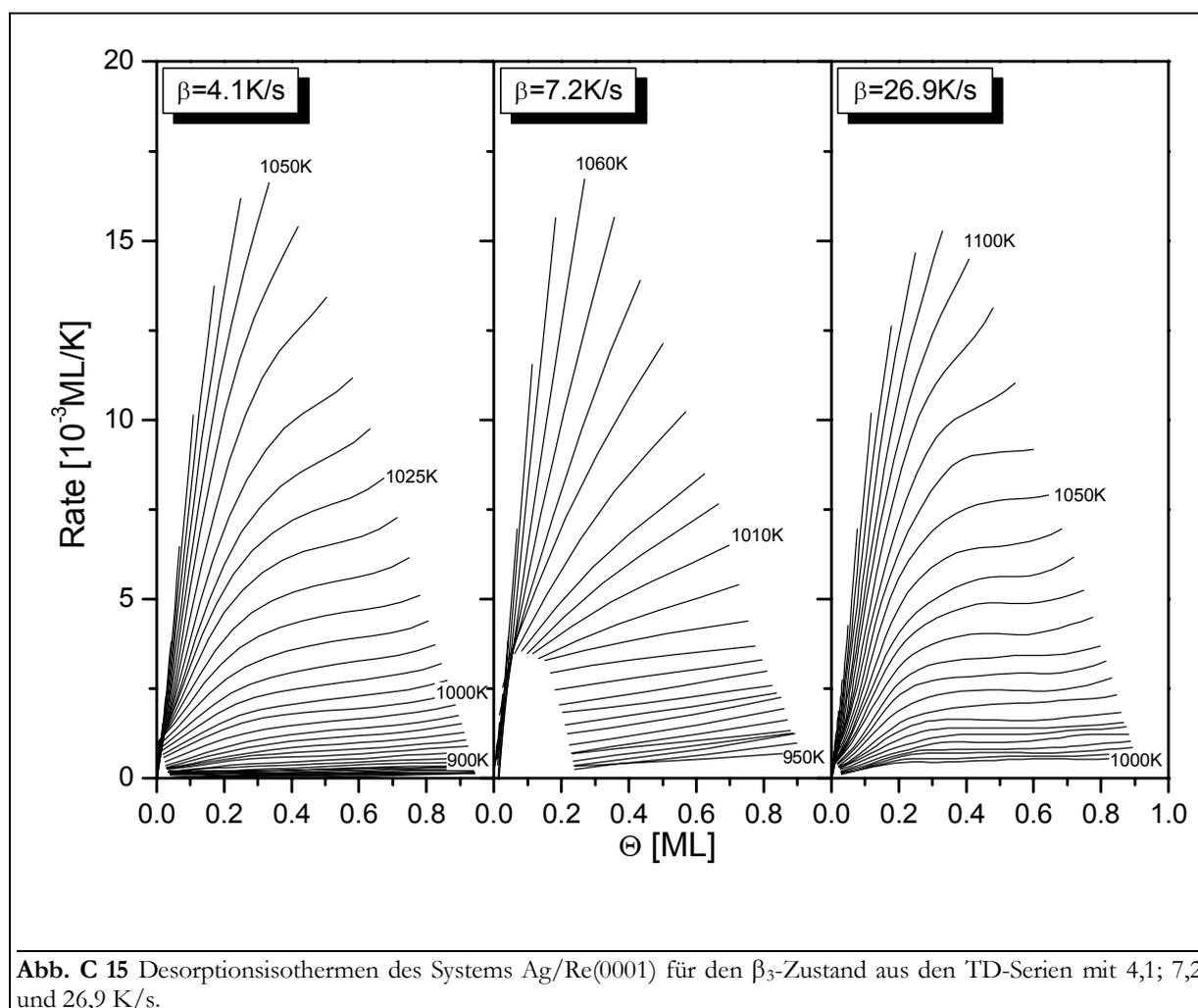


Abb. C 15 Desorptionsisothermen des Systems Ag/Re(0001) für den β_3 -Zustand aus den TD-Serien mit 4,1; 7,2 und 26,9 K/s.

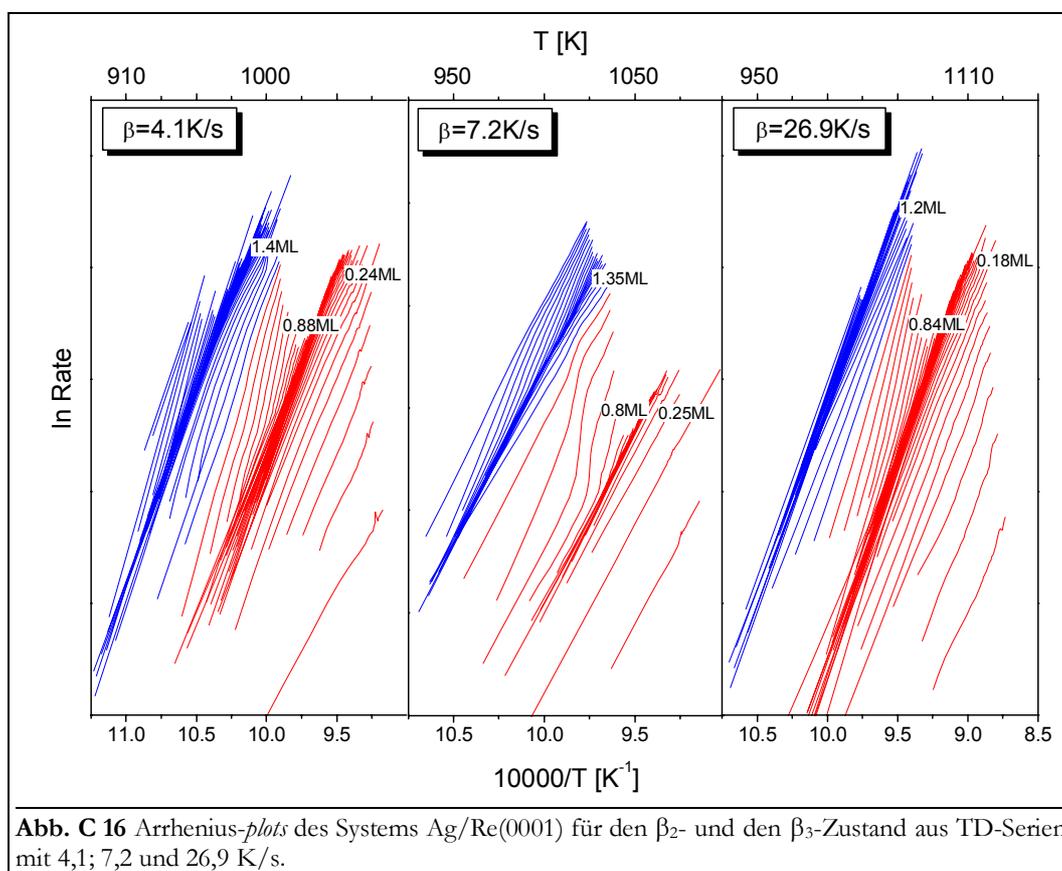
Stellt man die Desorptionsisothermen doppelt logarithmisch als *order plots* dar, so ergibt sich nach Gl. (A77) für die (annähernd) horizontalen Bereiche eine Desorptionsordnung von $n = 0$ und den restlichen Kurvenverlauf von $n = 1$. Auch für den β_2 - und den β_1 -Zustand ergibt sich ein Kurvenverlauf, der dem des β_3 -Zustandes gleicht. Die einzelnen β -Zustände sind in den *order plots* durch Bereiche eines starken Anstieges voneinander getrennt. Diese Bereiche haben keinen physikalischen Hintergrund; sie resultieren aus dem Übergang von einer Adlage zur nächsten.

Auch die Desorptionsisothermen des α -Zustandes sind durch einen horizontalen Verlauf gekennzeichnet. Es treten im gesamten Bedeckungsgradbereich keine weiteren Steigungswechsel auf, was die Desorptionsordnung von $n = 0$ sowie die Homogenität des zugehörigen Films bestätigt.

2.1.2. Desorptionsenergie

Um weitere Informationen über Bindungsverhältnisse der Silberatome zur Rheniumoberfläche zu erhalten, wurde das numerische Verfahren nach SCHLATTERBECK [Sch98/d] auf die TD-Spektrenserien angewendet. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, Aussagen über die Bedeckungsgrad- und evtl. Temperaturabhängigkeit der Desorptionsenergie zu tätigen sowie Systemparameter zu bestimmen.

Alle Spektren einer TD-Serie tragen dabei mit zur Bestimmung der Desorptionsenergie bei einem bestimmten Bedeckungsgrad bei. Deren Berechnung läuft nach dem durchgeführten Verfahren über Lebenszeitisosteren. Ebenso gut ist die energetische Auswertung auch über die Desorptionsisosteren (eine Darstellung der Desorptionsrate bei festgehaltenem Bedeckungsgrad) möglich. Da es darum geht, die exponentiellen (Arrhenius-) Parameter auszuwerten, sind in der **Abb. C 16** die Arrhenius-plots für die TD-Serien mit 4,1; 7,2 und 26,9 K/s dargestellt.



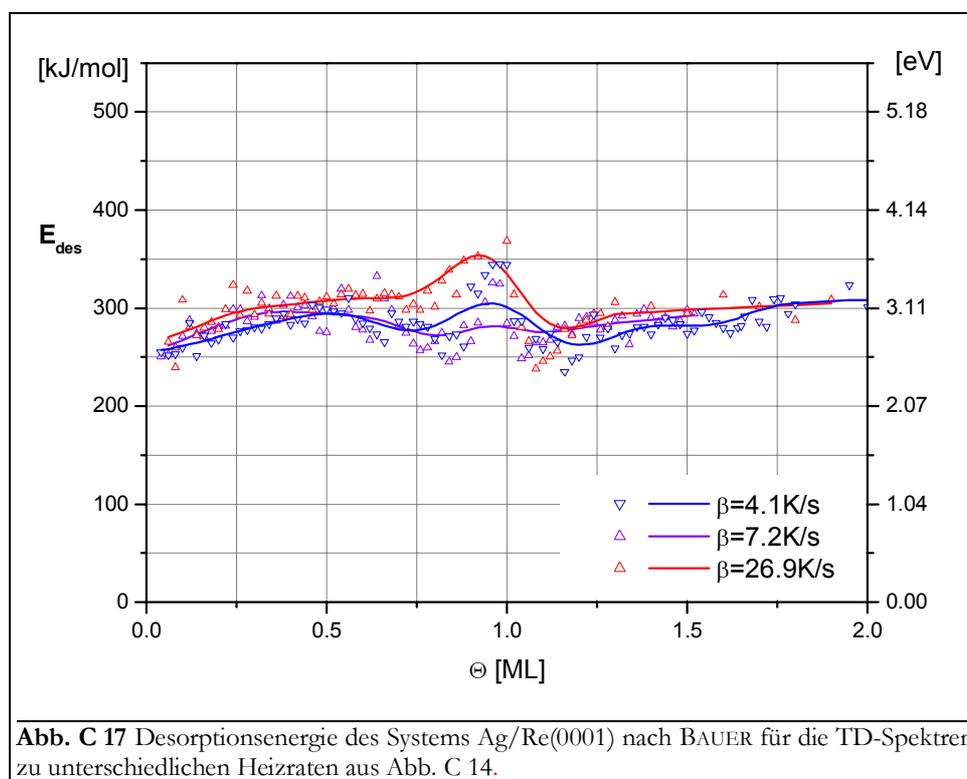
Allen drei Spektrenserien ist gemein, daß die Arrhenius-plots tatsächlich einen relativ linearen Verlauf haben. Wie in Kap. A 4.5 beschrieben, sind Knicke in den Arrhenius-plots ein Hinweis für eine zweidimensionale Verdampfung. Daß solche Knicke hier nur in sehr begrenztem Umfang auftreten, kann daraus resultieren, daß die Desorption aus einem Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur des zugehörigen Phasendiagramms (Abb. A 12), also aus dem Gleichgewichtsgebiet verläuft.

In den Bereichen zwischen 0,2 und 0,85 ML fallen die Graphen sogar zusammen, ebenso für die Serie mit 4,1 K/s ab 1,4 ML, mit 7,2 K/s ab 1,35 ML und mit 26,9 K/s ab 1,2 ML. In diesen Bereichen sollte die Desorptionsenergie relativ konstant sein. Die Bereiche mit $\theta < 0,2$ ML sind dadurch gekennzeichnet, daß die Arrhenius-plots weiter voneinander getrennt liegen und unterschiedliche Steigungen haben. Im Bereich zwischen den beiden Gebieten mit einem gemeinsamen Verlauf befinden sich Isosteren mit Bedeckungsgraden von etwa 0,2 ML oberhalb und un-

terhalb von 1 ML, was seine Ursache im Weiterwachsen des β_3 -Zustandes für $\Theta_0 > 1$ ML haben könnte.

Der Anstieg der Arrhenius-*plots* ist nach Gleichung (A79) bzw. (A80) proportional zur Desorptionsenergie. Diese wurde demzufolge für die TD-Serien mit 4,1; 7,2 und 26,9 K/s als Funktion des Bedeckungsgrades ermittelt und ist in **Abb. C 17** dargestellt.

Der **Bereich bis 0,25 ML** ist durch einen gemeinsamen Verlauf aller E_{des} -Werte und einen leichten Anstieg von 260 kJ/mol auf 290 kJ/mol gekennzeichnet. Ursache dafür ist, daß die Adatome (die in diesem Bedeckungsgradbereich aus dem Einphasengebiet der zweidimensionalen Verdampfung desorbieren) mit größer werdendem Bedeckungsgrad stärker koordiniert sind und mehr attraktive Bindungen ausbilden können. SCHLATTERBECK gibt für $E_{des}(0 \text{ ML})$ einen Wert von 250 kJ/mol an [Sch98/d, SPC97/1].



Im **Bereich von 0,25 ML bis 0,75 ML** liegt die Desorptionsenergie für alle drei TD-Serien etwa bei einem konstanten Wert von 290 kJ/mol. (In der Arbeit von SCHLATTERBECK wird ein Wert von 293 kJ/mol angegeben.) Dieser relativ konstante Verlauf kennzeichnet die Desorption aus dem schon o. a. zweidimensionalen Phasengleichgewicht, wo die Konzentration der desorbierenden Teilchen konstant bleibt, vgl. Kap. A 3.3. Der trotzdem zu verzeichnende leichte Abfall der Desorptionsenergie bei den Serien mit 4,1 und 7,2 K/s sowie der leichte Anstieg für die Serie mit 26,9 K/s deutet an, daß insbesondere bei der Serie mit der hohen Heizrate der Desorptionsbereich nahe an der kritischen Temperatur des 2D-Phasenüberganges liegt.

Der Verlauf der Desorptionsenergie von 0 bis 0,75 ML stimmt qualitativ mit äquivalenten Systemen, wie Ag/Ru(0001) [NDM87/1, NDM88/1], Ag/W(110) [KoB86/1, BBP75/1] und Ag/Mo(110) [PaB87/2] überein, s. Literaturtabelle im Anhang.

Im **Bereich von 0,75 ML bis 1 ML** steigt die Desorptionsenergie bei allen drei Serien wieder etwas an. Bei den Serien mit kleinerer Heizrate erreicht sie erneut einen Wert von 290 kJ/mol, bei der Serie mit 26,9 K/s einen Wert von 350 kJ/mol. Der geringe Anstieg im ersten Fall kann durchaus als Schwankung in einem allgemein konstanten Verlauf von 0,25 ML bis 1 ML gewertet

werden, den auch SCHLATTERBECK gefunden hat und der auch für Ag/W(110) beschrieben wurde [KoB86/1]. Der doch deutliche Anstieg der Desorptionsenergie im zweiten Fall hingegen könnte ein Anzeichen für den Übergang ins Einphasengebiet während der Desorption sein. Dagegen spricht allerdings der lineare Verlauf der Arrhenius-plots aus **Abb. C 16**. Es kann sich aber auch um ein Indiz für den Übergang zur Desorption aus der zweiten Adlage handeln. Ein Absinken der Desorptionsenergie im Bereich von 1 ML wurde bei den Systemen Ag/Ru(0001) [NDM87/1], Ag/W(110) [BBP75/1] und Ag/Mo(119) [BaB87/2] gefunden und Interlagenwechselwirkungen zugeschrieben.

Der anfängliche **Bereich** des Verlaufes der Desorptionsenergie **von 1 ML bis 2 ML** ist durch die Ausbildung eines Minimums bei etwa 1,2 ML gekennzeichnet. Dies könnte, äquivalent zu dem Verlauf der Cu-Desorptionsenergie bei etwa 0,8 ML (Kap. 1.1.2), auf einem ps-cp-Übergang basieren, der sich allerdings hier erst bei der Auffüllung der zweiten Lage ausbildet. Dieser Übergang wurde auch von SCHLATTERBECK und PARSCHAU gefunden [Sch98/d, SPC97/1, PSC97/1].

Der weitere Verlauf der Desorptionsenergie ist bei einem Wert von 300 kJ/mol als relativ konstant anzusehen. Die Werte von SCHLATTERBECK sind 250 kJ/mol bei 1 bis 1,5 ML und 273 kJ/mol bei 2 ML [Sch98/d, SPC97/1]. Es kann gemutmaßt werden, daß sich auch innerhalb der zweiten Adlage ein zweidimensionales Phasengleichgewicht einstellt, das den konstanten Verlauf bedingt.

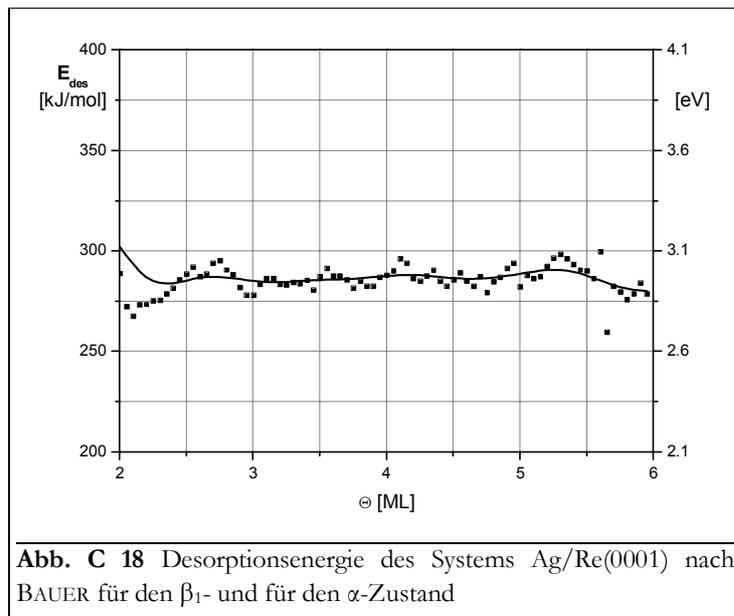


Abb. C 18 Desorptionsenergie des Systems Ag/Re(0001) nach BAUER für den β_1 - und für den α -Zustand

Der experimentelle Literaturwert für die Desorption der Multilagen von 273 kJ/mol [Sch98/d, SPC97/1] konnte mit einem Wert von 270 ± 10 kJ/mol reproduziert werden. Der Verlauf der Desorptionsenergie **im Bereich ab 2 ML** ist durch diese Konstante gekennzeichnet, vgl. **Abb. C 18**. Es wurde ungefähr das Ergebnis der Auswertung der Arrheniusparameter der Anstiegsflanke des α -Zustandes von 282 kJ/mol erhalten, das ja der Sublimationsenthalpie des Silbers entspricht (275,1 kJ/mol bzw. 284,9 kJ/mol [LPS00/1, www_01]).

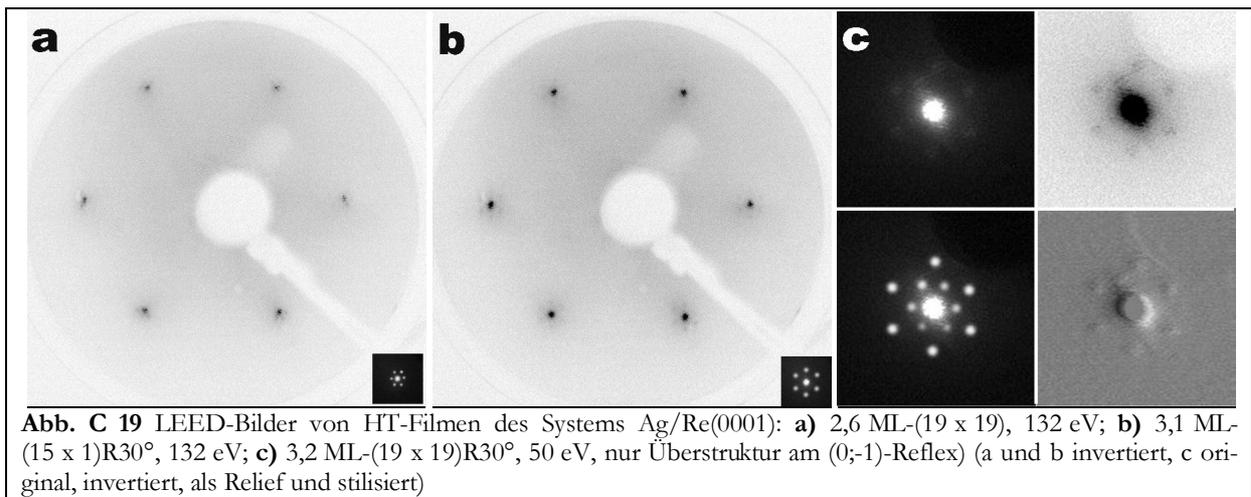
2.2. Beugung langsamer Elektronen

Bei den LEED-Untersuchungen am System Ag/Re(0001) kam es darauf an herauszufinden, in welcher Weise und bei welchem Bedeckungsgrad die Adlage relaxiert, und zumindest teilweise einen dicht gepackten (cp-) Film ausbildet. Ein pseudomorpher (ps-) Ag-Film wäre auf der Re(0001)-Oberfläche stark gespannt, was aus dem positiven *misfit* von 5,4 % herrührt. Gleichzeitig ist interessant, ob sich die Annahme aus den TD-Untersuchungen bestätigen läßt, daß der Ag-Film lagenweise bis weit in den Multilagenbereich wächst.

Ag-Filme bis zu einem Bedeckungsgrad von 1 ML erzeugen auf der Re-Oberfläche im gesamten Temperaturbereich der Messungen keine Überstrukturen zu den Re-Grundgitterreflexen, sondern erhöhen nur etwas den Untergrund. Dies wurde auch von PARSCHAU und SCHLATTERBECK für das System Ag/Re(0001) gefunden [PSC97/1, Sch98/d], wie auch von RÖDER et al. für das System Ag/Pt(111) [RBB97/1]. Offenbar kommt es im Submonolagenbereich des Sy-

stems Ag/Re(0001) entweder zur Ausbildung von einem sehr ungeordneten Film, der etwa aus (für die Bildung von Überstrukturefflexen zu) kleinen Inseln besteht, oder zum Wachstum eines sehr geordneten ps-Films, der natürlich eine (1 x 1)-LEED-Struktur erzeugt. Beim System Ag/Ru(0001) wurden allerdings im Submonolagenbereich schon hexagonale Überstrukturen gefunden: (14 x 14)R30° [KPS91/1, Par88/1] und (12 x 12) [KRS86/1].

Silberfilme auf der Re(0001)-Oberfläche zeigen in einem Bedeckungsgradbereich von 1 ML bis etwa 13 ML bei Raumtemperatur hexagonale Überstrukturen, die beim Erhitzen der Probe auf 700 K schärfer werden. Die Elementarzelle dieser Überstrukturen hat entweder die gleiche Orientierung wie das Grundgitter oder ist um 30° gegen dieses verdreht. Eine repräsentative Auswahl der beobachteten Überstrukturen ist in **Abb. C 19** dargestellt.



Die Ausbildung der Überstrukturefflexe ist Zeichen dafür, daß sich auf der Oberfläche große Inseln ausgebildet haben, die als Strukturmerkmal eine ein- oder zweidimensionale Periodizität besitzen, die ein Vielfaches des Re-Atomabstandes beträgt.

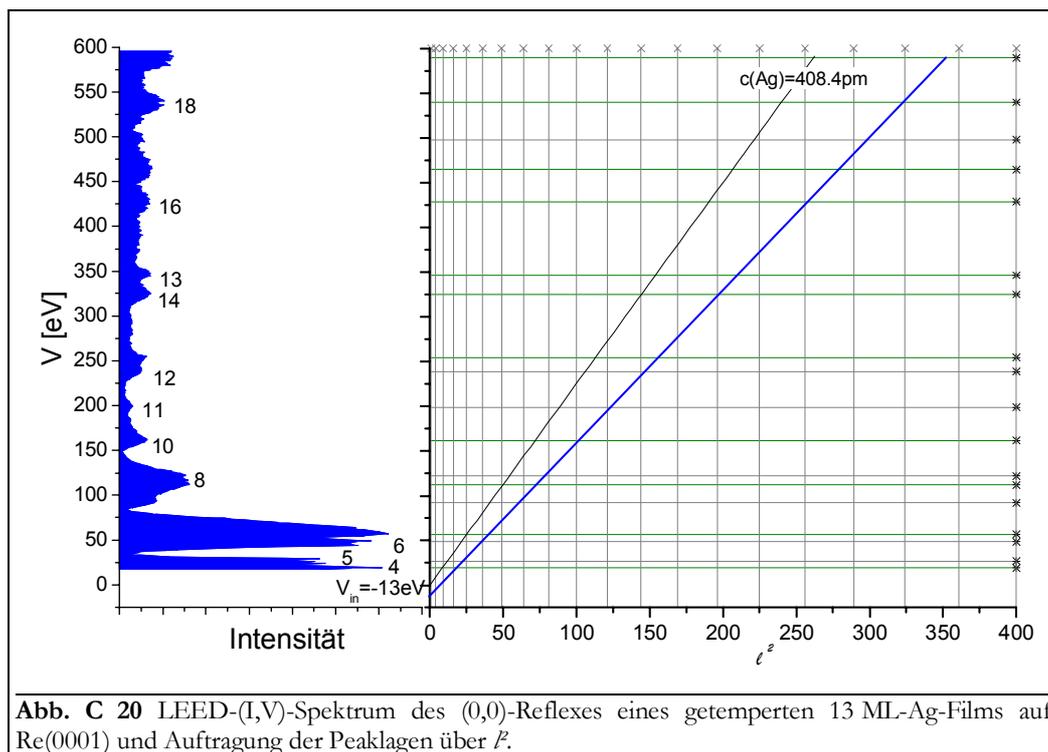
In **Abb. C 19 a** hat diese Periodizität etwa die Größe von 19 Re-Atomen. In dem LEED-Bild des 2,6 ML-Films sind nur Überstrukturefflexe der ersten Ordnung sichtbar, die nicht gegen das Grundgitter rotiert sind. PARSCHAU et al. fanden durch STM-Untersuchungen am gleichen System Adsorbatstrukturen für 3 bis 4 ML dicke Filme, die eine Periodizität von 18 Re-Atomabständen aufwiesen [PSC97/1]. Sie bezeichneten diese als Moiré-Strukturen, obwohl sie die gleiche Form haben, wie die von ihm für 2 ML-RT-Filme gefundenen dreieckigen Dislokations- (dl-) Strukturen. Letztlich könnte das LEED-Bild auch auf uniaxiale cp-induzierte Strukturen hinweisen, mit einem Radienverhältnis von Ag:Re = 19:18.

In **Abb. C 19 b** ist das LEED-Bild für einen 3,1 ML-Film dargestellt. Es sind um 30° rotierte Überstrukturefflexe der ersten Ordnung sichtbar. Solche Strukturen kennzeichnen allgemein das Auftreten von uniaxialen Korngrenzen der Oberfläche, wobei es zur Überlagerung der Signale von drei um 120° gegeneinander verdrehten Domänen der Adlage kommt. Die Überstrukturefflexe besitzen eine Periodizität von 15 Re-Atomabständen, was mit dem o. a. Radienverhältnis nicht in Übereinstimmung zu bringen ist. Entweder ergibt sich also eine Wellung der Adlage, die unabhängig vom Radienverhältnis des Systems ist, oder es handelt sich um eine zu **Abb. C 19 c** äquivalente Überstruktur, wo die Reflexe auf der unrotierten 0°-Position nicht erkennbar sind. Solch eine Anordnung der Adatome wird auch von HWANG et al. für das System Ag/Ru(0001) als (16 x 1) gefunden [HHS95/1, StH95/1], sowie von RÖDER et al. für das System Ag/Pt(111) [RBB97/1].

In **Abb. C 19 c** sind Überstrukturefflexe um den (0;-1)-Grundgitterreflex abgebildet, wie sie auch von SCHLATTERBECK für 2 bis 8 ML dicke Filme [Sch98/d] und PARSCHAU für einen 2 ML

dicken Film [PSC97/1] gefunden wurden. Sie werden als $(19 \times 19)R30^\circ$ bezeichnet. Zusätzlich zu den nicht rotierten sind hier auch um 30° rotierte Reflexe sichtbar. Nach AMMER et al. sind solche Reflexe ein charakteristisches Zeichen für die Bildung von Moiré-Strukturen [AMW97/1].

SCHLATTERBECK [Sch98/d] und PARSCHAU [PSC97/1] berichten über das Auftreten einer $\text{Re}(1 \times 1) + \text{Ag}(1 \times 1)$ -Struktur für bei Raumtemperatur präparierte Filme. Diese konnte im Rahmen der hier durchgeführten Arbeiten nicht reproduziert werden. Bei sehr dicken Filmen (etwa ab 10 bis 15 ML) werden allerdings die Überstruktureffekte langsam undeutlicher, und es bildet sich eine $\text{Ag}(1 \times 1)$ -Struktur aus. Diese Zuordnung resultiert aus der Tatsache, daß die beobachteten Reflexe einen um den Faktor $19/18$ kleineren Abstand zueinander haben als die $\text{Re}(1 \times 1)$ -Reflexe, was dem Verhältnis der Atomabstände von Ag und Re entspricht.



Mittels qualitativer **LEED-(I,V)-Untersuchungen** sollten weitere Hinweise auf die Morphologie dicker Ag-Filme erhalten werden. In **Abb. C 20** ist das zugehörige LEED-(I,V)-Spektrum eines getemperten 13 ML-Ag-Films abgebildet. Die Bragg-Maxima sind im Bereich kleiner Energien gut, im höheren Energiebereich weniger gut identifizierbar, was genaue Aussagen über die Homogenität des Films verhindert. Zur genaueren Auswertung wurden die Peaklagen in einer Darstellung der Energie über dem Quadrat der Beugungsordnung eingetragen (wobei die grünen horizontalen Linien die Hauptpeaklagen angeben). Wie in Kap. A 5.1.3 beschrieben, läßt sich nach Gl. (A87) aus dem Anstieg der Geraden, die die Schnittpunkte der Maximalagen mit den Ordnungsquadraten l^2 verbinden, der mittlere Lagenabstand des Films ermitteln. Der Anstieg, der sich für die reine $\text{Ag}(111)$ -Fläche ergeben würde, ist im Diagramm schwarz eingetragen. Am Verlauf der blauen angepaßten Geraden erkennt man, daß sich offenbar ein mittlerer Lagenabstand eingestellt hat, der unterhalb des $\text{Ag}(111)$ -Wertes von 408,4 pm liegt. Mit 355 pm erreicht er 87 % dessen, liegt aber immer noch deutlich über dem Atomabstand des Silbers von 288,9 pm. Offenbar ist der Film nicht vollständig geschlossen bzw. nicht glatt. Für das innere Potential ergibt sich ein Wert von -13 eV.

2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Um Informationen über elektronische Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, aber auch über weitere strukturelle Besonderheiten des Films zu erhalten, wurden XPS-Messungen an den 4d-Zuständen des Rheniums und an den 3d-Zuständen des Silbers durchgeführt (vgl. Kap. B 4.3.1). Dazu sind bei 500 K Ag-Filme präpariert worden, die nach erfolgter Messung auf 740 K erhitzt und nochmals vermessen wurden. Zuletzt wurde der dazugehörige Bedeckungsgrad mittels TDS ermittelt.

Trägt man die XP-Spektren einer Bedeckungsgradserie von bis zu 16 ML Ag übereinander auf, so sollten eventuelle Verschiebungen der energetischen Peaklagen sichtbar werden. Solche wurden jedoch nicht beobachtet. Auch SCHLATTERBECK hatte bei seinen Untersuchungen am gleichen System keine chemischen Verschiebungen beobachten können [Sch98/d, SPC97/1]. Die Konstanz der Peaklagen beruht auf der etwa gleichen Elektronendichte beider Stoffe, vgl. Kap. A 2.6.1 und weist darauf hin, daß die Ag-Adatome auf dem Re-Kristall in einer ähnlichen Art und Weise elektronisch gebunden sind, wie auf einem Ag-Kristall.

Erwartungsgemäß steigt in der o. a. Auftragung mit zunehmenden Ag-Bedeckungsgrad die Intensität des Ag-Signals an, während es zu einem Absinken des Re-Signals kommt. Um die dabei auftretenden Besonderheiten genauer beurteilen zu können, wurden in **Abb. C 21** die integrierten und normierten Peakintensitäten des Ag und des Re als Funktion des Bedeckungsgrades dargestellt. Zusätzlich wurde das Verhältnis der beiden Intensitäten berechnet und normiert den Intensitätskurven gegenübergestellt.

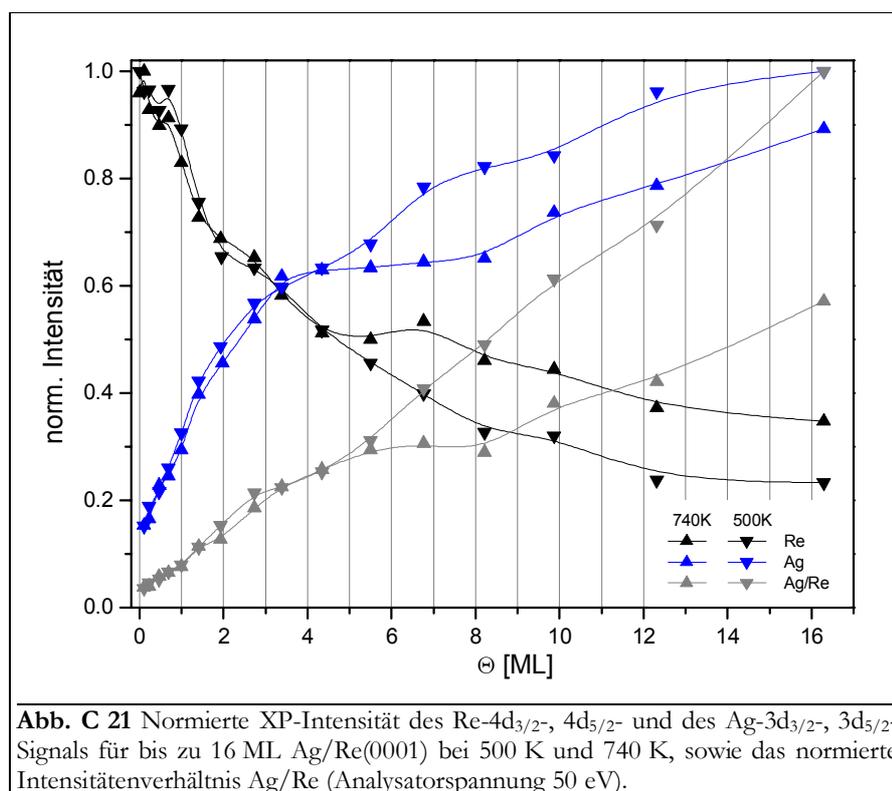


Abb. C 21 Normierte XP-Intensität des Re-4d_{3/2}-, 4d_{5/2}- und des Ag-3d_{3/2}-, 3d_{5/2}-Signals für bis zu 16 ML Ag/Re(0001) bei 500 K und 740 K, sowie das normierte Intensitätenverhältnis Ag/Re (Analysatorspannung 50 eV).

Die Intensitätskurven für die HT- (740 K) und LT-Signale (500 K) des Ag und des Re verlaufen bis zu einem Bedeckungsgrad von 3 ML annähernd linear und sind jeweils fast identisch. Ab 3 ML wird ihr Verlauf allerdings flacher. Augenscheinlich ändert sich die Morphologie der Ag-Filme bis zu einer Schichtdicke von 3 ML nicht oder nur verschwindend wenig bei Temperaturänderungen, wie es bei der Ausbildung von Adsorbatlagen erwartet wird. Von ca. 4 ML an unterscheiden sich die HT- von den LT-Kurven dergestalt, daß das HT-Re- und das LT-Ag-Signal je-

weils deutlich stärker ist. Bei diesen beiden Kurven ist auch der Effekt des Abknickens besonders stark entwickelt.

Das HT-Re-Signal hat bei 10 ML noch eine relative Intensität von 45 % gegenüber dem LT-Re-Signal mit nur 30 %. Offenbar dämpft der LT-Ag-Film die austretenden Re-XP-Elektronen stärker als der HT-Film. Dies kann davon herrühren, daß sich der Ag-Film, der für größere Bedeckungsgrade bei niedriger Temperatur relativ offen ist, bei erhöhten Temperaturen infolge von lateralen Diffusionsprozessen verdichtet. Das wurde für Ag/Re(0001) von PARSCHAU [PSC97/1], für Ag/Pt(111) [RBB97/1], für Ag/W(110) [BPT77/1], für Ag/Mo(110) [PaB87/2] und für Ag/V(100) [VaM94/1] berichtet.

Anders verhält es sich mit der Temperaturabhängigkeit der Ag-Signale vom Bedeckungsgrad. Bei 10 ML ist die Intensität des HT-Signals 72 %, des LT-Signals 82 %. Der Effekt der Streuung der aus unteren Adlagen stammenden XP-Elektronen wird hier offensichtlich durch einen zweiten Effekt, eventuell eine verringerte XP-Elektronen-Emitteraktivität des HT-Ag-Films, überschattet. Der Verlauf des Verhältnisses der HT-Ag-zu-Re-Intensitäten ist als linear zu bezeichnen, im Gegensatz zum Verhältnis der LT-Intensitäten. Letzteres knickt bei 5 ML ab und hat einen geringeren Anstieg.

Im Untersuchungsbereich scheint weder das Ag-Signal endgültig zu sättigen noch das Re-Signale auf Null zurückzugehen. Insbesondere die Intensität der Re-Signale der LT- und HT-Filme strebt bei höheren Bedeckungsgraden einem konstanten Grenzwert zu. Anscheinend können selbst bei 16 ML Ag noch genügend Re-XP-Elektronen den Adsorbatfilm durchdringen.

Der gesamte vorliegende Spektrenverlauf könnte eine Filmmorphologie widerspiegeln, die sowohl bei hohen als auch niederen Temperaturen aus relativ gut geschlossenen vier Lagen besteht, auf der dann aber offenere Lagen und/oder Kristallite aufwachsen, die sich beim Erhitzen verdichten.

2.4. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Messungen der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit wurden vorgenommen, um Informationen über die Gestalt der Probenoberfläche und die elektronische Wechselwirkung von Silber und Rhenium zu erhalten. Es wurden bis zu 10 ML dicke Ag-Filme untersucht, die bei 500 K (LT) und nach dem Erhitzen auf 670 K (HT) vermessen wurden. Der Verlauf der $\Delta\Phi$ -Kurven als Funktion des Bedeckungsgrades ist in **Abb. C 22** dargestellt.

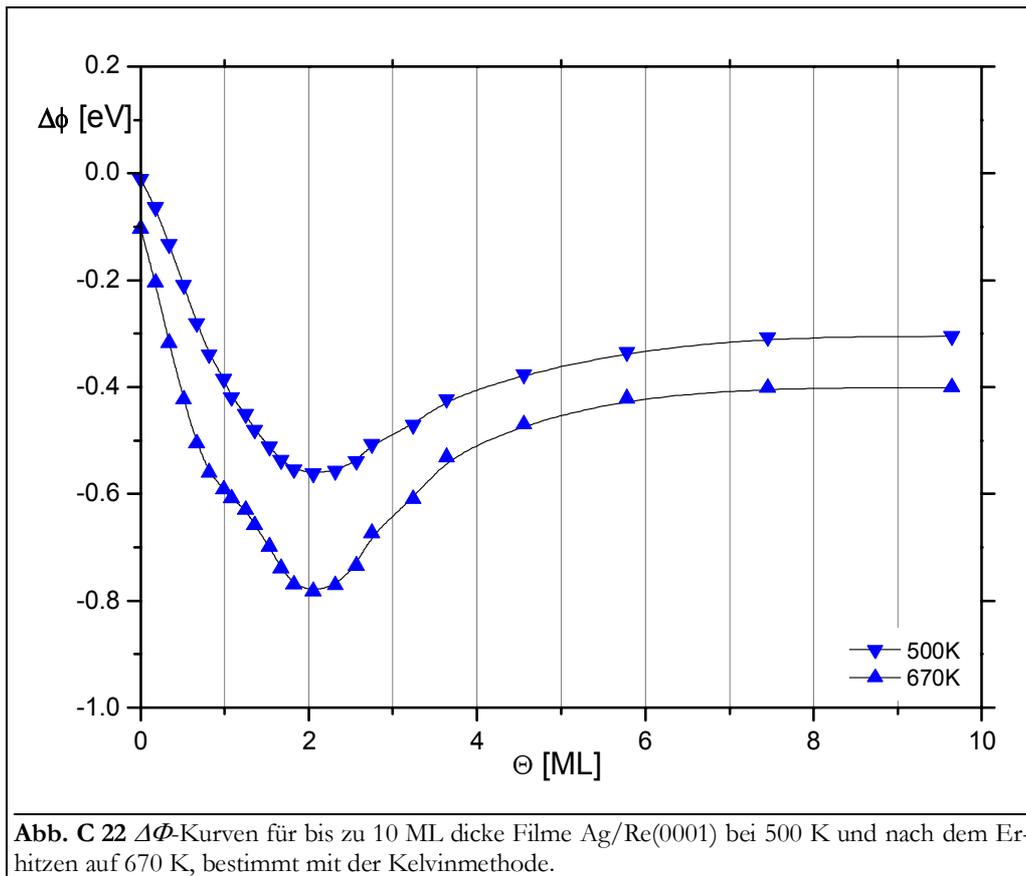
Der qualitative Verlauf der HT- und der LT-Kurven ist gleich: Im Bereich bis 2 ML kommt es zu einem steilen Abfall von $\Delta\Phi$. Nach dem Durchlaufen des Minimums (-800 meV für LT sowie -550 meV für HT) steigt Φ wieder an, und $\Delta\Phi$ nähert sich bei hohen Bedeckungsgraden einem Sättigungswert von ca. -400 meV, der erstmals ab etwa 8 ML erreicht wird.

Die XPS-Untersuchungen suggerieren, daß zwischen Re und Ag wenn überhaupt nur ein verschwindend geringer Ladungstransfer auftritt. Infolgedessen sollte sich die Elektronenaustrittsarbeit einer Ag-Schicht auf dem Re nicht merklich von der einer (111)-Oberfläche eines Ag-Kristalls unterscheiden. Der Austrittsunterschied läßt sich aus den Literaturwerten von 5,4 eV für Re [YAW00/1] und 4,3 eV [Moe68/1] bzw. 4,74 eV [Par88/1] berechnen. Es ergibt sich ein Wert von -660 bis -1100 meV. Der Endwert für 10 ML dicke Ag-Filme (LT: -350 meV; HT: -450 meV) erreicht diesen Wert nicht, auch nicht den von SCHLATTERBECK bestimmten von -750 meV [Sch98/d, SPC98/1].

Auf Grund der (erhöhten) Oberflächendiffusion von Atomen und/oder *clustern* bei erhöhten Temperaturen kommt es bereits bei der reinen Re-Oberfläche zu einer Erniedrigung von $\Delta\Phi$ um etwa 100 meV, vgl. auch Kap. 1.5. (Auch bzw. gerade Silber sollte bereits bei LT sehr mobil sein: Für Ag-Atome in der dritten Lage des Systems Ag/W(110) konnte eine Diffusionsenergie von

14,7 kJ/mol durch STM-Messungen bestimmt werden [JMN90/1], was einer Grenztemperatur von 69 K entspricht.)

Dieser Unterschied zwischen HT- und LT-Kurve ist über den gesamten Bedeckungsgradbereich zu beobachten, was darauf schließen läßt, daß dickere Ag-Schichten aus relativ glatten Lagen bestehen, auf denen es zur Oberflächendiffusion kommt. Bei $\Theta = 1$ ML, 2 ML und 3 ML sind besonders in der HT-Kurve Steigungswechsel zu beobachten. Solch ein Wechsel bei 1 ML wird auch für Ag/W(110) von FEYDT et al. [FEE01/1] und BAUER et al. [BPT77/1] angegeben. Diese können dem Abschluß der jeweiligen Lagen zugeordnet werden, wo die Austrittsarbeit wegen der sich hier ausbildenden geschlossenen und damit glatten Oberfläche größer wird.



Auch SCHLATTERBECK findet eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um 750 meV bis zu einem Bedeckungsgrad von 2 ML bei 300 bis 740 K [Sch98/d, SPC98/1]. Dabei ist die Austrittsarbeit des HT-Films ebenfalls geringer als die des LT-Films. Die dabei auftretenden Steigungswechsel schreibt auch er der Verdichtung der Oberfläche in Folge des Abschlusses der Lage bzw. dem Übergang von 2D-Gasteilchen in Oberflächeninseln zu. Im Bedeckungsgradbereich von 2 bis 4 ML bleiben bei seinen Ergebnissen die HT- und LT-Kurven jedoch auf diesem Wert. In den Messungen von BAUER et al. am System Ag/W(110) bei 300 und 500 K zeigt sich bis $\Theta = 2$ ML der gleiche Verlauf, danach ist ein Anstieg auf ca. -600 meV zu beobachten [BPT77/1].

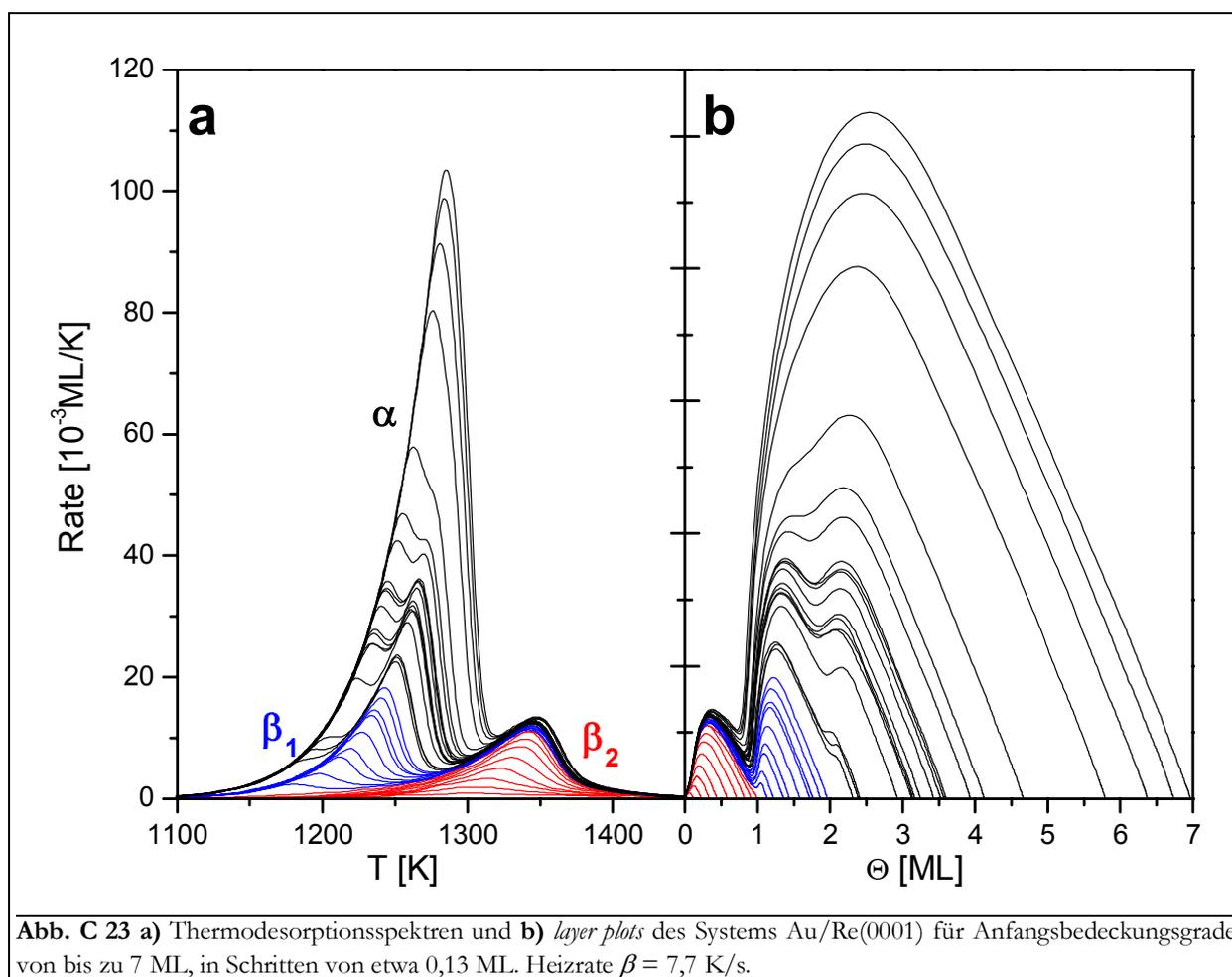
Die Frage nach der Ursache der Ausbildung des breiten Minimums bei 2 ML muß auch hier, wie schon beim System Cu/Re(0001), unbeantwortet bleiben. Fraglich ist zum einen, ob überhaupt der Effekt des Abfalls der Austrittsarbeit in diesem Zusammenhang entscheidend ist, oder ob nicht etwa das erneute Ansteigen der Austrittsarbeit über den Literaturwert für den reinen Ag-Kristall hinaus zu klären wäre. Zum anderen hat die Bildung des Minimums nicht oder nur bedingt etwas mit dem Übergang vom Lagenwachstum zum Aufwachsen von zweidimensionalen Kristalliten zu tun. Dieser Punkt wäre beim Ag/Re erst, wenn überhaupt, bei 3 ML erreicht.

3. Das System Au/Re(0001)

3.1. Thermodesorptionsspektroskopie

3.1.1. Spektrenformanalyse

Zu Beginn der TD-Untersuchung des Systems Au/Re(0001) wurden Übersichtsspektren mit anfänglichen Bedeckungsgrad-Schrittweiten von etwa 0,13 ML von Proben gemessen, die Bedeckungsgrade bis zu 7 ML aufwiesen. Es wurde mit einer Heizrate von 7,7 K/s gearbeitet, um sowohl gute Intensitäten als auch eine gute Auflösung zu erhalten. In **Abb. C 23 a** ist die resultierende TD-Serie dargestellt.



Innerhalb der TD-Serie erkennt man drei Desorptionszustände, die mit α , β_1 und β_2 bezeichnet sind. Der Zustand bei tiefsten Temperaturen ist der **α -Zustand**, der sich ab 1100 K entwickelt. Alle Spektren, die zu diesem Zustand gehören, haben zu Beginn der Desorption einen gemeinsamen Verlauf in einer exponentiellen Anstiegsflanke. Die Maxima der einzelnen Spektren liegen auf bzw. sehr nahe bei der Flanke. Sofern nicht die β -Zustände entscheidenden Einfluß auf den weiteren Verlauf der Spektren nehmen, kommt es nach dem Passieren des Maximums zu einem steilen Abfall der Desorptionsrate.

In Kap. A 4.3 wurde beschrieben, wie aus den TD-Spektren *layer plots* berechnet werden können. Diese Transformation wurde für die TD-Serie durchgeführt. Das resultierende Spektrum ist

in **Abb. C 23 b** dargestellt. Die α -TD-Pfade zeichnen sich in einem weiten Bereich durch einen konstanten Anstieg aus. Dieser Bereich ist dem Beginn der Desorption zuzuordnen, also dem Teil der TD-Spektren, der durch die Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke charakterisiert ist. (In **Abb. C 23 b** liegt er auf der rechten Seite.)

Die Spektrienform des α -Zustandes kennzeichnet eine Desorptionsordnung von $n = 0$. Dies und der Umstand, daß der α -Zustand im Gegensatz zu den β -Zuständen nicht sättigt, läßt den Schluß zu, daß es sich um eine Desorption in Form einer Sublimation bzw. Multilagensdesorption handelt. Hierbei desorbieren die Teilchen aus einem unendlichen Vorrat und mit gleichen Bindungsenergien. Auf Grund der konstanten Desorptionsordnung von Null ist es möglich, die TD-Spektren mit dem natürlichen Logarithmus der Desorptionsrate über der reziproken Temperatur aufzutragen und aus der Steigung der erhaltenen Gerade (mit Gleichung (C1) - Polanyi-Wigner-Gleichung (A24) in logarithmierter Form) die Desorptionsenergie zu berechnen. Es konnte so eine E_{des} von 360 kJ/mol berechnet werden. Dieser Wert ist etwas geringer als die Literaturangaben zur Sublimationsenthalpie des Goldes von 366 kJ/mol [www_01] und 379,3 kJ/mol [LPS00/1].

Der α -Zustand hat bei einem Anfangsbedeckungsgrad von $\Theta_0 = 3$ ML sein Maximum bei 1225 K und 2,2 ML. Dies unterscheidet ihn von den α -Zuständen der Systeme Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001), bei denen jeweils der größte Anfangsbedeckungsgrad der β -Zustände erreicht wurde (Cu: 2 ML, Ag: 3 ML). Offenbar kommt es hier zu einer Wechselwirkung zwischen dem α - und dem β_1 -Zustand. Allerdings lassen sich auch bei Messungen mit kleinerer Heizrate und damit erhöhter Auflösung keine weiteren β -Zustände, etwa wie beim Silber, detektieren.

Zusätzlich zum Sublimationszustand α werden noch zwei weitere Zustände beobachtet, die der Desorption aus diskreten Goldlagen zugeordnet und deshalb mit β_1 und β_2 bezeichnet werden. Sie liegen bei höheren Temperaturen als der α -Zustand, wobei zu bemerken ist, daß der β_1 -Zustand näher am α - als am β_2 -Zustand liegt. Möglicherweise hat der β_1 -Zustand viel Ähnlichkeit mit dem α -Zustand. Beide **β -Zustände** sättigen, und zwar der β_1 -Zustand bei 2 ML und der β_2 -Zustand bei 1 ML. Dieses Verhalten wurde zur Eichung des Bedeckungsgrades der ersten Monolage benutzt.

Damit die β -Zustände eingehend untersucht werden können, wurden drei TD-Serien mit unterschiedlichen Heizraten aufgenommen (3,68 K/s; 7,7 K/s und 32,9 K/s). Dadurch konnte das Desorptionsgebiet um 65 K verschoben werden. Es wurde meistens mit sehr kleinen Schrittweiten (0,05 ML) im Anfangsbedeckungsgrad gearbeitet, um möglichst viele Informationen zu erhalten. Die drei TD-Serien sind mit den dazu gehörigen *layer plots* in **Abb. C 24** dargestellt. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Daten der Spektrenserien zusammengefaßt:

β [K/s]	β_1		β_2	
	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]
3,68	1225	1,1	1320	0,28
7,7	1240	1,2	1340	0,28
32,9	1285	1,1	1385	0,3

Wie in **Abb. C 24** zu sehen, unterscheidet sich die Spektrienform des β_1 -Zustandes deutlich von der des β_2 -Zustandes. Ersterer zeichnet sich durch die Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke, ähnlich dem α -Zustand aus, die letzterem fehlt. Die Spektren des β_1 -Zustandes ver-

laufen fast bis zum Erreichen ihres Maximums in der exponentiellen Anstiegsflanke, um danach steil abzufallen und in den β_2 -Zustand überzugehen. Dieses Verhalten ist für eine Desorptionsordnung von Null kennzeichnend und kann einem zweidimensionalen Phasenübergang in der zweiten Adlage Gold zugeordnet werden, bei dem der Desorption von 2D-Gasteilchen der schnelle Übergang aus 2D-Inselteilchen vorgelagert ist, vgl. Kap. A 3.3.

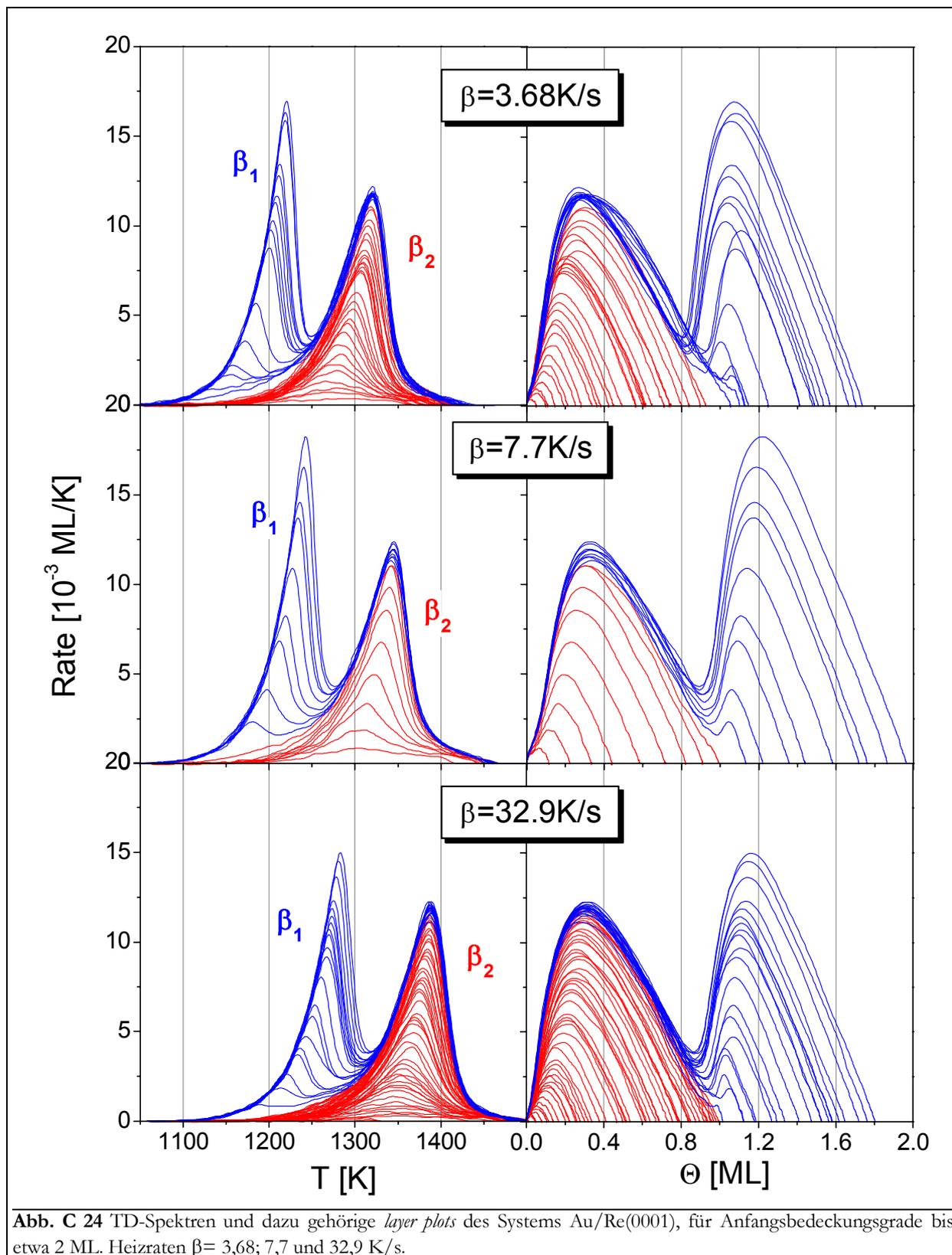


Abb. C 24 TD-Spektren und dazu gehörige *layer plots* des Systems Au/Re(0001), für Anfangsbedeckungsgrade bis etwa 2 ML. Heizraten $\beta = 3,68; 7,7$ und $32,9$ K/s.

Wie schon festgestellt wurde, hat der β_2 -Zustand eine von den anderen Zuständen stark abweichende Spektrenform. Es kommt hier nicht zur Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke. Der Zustand kann als weitgehend symmetrisch bezeichnet werden. Die Temperaturmaxima der Spektren liegen auf Linien mit positivem Anstieg. Es können folgende Werte für die Verschiebung der Temperaturmaxima ΔT_{max} mit Erhöhung des Anfangsbedeckungsgrades von 0 auf 1 ML aus den Serien mit unterschiedlichen Heizraten aus **Abb. C 24** entnommen werden:

System	Au/Re(0001)			Au/Ru(0001)			Au/W(110)	Au/Mo(110)
	β [K/s]	3,68	7,7	32,9	-	10	3,2	4,5
T_{max} [K]	1320	1340	1385	1320	1325	1270	1450	1335
ΔT_{max} [K]	50*	40	35	20	10	30*	20*	10
				[SBI91/1]	[HCH86/1] [Har87/d]	[NDM87/1]	[BBP75/1]	[Bau90/1] [PSE88/1]

Aus der Gegenüberstellung mit den Literaturwerten ist zu erkennen, daß es auch auf den glatten Oberflächen der Metalle Ru, W und Mo zum gleichen Verhalten des Au kommt. (Ebenso lassen sich Parallelen zur Desorption des Cu von der Re(0001)-Oberfläche mit $\beta = 31,8$ K/s ziehen, wo eine Maximaverschiebung von 40 K* auftritt.) Auch hier wird jeweils aus den Temperaturmaxima eine Linie mit positivem Anstieg gebildet. Die lineare Verschiebung der Maximatemperaturen kann ein Zeichen für eine Desorptionsordnung von $n = 1$ sein. Die Größe der Adsorbat-Wechselwirkungsenergie E_{ww} hätte dabei entscheidenden Einfluß darauf, daß die Maximatemperaturen nicht konstant bleiben. Dies wird auch von HARENDT [HCH86/1, Har87/d] konstatiert.

Die Linie, die durch die Maximaverschiebung der Serie mit 3,68 K/s gebildet wird, schneidet die Temperaturachse bei 1270 K. Im Gegensatz zu den Serien mit höherer Heizrate ist es hier allerdings so, daß die Maxima der Spektren bis zu einem Anfangsbedeckungsgrad von 0,2 ML bei 1280 K übereinanderliegen. Dieser Effekt tritt auch bei den in der Tabelle mit einem * gekennzeichneten Systemen auf, die mit kleiner Heizrate gemessen wurden.

Es erscheint als sicher, daß die Spektrenform (wie schon die der Systeme Cu;Ag/Re(0001)) durch den Phasenübergang der zweidimensionalen Verdampfung bestimmt wird, der auch beim β_1 -Zustand wirkt und in Kap. A 3.3 und Kap. A 3.4 beschrieben ist. Offenbar läuft die Desorption im vorliegenden Fall in einem Temperaturbereich ab, der oberhalb der kritischen Temperatur der Phasengrenze (Abb. A 12) liegt. Auch PAYNE et al. kommen nach Simulation der Gold-Desorption von der Mo(110)-Oberfläche zu diesem Schluß [PKP96/1]. Unterstützend kommt die Tatsache hinzu, daß sich die Spektrenform mit Verschiebung der Desorption zu tieferen Temperaturen (durch kleinere Heizraten) der der Cu/Re- bzw. Ag/Re-Systeme annähert (die eher durch die Desorption aus einem Phasengleichgewicht heraus gekennzeichnet sind).

Im Gegensatz dazu liegen bei der Au-Desorption von offenen Wolfram-Oberflächen die Temperaturmaxima konstant bei 1420 K (Au/W(111) [MSD91/1], Au/W(211) [KoB84/1]). Dies ist ein eindeutiges Kriterium für eine Desorptionsordnung von $n = 1$, die hier dadurch hervorgehoben wird, daß die Au-Adteilchen auf Grund der rauheren Oberflächenmorphologie nicht in der Weise miteinander wechselwirken können, daß es überhaupt zur 2D-Verdampfung kommen kann, vgl. auch Kap. 4.

Die *layer plots* aller drei Spektrenserien aus Abb. C 24 haben etwa die gleiche Form. Für den β_1 -Zustand ähnelt der Verlauf den bei den Systemen Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001) gefundenen, vgl. Kap. 1 und Kap. 2. Nach dem linearen Anstieg, der sich in dem Verlauf der TD-Spektren in der gemeinsamen Anstiegsflanke manifestiert, durchlaufen die TD-Pfade Maxima, die wie bei den

o. a. Systemen auf einer Linie liegen und die Phasengrenze der 2D-Verdampfung repräsentieren. Danach fallen sie schnell ab und gehen schließlich in den β_2 -Zustand über.

Der Anstieg der β_2 -TD-Pfade zu Beginn der Desorption ist ebenfalls relativ linear, jedoch läßt sich in allen drei Serien eine leichte Krümmung feststellen. Noch stärker ist diese für $\Theta_0 < 0,15$ ML ausgeprägt. Die Krümmung der TD-Pfade spiegelt die besondere Desorptionskinetik des Systems wider, die bereits beschrieben wurde. Die Maxima der β_2 -layer plots liegen ebenfalls auf gemeinsamen Linien. Diese schneiden die Θ -Achse bei 0,15 ML.

Wie bei Ag/Re(0001) und bei Cu/Re(0001) teilweise beobachtet, kommt es auch hier zu einem Weiterwachsen des β_2 -Zustandes im Bereich von 1 ML bis ca. 1,2 ML, was wiederum aus der gleichzeitigen Desorption von Teilchen aus der ersten und zweiten Lage in diesem Bereich resultiert.

In Kap. A 4.4 wurde beschrieben, wie man aus einer Serie von TD-Spektren Desorptionisothermen berechnet. Das Ergebnis der Transformationen der TD-Serien aus Abb. C 24 ist in Abb. C 25 dargestellt.

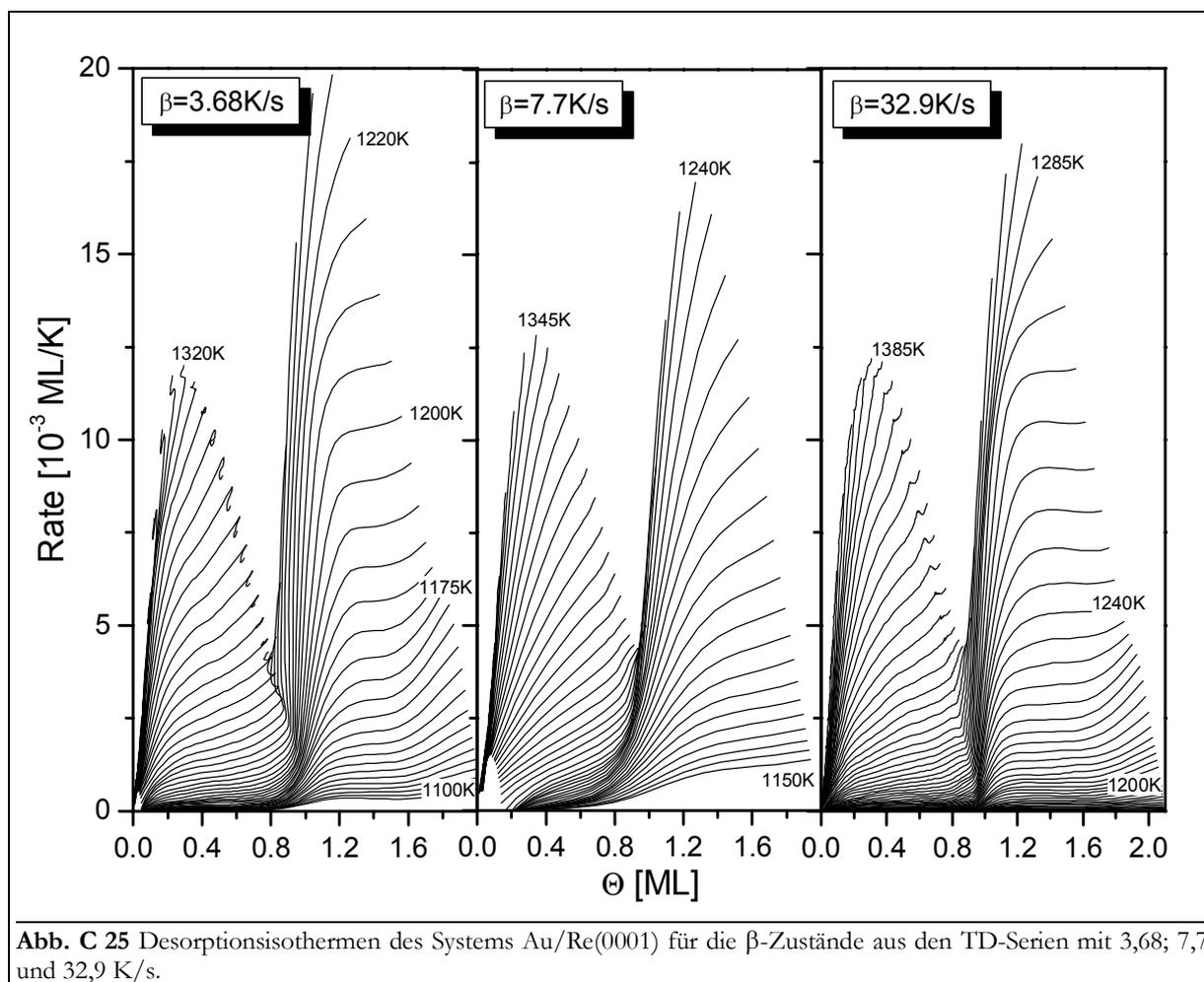


Abb. C 25 Desorptionisothermen des Systems Au/Re(0001) für die β -Zustände aus den TD-Serien mit 3,68; 7,7 und 32,9 K/s.

Im Gegensatz zur Desorption von Cu oder Ag von der Re(0001)-Oberfläche sind alle Isothermen des β_2 -Zustandes durch einen positiven Anstieg gekennzeichnet. Dies ist ein weiteres Anzeichen für die spezielle Desorptionskinetik dieses Zustandes und schließt eine Desorptionsordnung von $n = 0$ sicher aus. Aus den *order plots*, einer doppeltlogarithmischen Darstellung der Desorptionisothermen, läßt sich für diesen Bereich keine ganzzahlige Desorptionsordnung

bestimmen. Dies liegt an der Kompliziertheit der Desorption, die mit Gl. (A73) offenbar nicht vollständig beschrieben werden kann.

Der β_1 -Zustand (besonders der Serien mit 3,68 und 32,9 K/s) wird durch zwei Bereiche repräsentiert, in denen die Isothermen unterschiedliche Verläufe haben. Der erste Bereich erstreckt sich über Bedeckungsgrade von 1,2 bis 1,5 ML und bis zu Temperaturen etwa 20 K unterhalb der Maximumtemperatur. Hier zeigen die Isothermen einen horizontalen Verlauf, was die Desorption aus dem Gleichgewichtsgebiet der 2D-Verdampfung kennzeichnet. Außerhalb dieses Gebietes haben die Isothermen einen positiven Anstieg, der sich mit einer Desorptionsordnung von $n = 1$ in den *order plots* identifizieren läßt (wenn man von dem Gebiet mit $\Theta \approx 1$ ML absieht, in dem sich der Lagenübergang vollzieht).

Die gedachten Grenzlinien zwischen den beiden Bereichen stellen die Phasengrenze der 2D-Verdampfung dar, vgl. Kap. A 4.5 und Kap. 5. Im Gegensatz zur symmetrischen Form der Phasengrenzlinie nach einer einfachen thermodynamischen Näherung (BWA), s. Abb. A 12, ist der Verlauf dieser Phasengrenze stark asymmetrisch. Die kritische Bedeckung liegt hier nicht bei 0,5 ML, sondern bei etwa 0,35 ML. Hier spielen offenbar zusätzliche Phänomene eine Rolle. BAUER et al. beobachten denselben Verlauf der Phasengrenze für den Zustand der zweiten Lage des Systems Au/Mo(110). Sie schreiben diesen Effekt dem 2D-Übergang der Inselmorphologien von einer nadelartigen in eine isometrische Form beim Überschreiten des Bedeckungsgrades von 1,4 ML und den damit verbundenen elektronischen und kristallographischen Veränderungen zu [KoB84/2, PSB88/1, Bau90/1]. Solche strukturellen Übergänge werden auch von HILDNER et al. für Au/W(110) beobachtet [HJW97/1].

Der nicht abgebildete Bereich des α -Zustandes ist durch einen durchgängig horizontalen Verlauf der Desorptionsisothermen gekennzeichnet, was die Annahme der Desorptionsordnung von $n = 0$ unterstreicht und damit die Desorption als eine Art der Sublimation erklärt.

3.1.2. Desorptionsenergie

Analog zur Berechnung der Isothermen können auch Desorptionsisosteren erhalten werden. Dabei tragen alle Spektren von dem Bedeckungsgrad, der der einzelnen Isotherme zugeordnet

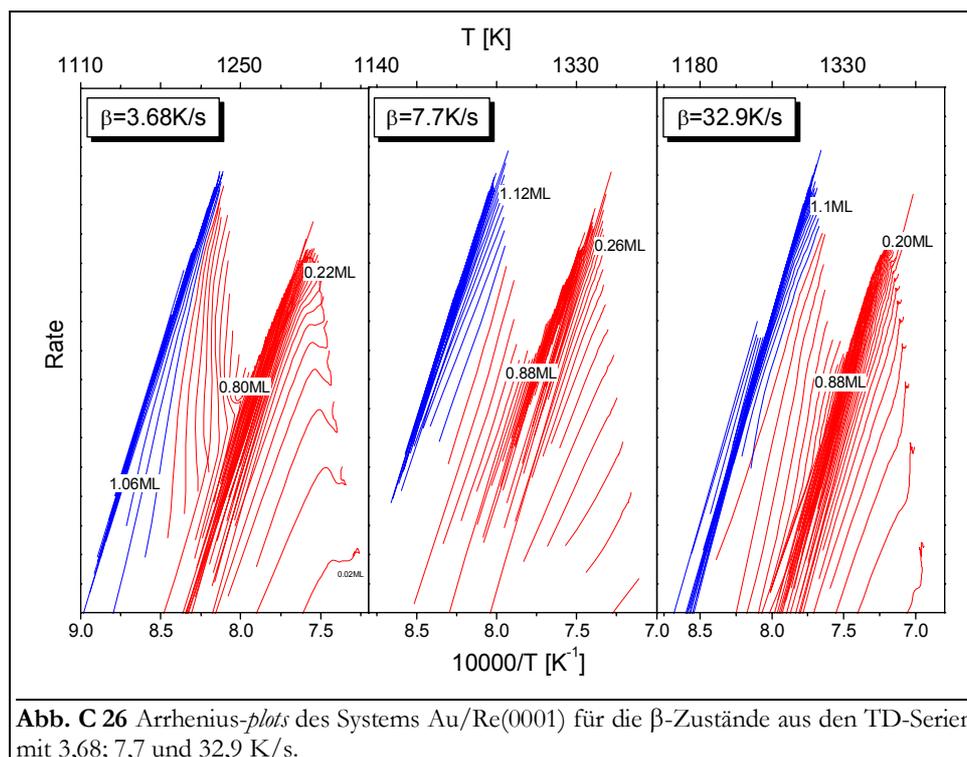


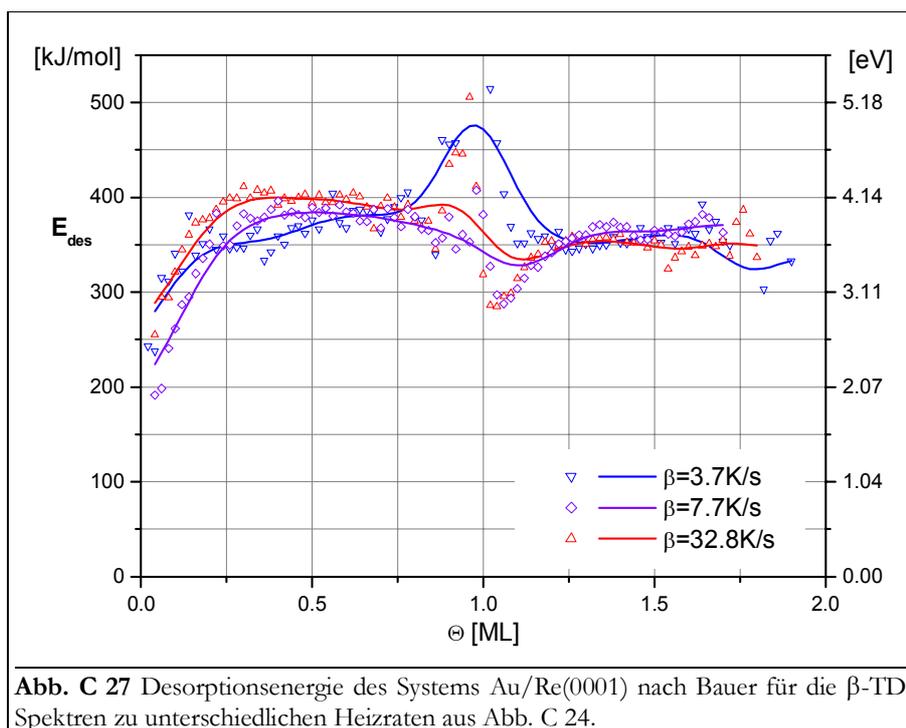
Abb. C 26 Arrhenius-plots des Systems Au/Re(0001) für die β -Zustände aus den TD-Serien mit 3,68; 7,7 und 32,9 K/s.

wird, zum Verlauf der Isostere bei. Stellt man derartige Graphen logarithmisch in der Desorptionsrate und reziprok in der Temperatur dar, so erhält man Arrhenius-*plots*, die im einfachsten Fall einen linearen Verlauf aufweisen sollten. Diesen kann wiederum die Desorptionsenergie nach Gl. (A75) (bzw. Gl. (A76) für Lebenszeitisosteren) entnommen werden. Ein repräsentativer Satz von Arrhenius-*plots* für die drei gemessenen TD-Serien ist in **Abb. C 26** dargestellt.

Auffällig ist als erstes, daß die Mehrzahl der Graphen tatsächlich linear ist, was auf eine einheitliche Desorptionskinetik hinweist. Eine Ausnahme bilden zwei Bereiche der TD-Serie mit $\beta = 3,68 \text{ K/s}$, und zwar mit $\Theta < 0,2 \text{ ML}$ und $0,8 \text{ ML} < \Theta < 0,9 \text{ ML}$. Diese Bereiche sind durch Steigungswechsel gekennzeichnet, die ein Hinweis auf die Nähe der Phasengrenze der 2D-Verdampfung sein könnten.

Weiterhin ist zu bemerken, daß die Arrhenius-*plots* aller drei Serien von etwa 1,2 ML an einen jeweils gemeinsamen Verlauf haben. Dies ist wohl ein Kennzeichen für die Desorption aus dem Gleichgewichtsgebiet der 2D-Verdampfung in der zweiten Lage. Ein solcher gemeinsamer Verlauf kann für den Bedeckungsgradbereich der ersten Lage nicht gefunden werden.

Wie o. a. ist es möglich, aus den Arrhenius-*plots* die Desorptionsenergie zu ermitteln. Nach dem Verfahren von SCHLATTERBECK, das sich auf Arbeiten von BAUER bezieht, werden auf numerischem Wege aus Lebenszeit-Arrhenius-*plots* E_{des} -Werte bestimmt. Nach diesem Verfahren wurden die drei TD-Serien ausgewertet. Der Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades ist in **Abb. C 27** wiedergegeben.



Zu **Beginn des Bedeckungsgradbereiches** (bis 0,25 ML) kommt es bei allen drei TD-Serien zu einem Anstieg der Desorptionsenergie, der bei ca. 250 bis 300 kJ/mol beginnt und bereits für die Au-Desorption von anderen Oberflächen beobachtet wurde: Au/Ru(0001) [KPS91/1, NOM87/1, Har87/d, HCH86/1], Au/W(110) [KoB86/1, BBP75/1], Au/Mo(110) [PSB88/1] (vgl. auch TDS-Literaturtabelle im Anhang). Hervorgerufen wird dies durch die zunehmende attraktive laterale Gesamt-Wechselwirkung der Gold-Atome auf Grund der zunehmenden Koordination.

Für die **TD-Spektren mit 3,68 K/s** steigt die Desorptionsenergie ab etwa 0,25 ML um ca. 80 kJ/mol bis auf einen Wert von 380 kJ/mol bei 0,75 ML fast linear an. Von diesem Punkt an

vergrößert sich der Anstieg, und es wird ein Wert von ca. 460 kJ/mol bei 1 ML erreicht. Diesen Verlauf kann man damit erklären, daß auf der Oberfläche hauptsächlich Teilchen in der 2D-Gasphase existieren, die mit größer werdendem Bedeckungsgrad immer mehr attraktive Wechselwirkungen ausbilden. Beim System Au/W(110), das auch mit kleiner Heizrate (4,3 K/s) vermessen wurde, konnte ein vergleichbarer Verlauf beobachtet werden [KoB86/1].

Demgegenüber stehen die Ergebnisse, die NIEMANTSVERDRIET et al. bei Messungen am System Au/Ru(0001) mit einer Heizrate von 3,2 K/s erhielten [NDM87/1]. Die Autoren geben ein Absinken der Desorptionsenergie im Bereich von 0 bis 0,7 ML von 400 auf 330 kJ/mol an und erklären dies mit repulsiven Adteilchenwechselwirkungen. Dies erscheint unwahrscheinlich, da auf Grund des Vergleiches mit dem System Au/Ru(0001) [MiW98/1] (und anderen, s. Literaturtabelle) auch Au-Atome auf der Ru-Oberfläche attraktive Wechselwirkungen ausbilden sollten. Eventuell könnte man allenfalls eine Verringerung der attraktiven Wechselwirkungen auf Grund von Verspannungen der Adlage annehmen.

Für die **TD-Serien mit höheren Heizraten** ist der Verlauf der Desorptionsenergie durch das Auftreten zusätzlicher Effekte im Verlauf der Desorptionsenergie der Serie mit 3,58 K/s gekennzeichnet. Zunächst kommt es zur Ausbildung eines Maximums bei 0,3 ML (380 kJ/mol für 7,7 K/s und 400 kJ/mol für 32,8 K/s), das ca. 50 kJ/mol über dem erwarteten Kurvenverlauf liegt. Die Ursache dafür kann nicht eindeutig geklärt werden. Auf jeden Fall scheinen entweder der Temperaturbereich der Desorption oder die Meßgeschwindigkeit eine Rolle zu spielen. Als zweite Besonderheit fällt auf, daß bei etwa 1 ML der Anstieg von E_{des} durch das Auftreten eines Minimums bei 1,05 ML begrenzt wird und E_{des} nur etwa 350 kJ/mol erreicht.

Ein etwa konstanter Verlauf der Desorptionsenergie wird für Au/Ru(0001) bei $\beta = 10$ K/s gefunden [KPS91/1, Har87/d, HCH86/1]. BAUER et al berichten über einen konstanten Verlauf mit einem starken Abfall der Desorptionsenergie ab 0,7 ML für Au/W(110) [BBP75/1] und für Au/Mo(110) [PSB88/1]. Der bedeckungsgradunabhängige Teil der Desorptionsenergie wird jeweils mit attraktiven Wechselwirkungen der Adteilchen in einer Lage erklärt und das Absinken mit Wechselwirkungen der Adteilchen aus verschiedenen Lagen.

Im **Bereich von 1 ML bis 2 ML** kommt es zunächst, wie o. a., bei höheren Heizraten zum Auftreten eines Minimums bei 1,05 ML. Dieses könnte durch einen ps-cp-Übergang hervorgerufen werden, der auftritt, sobald die zweite Adlage beginnt sich auszubilden. Bei der TD-Serie mit

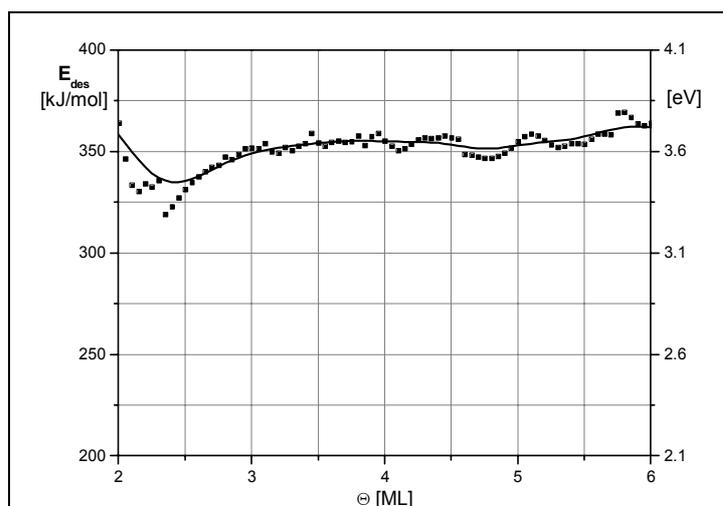


Abb. C 28 Desorptionsenergie des Systems Au/Re(0001) nach Bauer für den α -TD-Zustand

3,68 K/s könnte dieser Übergang deshalb nicht zur Ausbildung des Minimums führen, weil das System mehr Zeit hat zu relaxieren. Eventuell führt das System den Phasenübergang unter diesen Bedingungen erst bei 1,8 ML durch, was das Auftreten des Minimums bei diesem Bedeckungsgrad erklären würde. Ein temperatur- und bedeckungsgradabhängiger ps-cp-Übergang wurde beispielsweise von BAUER für die erste Lage des Systems Cu/Mo(110) beobachtet [Bau90/1].

Ab etwa 1,25 ML ist der Verlauf der Desorptionsenergie für alle TD-Serien unabhängig vom Bedek-

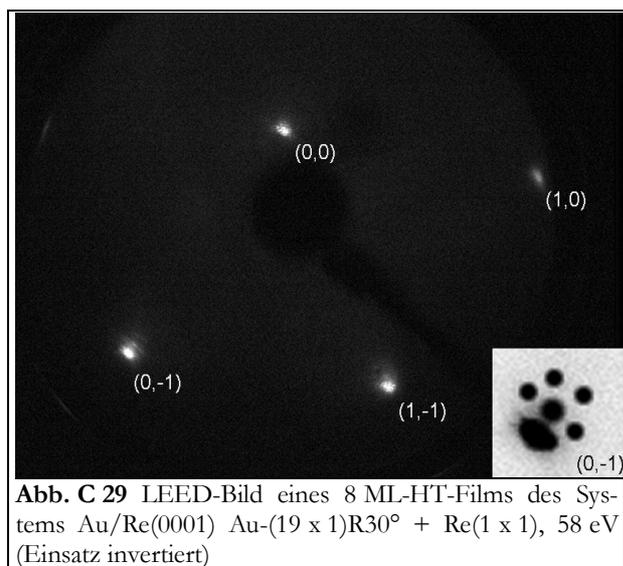
kungsgrad und liegt etwa bei 350 kJ/mol, wenn man von dem o. a. Minimum bei 1,8 ML absieht. Dies ist ein weiteres Kennzeichen für die Desorption aus dem Phasengleichgewicht der 2D-Verdampfung in der zweiten Lage.

Der Verlauf der Desorptionsenergie im Bereich ab 2 ML ist in **Abb. C 28** dargestellt. Zwischen 2 ML und 3 ML bildet sich ein Minimum aus, dessen physikalischer Hintergrund nicht eindeutig geklärt werden kann und ein Hinweis auf die Wechselwirkungen des α - mit dem β_1 -Zustand sein könnte. Ab 3 ML liegt der E_{des} -Wert praktisch konstant bei 355 ± 10 kJ/mol, was sich mit dem aus der Anstiegsflanke des α -Zustandes berechneten Wert von 360 kJ/mol deckt und etwas unterhalb der Sublimationsenthalpie des Goldes liegt (366 kJ/mol [www_01], 379,3 kJ/mol [LPS00/1]).

3.2. Beugung langsamer Elektronen

Am System Au/Re(0001) wurden auch LEED-Messungen durchgeführt, um strukturelle Informationen über Goldschichten verschiedener Dicke zu erhalten. Insbesondere interessierten hierbei mögliche Relaxationen auf Grund des *misfits* von +5,2 %.

Leider konnten für Bedeckungen bis in den Multilagenbereich weder für HT- (870 K) noch für LT-Filme (500 K) LEED-Überstrukturen beobachtet werden. Allerdings kam es bereits im Submonolagenbereich zu einer Aufhellung des Untergrundes. Dies deutet darauf hin, daß sich ungeordnete Strukturen ausbilden. Im vergleichbaren System Au/Ru(0001) wurde von HWANG et al. im Submonolagenbereich ein DLA-Wachstum von dendritischen Inseln beobachtet [HSG91/1, GGK93/1], vgl. Abb. C 51 a. Die sich ausbildenden Strukturen sind kleiner als die Kohärenzzone des Elektronenstrahls, so daß keine Überstruktureflexe entstehen können. WANDELDT et al. beobachten allerdings ab 1 ML Au/Ru(0001) die Ausbildung von hexagonalen Satelliten, die sich um die Grundgitterreflexe anordnen und gegenüber diesen azimuthal um 30° verdreht sind [KPS91/1]. Von HARENDT wurden ebenfalls solche Überstruktureflexe für Au/Ru(0001) gefunden, allerdings sind diese gegenüber dem Grundgitter nicht verdreht [Har87/d, HCH86/1].



Erst für einen 8 ML-Film konnte auch hier eine solche Überstruktur für das System Au/Re(0001) gefunden werden, siehe **Abb. C 29**. In diesem LEED-Bild sind mehrere Details zu erkennen. Einerseits sind die Re-Grundgitterreflexe als intensivste Struktur abgebildet. Zum anderen wird aber auch das Au-Grundgitter (dessen größerer Gitterparameter sich als kleinerer Abstand der Reflexe dokumentiert) abgebildet, um dessen Grundgitterreflexe hexagonale Satelliten sichtbar sind, die um 30° gegen das Re-Gitter verdreht sind.

Dieses LEED-Bild kann der Ausbildung einer uniaxialen Wellung der Oberfläche zugeordnet werden, wie sie z. B. von HILDNER et al. mittels STM-Untersuchungen am System Au/W(110) für einen

7,6 ML dicken Film gefunden wurde [HJW97/1], vgl. **Abb. C 54**. Die Abstände der Reflexe in der Überstruktur betragen ca. $1/19$ derer des Grundgitters des Re. Dies läßt den Schluß auf eine Anordnung der Adatome auf der Oberfläche zu, bei der immer noch 19 Re-Atomen ein 18. Au-Atom einen äquivalenten Gitterplatz besetzt (wie man aus einem Vergleich der Gitterabstände auch erwarten würde: Re: Au = 18:19). Da sich die Relaxation in drei um 120° gegeneinander ver-

drehten Domänen anordnen kann, kommt es zur Ausbildung der Überstruktur in allen drei Domänen-Richtungen.

Nicht auszuschließen ist aber auch eine andere Interpretation, wonach es sich um eine zwei-dimensionale Rekonstruktion der Probe handelt (dl- oder Moiré-Strukturen) und weitere Reflexe auf Grund kleiner Inselgrößen bzw. systematischer Reflex-Auslöschungen nicht sichtbar sind.

Bei noch größeren Bedeckungsgraden verschwinden schließlich sowohl die Re-Grundgitter- als auch die Au-induzierten Überstrukturreflexe, und man erhält ein (1 x 1)-LEED-Bild des epitaktisch aufgewachsenen hexagonalen Goldfilms.

Ein Au-Film von 13 ML Dicke wurde auch mittels LEED-(I,V)-Messungen untersucht. In **Abb. C 30** ist das LEED-(I,V)-Spektrum zusammen einer Auftragung der Elektronenenergie der Bragg-Maxima über dem Quadrat der Beugungsordnung abgebildet.

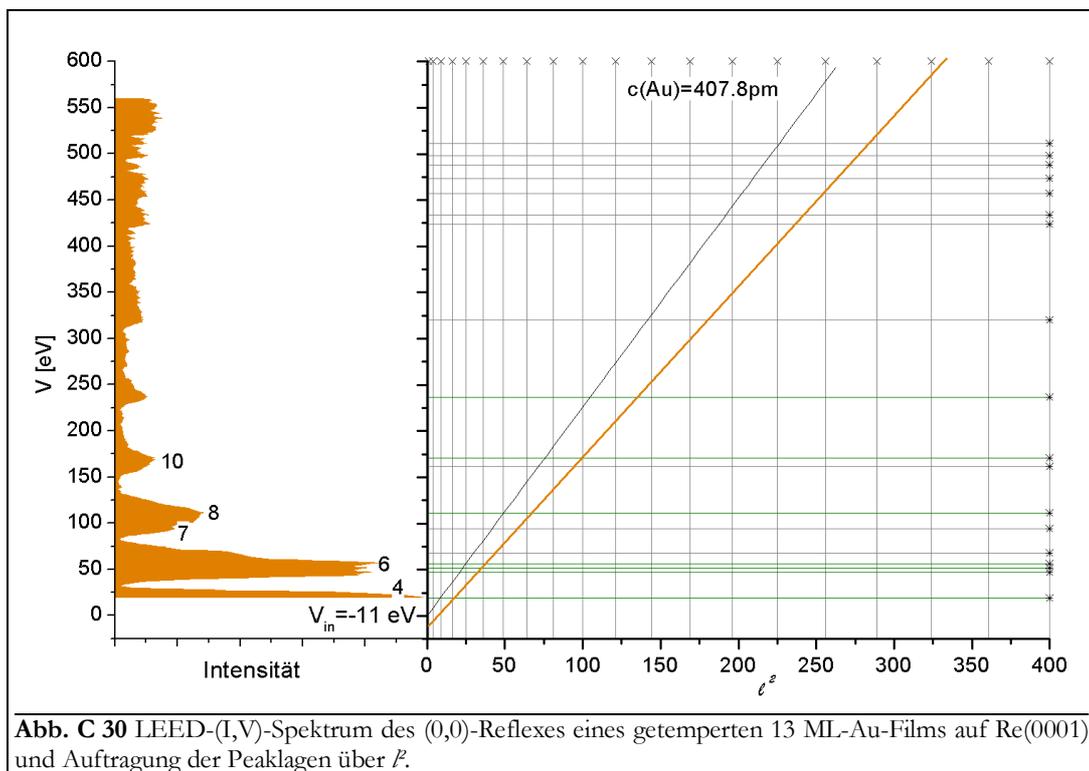


Abb. C 30 LEED-(I,V)-Spektrum des (0,0)-Reflexes eines getemperten 13 ML-Au-Films auf Re(0001) und Auftragung der Peaklagen über l^2 .

Die Bragg-Maxima sind nur im unteren Energiebereich gut identifizierbar. Das kann ein Zeichen dafür sein, daß es sich um einen recht ungeordneten Film handelt. Nach Gl. (A87) sollten die Schnittpunkte der Peaklagen der Bragg-Maxima (Hauptmaxima: grün) mit den Quadraten der Beugungsordnung auf einer Linie liegen, aus deren Anstieg sich der mittlere Lagenabstand ergibt. Am kleineren Anstieg der Ausgleichsgerade der Schnittpunkte (orange Linie) erkennt man, daß sich ein kleinerer Wert als der der Au(111)-Fläche von 407,8 pm ergibt. Er beträgt 89 % davon, nämlich 365 pm und ist damit noch deutlich größer als der Atomabstand des Goldes von 288,4 pm. Dies belegt, daß es sich um einen mehr oder weniger offenen Film handelt. Für das innere Potential konnte der Darstellung ein Wert von -11 eV entnommen werden.

3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

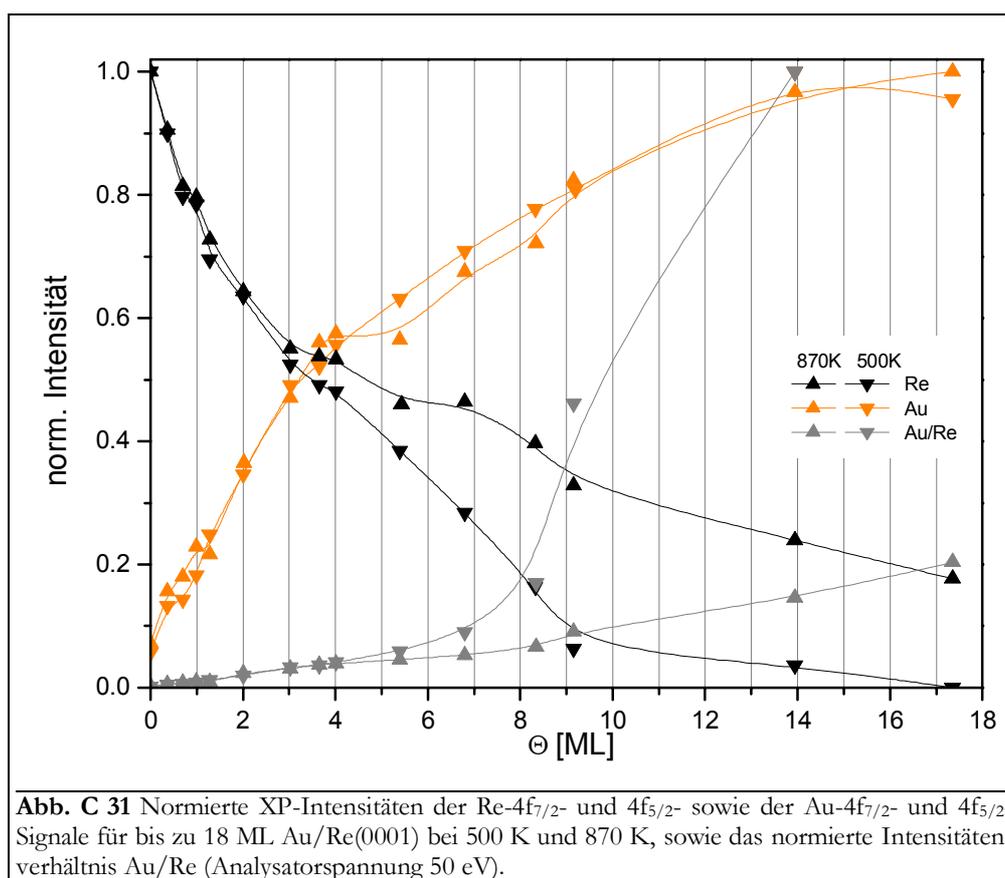
Am System Au/Re(0001) wurden XPS-Messungen durchgeführt, um mehr über die elektronischen Wechselwirkungen von Adsorbat und Substrat zu erfahren und um Aussagen über strukturelle Details (besonders im Supermono- und Multilagengebiet) zu gewinnen. Dazu wurden Goldfilme bis zu Bedeckungen von 18 ML aufgedampft. Die Re-4f- und die Au-4f-Emissionen der

Proben wurden nach ihrer Präparation bei 500 K (LT) sowie nach dem Erhitzen auf 870 K (HT) vermessen, vgl. Kap. B 4.3.1.

Betrachtet man die energetischen Lagen der Peakmaxima sowohl der Re- als auch der Au-Rumpfelektronen als Funktion des Bedeckungsgrades, so kommt es im Rahmen der Meßgenauigkeit bis zu $\Theta \approx 18$ ML nicht zu einer Verschiebung der Signale. Offenbar ist Au auf der Re-Oberfläche in ähnlicher Art und Weise gebunden, wie auf der Oberfläche eines Goldkristalls, und es treten vergleichbare elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat auf. Dieser Befund mag aus den vergleichbaren Elektronendichten der beiden Elemente resultieren, wie in Kap. A 2.6.1 beschrieben. (Bereits bei den Systemen Cu/Re (Kap. 1.3) oder Ag/Re (Kap. 2.3) wurde dies konstatiert.)

BZOWSKI et al. konnten beim System Au/Ru(0001) ebenso wie beim System Ag/Ru(0001) eine d-Band-Verschiebung um $-0,25$ eV bei einem gleichzeitigen Auftreten einer Vergrößerung der d-Band-Aufspaltung im Bereich von 0 bis 3 ML feststellen. Die so bei 3 ML erreichten Werte stellen zugleich die für die Volumenphase des Goldes charakteristischen Werte dar.

Erwartungsgemäß steigt die Intensität des Au-Signals mit zunehmendem Bedeckungsgrad an, während das Re-Signal an Intensität verliert. Zur genaueren Untersuchung der Details wurden in **Abb. C 31** die normierten integrierten Signalintensitäten als Funktion des Bedeckungsgrades sowie das normierte Verhältnis der Adsorbat- und Substratintensitäten dargestellt.



Im Bereich bis 3 ML kann ein annähernd identischer Verlauf der LT- (500 K) und HT-Signale (870 K) jeweils für Re und Au beobachtet werden. Beim Re-Signal kommt es bei $\Theta = 1$ ML zu einem Steigungswechsel, was auf die Ausbildung einer geschlossenen Lage hinweist, vgl. Kap. A 5.2.3. Offensichtlich sind die ersten 3 ML Au recht temperaturstabil, was für die Ausbildung von 3 Lagen sprechen würde. Dies deckt sich allerdings nicht mit den TDS-Ergebnissen, die im Gegensatz zum System Ag/Re(0001) anhand der beobachteten zwei β -Zustände auf das

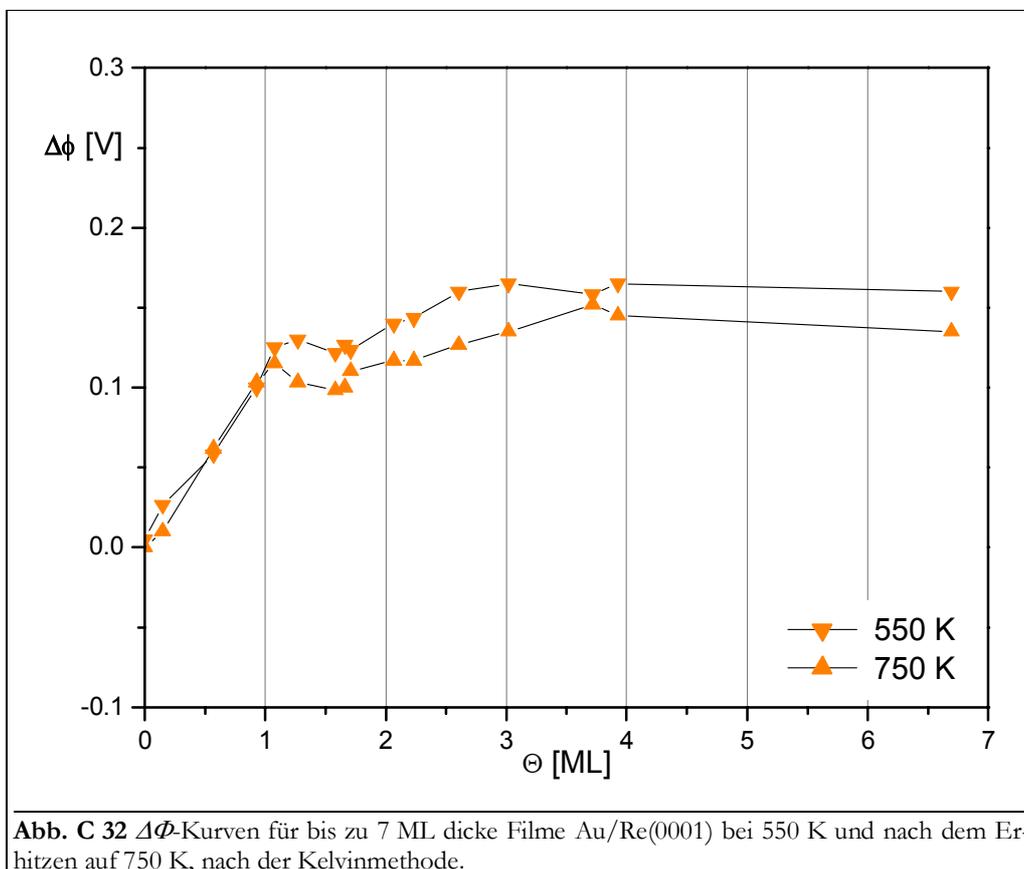
Vorhandensein von nur zwei Adsorbatlagen hinweisen. Es kann geschlußfolgert werden, daß es sich beim Wachstum in einem Bedeckungsgradbereich von $2 \text{ ML} < \Theta < 3 \text{ ML}$ entweder um ein zunächst noch relativ wohlgeordnetes und in gewissem Maße zweidimensional orientiertes Multilagenwachstum handelt oder um die Ausbildung einer dritten Au-Lage, die energetisch dem Multilagenzustand im TDS sehr ähnlich ist. Für die Systeme Au/Ru(0001) [Par88/1] und Au/W(110) [BPT77/1] wurden drei Knickpunkte in den Intensitäts(verhältnis)kurven beobachtet und der Ausbildung von abgeschlossenen Lagen zugeschrieben.

Im Bereich ab 3 ML ist der Verlauf der HT- und LT-Kurven des Au immer noch nahezu gleich. Das deutet darauf hin, daß sich die Effekte der vermehrten XP-Elektronenemission und des erhöhten Streuverhaltens des Au-Films aufheben. Im Gegensatz dazu ist das Re-HT-Signal in diesem Bereich deutlich stärker als das LT-Signal. Bei 10 ML besitzt das HT-Signal eine Intensität von 35 % gegenüber dem LT-Signal mit 5 %. Äquivalent zu den Ergebnissen beim Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001) weist dies darauf hin, daß es sich bei niedrigen Temperaturen um einen offenen Au-Film handelt, der beim Erhitzen kompakt und damit flacher wird und dadurch weniger Re-XP-Elektronen streut.

Ab ca. 14 ML scheinen die Au-Signale nicht weiter zuzunehmen. Das LT-Re-Signal ist bei diesem Bedeckungsgrad fast, bei 18 ML ganz auf Null abgesunken. Das läßt den Schluß zu, daß zumindest LT-Filme von diesem Bedeckungsgrad an ihr maximales Streupotential erreicht haben. (Das HT-Re-Signal hat bei 18 ML noch eine Intensität von etwa 15 %.)

3.4. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Von Messungen der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit werden Informationen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche und die elektronischen Wechselwirkungen von Au und Re erwartet. Zu diesem Zweck wurden bis zu 7 ML dicke Au-Filme sowohl bei 550 K (LT) als auch



nach dem Erhitzen auf 750 K (HT) untersucht. Die sich ergebenden $\Delta\Phi$ -Verläufe als Funktion des Bedeckungsgrades sind in **Abb. C 32** dargestellt.

Der Verlauf der $\Delta\Phi$ -Kurven ist im Bereich der ersten Lage für HT- und LT-Film identisch und bis zum Ende des Untersuchungsbereiches als qualitativ gleich anzusehen. Es kommt zunächst zu einem linearen Anstieg von $\Delta\Phi$ um etwa 120 meV und nach dem Durchlaufen eines kleinen Minimums bei ca. 1,5 ML zu einem erneuten Anstieg bis auf 150 meV bei 4 ML. Dieser Wert scheint den Sättigungswert der Austrittsarbeit darzustellen, da er auch bei 7 ML erhalten wird.

Wie aus den XPS-Untersuchungen hervorgeht, ist der Ladungstransfer zwischen Au und Re nur sehr gering. Für einen dicken Au-Film sollte sich also der $\Delta\Phi$ -Wert einer Au(111)-Oberfläche einstellen. Geht man von den Literaturwerten für die Austrittsarbeit der beteiligten Metalle aus (5,4 eV für Re [YAW00/1] und 5,45 eV [Moe68/1], bzw. 5,31 eV [Par88/1] für Au), so sollte die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit im Bereich von -290 meV bis +50 meV liegen. Der gefundene Meßwert liegt jedoch oberhalb dieses Bereiches. Wenn man aber die Streuung der Literaturangaben beachtet, erscheinen die gefundenen Meßwerte von 160 meV (LT = 550 K) bzw. 130 meV (HT = 750K) als durchaus noch sinnvoll.

Von einem Bedeckungsgrad von 1 ML an liegt die LT-Kurve für den gesamten restlichen Verlauf ca. 40 meV über der HT-Kurve (wie auch von BAUER et al. für Au/W(110) gefunden [BPT77/1]). Dies könnte entsprechend der Ag/Re(0001)-Ergebnisse mit der vermehrten Oberflächendiffusion auf bei erhöhten Temperaturen glatteren Oberflächen begründet werden. Im Bereich bis 1 ML könnte sich dieser Effekt gegen den der Aufrauung der Oberfläche auf Grund von sehr unregelmäßigen Inselformen (s. Kap. 2.1.1) aufheben. Dies konnte von HWANG et al. für das System Au/Ru(00001) bestätigt werden [HSG91/1]. Submonolagen-LT-Filme dieses Systems sind sehr fraktal und werden beim Erhitzen relativ kompakt, vgl. **Abb. C 56**. Die damit verbundene Erhöhung von $\Delta\Phi$ wird durch den Effekt der durch die zunehmenden Oberflächendiffusion ausgelösten $\Delta\Phi$ -Erniedrigung kompensiert.

Den gleichen Verlauf von $\Delta\Phi$ konnten BAUER et al. [BPT77/1, KoB85/2] für das System Au/W(110) messen. Auch hier kommt es zunächst zu einem mittleren Anstieg von $\Delta\Phi$ im Bereich bis 1 ML um 150 meV, der Ausbildung eines Minimums bei 1,5 ML und einem erneuten Anstieg auf 180 meV bei 4 ML. Das Minimum wird hier der größtmöglichen Rauigkeit der Probenoberfläche zugeschrieben, die gerade bei einer halb ausgebildeten Lage möglich ist.

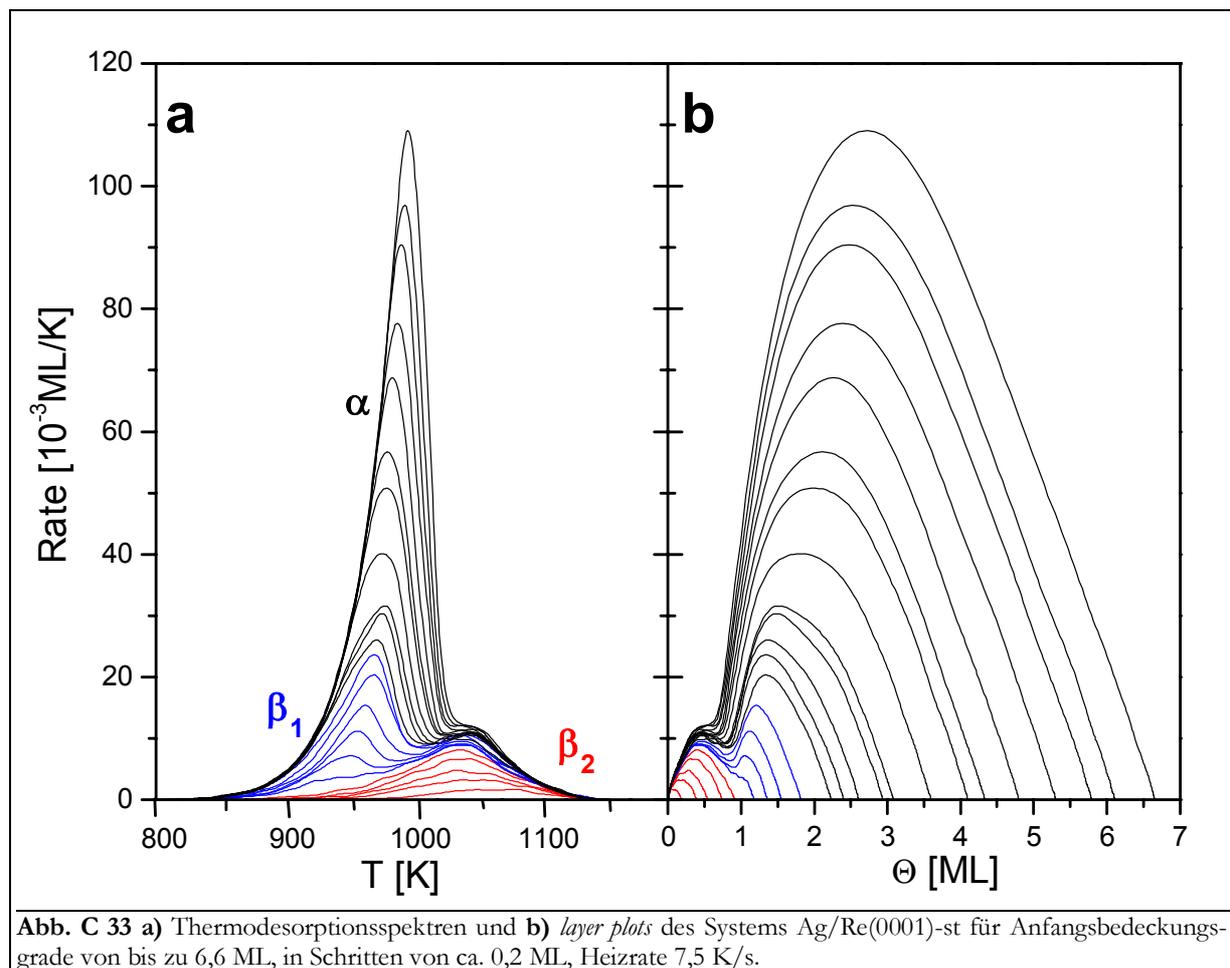
4. Cu und Ag auf der gestuften Oberfläche Re(0001)-st

Die ersten TD-Experimente an den Systemen Silber und Kupfer auf Rhenium wurden zunächst mit der Vermutung durchgeführt, daß das verwendete Re(0001)-Substrat eine atomar glatte Oberfläche habe. Anhand der Ag- bzw. Cu-TD-Spektrenform stellte sich jedoch schnell heraus, daß dies nicht der Fall sein konnte, sondern daß die verwendete Re-Oberfläche eine hohe Defektkonzentration aufweisen mußte. Diese Vermutung konnte später durch STM-Untersuchungen bewiesen werden, vgl. Abb. B 4. Die **fehlorientierte Re(0001)-Oberfläche** wird daher vereinfachend mit **Re(0001)-st** bezeichnet.

Trotzdem wurde die Wechselwirkung dieser Oberfläche mit Silber und Kupfer (hauptsächlich mit TDS) untersucht, weil ein Interesse daran bestand, die Auswirkungen der Defektkonzentration auf Struktur, Wachstum, Energetik und Kinetik von deponierten Metallfilmen zu studieren. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Systeme Ag/Re(0001)-st und Cu/Re(0001)-st vergleichend präsentiert werden.

4.1. TDS-Spektrenformanalyse

Den Anfang der Untersuchungen bildete, analog zu den TD-Untersuchungen auf der glatten Rheniumoberfläche, die Aufnahme eines Übersichtsspektrums. Es wurde der Bereich bis zu 6,6 ML Ag mit einer Heizrate von 7,5 K/s untersucht. In **Abb. C 33 a** ist die erhaltene Spektrenserie dargestellt.



Es lassen sich drei Desorptionszustände unterscheiden, die mit α , β_1 und β_2 bezeichnet sind. (Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen beim System Ag/Re(0001), wo ein α - und drei β -Zustände beobachtet wurden, vgl. Kap. 2.1.1.)

Im Tieftemperaturbereich (ab etwa 830 K) bildet sich zunächst der **α -Zustand** heraus. Alle zu diesem Zustand gehörigen Spektren haben auf der Tieftemperaturflanke zunächst den gleichen exponentiellen Anstieg. Die Maxima der Spektren liegen zwar nicht auf dieser gemeinsamen Anstiegsflanke, was aber von überlagerten Einflüssen des benachbarten β_1 -Zustand herrühren kann. Nach dem Durchlaufen ihres Maximums fallen die α -Spektren steil ab und gehen über den β_1 - in den β_2 -Zustand über.

In **Abb. C 33 b** sind die zu den TD-Spektren gehörigen *layer plots* dargestellt, die nach der Beschreibung aus Kap. A 4.3 berechnet wurden. Der Verlauf der α -TD-Pfade ist zunächst (bei größten Anfangsbedeckungsgraden) linear. Der Bereich dieses konstanten Anstiegs kann dem Verlauf in der gemeinsamen Anstiegsflanke zugeordnet werden.

Beides, der gemeinsame exponentielle Verlauf der TD-Spektren und der lineare Verlauf der *layer plots*, weist wieder auf eine Desorption nach nullter Ordnung hin. Eine solche Desorptionsordnung ergibt sich nur bei einer konstanten Konzentration der desorbierenden Spezies. Zusammen mit dem nicht sättigenden Verhalten des α -Zustandes sind dies Hinweise für die Sublimation eines reinen Stoffes.

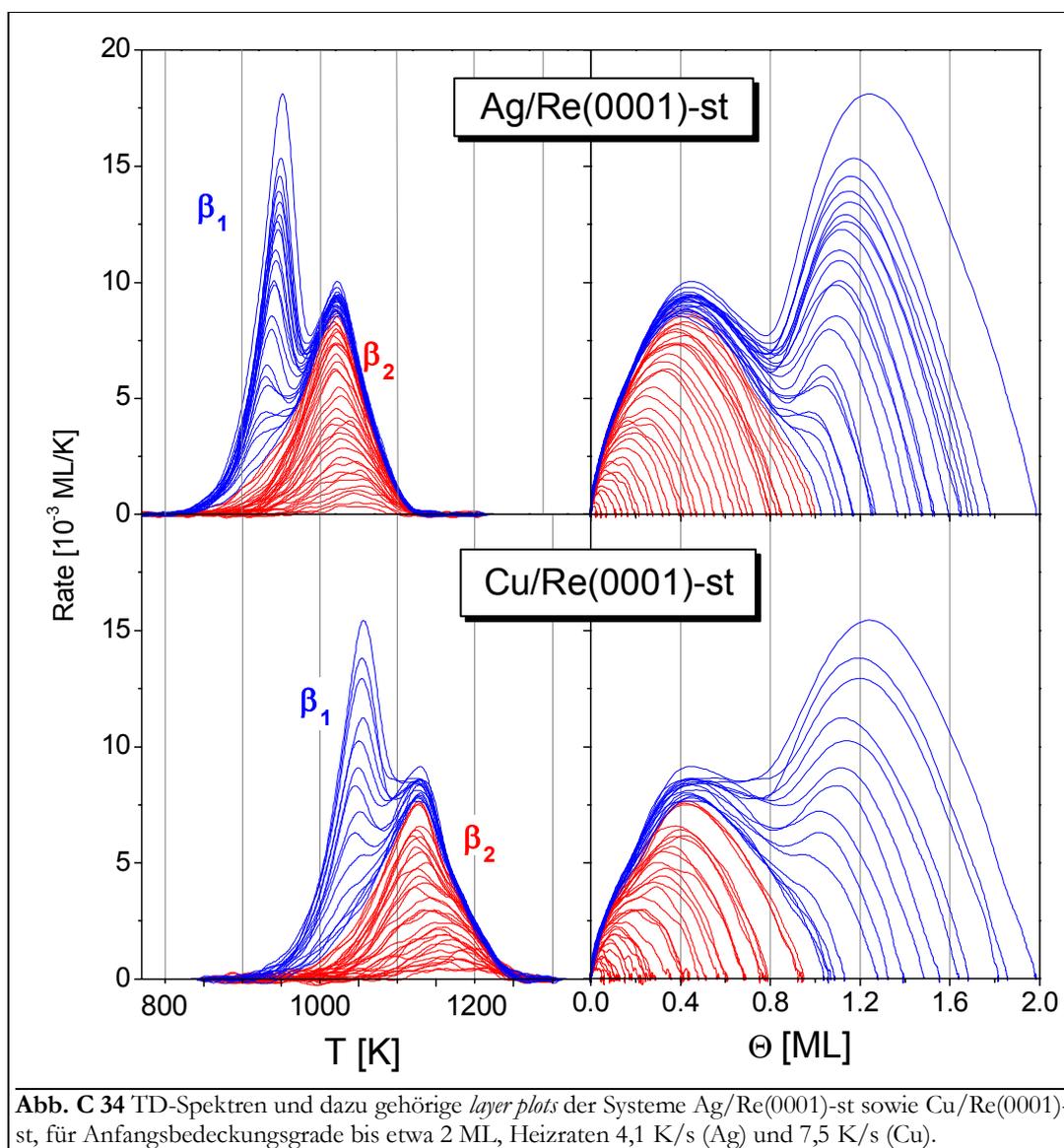
Aus den Arrheniusparametern der gemeinsamen exponentiellen Anstiegsflanke sollte sich die Desorptionsenergie in Höhe der Sublimationsenthalpie des Stoffes ergeben. Führt man eine solche Berechnung aus, so erhält man einen Wert von 254 kJ/mol. Er ist ca. 20 bis 30 kJ/mol geringer als die Sublimationsenthalpie des Silbers (284,9 kJ/mol [www_01], 275,1 kJ/mol [LPS00/1]). Ursache dafür könnte ein Film mit einer Oberfläche sein, die überwiegend niedrig koordinierte Adsorptionsplätze aufweist. Von VOLLMER wurde für den Multilagenzustand des gestuften Systems Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) nach BAUER (integrale Methode) ein Wert von 270 kJ/mol und nach HABENSCHADEN und KÜPPERS (differentielle Methode) ein Wert von 300 kJ/mol bestimmt [Vol99/d].

Das Maximum des α -Zustandes, das nur als Schulter des β_1 -Zustandes zu erkennen ist, liegt für den Anfangsbedeckungsgrad von 3 ML bei 2,4 ML und 940 K. Grundsätzlich ist nicht eindeutig feststellbar, ob zwischen α - und dem β_1 -Zustand unterschieden werden darf, oder ob es sich um einen gemeinsamen Zustand handelt. Es gibt aber zwei Argumente für die Separation: Zum einen ist dies das Fehlen der gemeinsamen Anstiegsflanke des β_1 -Zustandes und zum anderen die deutliche Schulter für Spektren mit $\Theta_0 \approx 3$ ML bei 2,4 ML. VOLLMER, die beim System Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) nur einen β -Zustand detektieren konnte, gibt als Maximumslage des α -Zustandes 1,5 ML und 960 bis 970 K für $\Theta_0 = 2$ ML an [Vol99/d].

Zwar wurde das System Cu/Re(0001)-st nicht bis in den Multilagenbereich untersucht, doch zeigte sich bereits ab $\Theta_0 \approx 2,1$ ML eine Schulter in den TD-Spektren, die ein Indiz dafür ist, daß sich auch hier ein Multilagenzustand entwickelt. Das Wachstum eines Multilagenzustandes (in Form von 3D-Kristalliten) auf zwei geschlossenen Lagen wurde auch für das System Cu/W(100) von WORMEESTER et al. mittels RHEED und UPS beobachtet [WKH97/1]. Auch beim System Au/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [Har87/d] kommt es zur Ausbildung eines Multilagenzustandes, der ebenfalls nur als Schulter des zweiten (LT-) Lagenzustandes auftritt.

SCHICK et al. finden die gleiche TD-Spektrenform beim System Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 17), ordnen aber, gestützt auf vergleichende Messungen am System Ag/Ru(0001), der Vervollständigung der beiden HT-Zustände den Abschluß der Monolage zu [SCP94/1]. PAYNE et al. erhalten schließlich die gleiche Spektrenform im Bedeckungsgradgebiet bis 1 ML bei der Simulation von TD-Serien

für Systeme mit attraktiven Wechselwirkungen auf einer Oberfläche mit einer Terrassenbreite von fünf Atomen [PaK98/1]. Offenbar sind die Monolagendefinitionen für verschiedene Systeme bei offenen Oberflächen nicht immer vergleichbar.



Sowohl für Cu als auch Ag wurde der Bereich der **β -Zustände** näher inspiziert. Zu diesem Zweck wurde das System Ag/Re(0001)-st mit unterschiedlichen Heizraten von 1,9; 4,1; 7,2 und 26,9 K/s untersucht. Da keine qualitativen Unterschiede nachgewiesen werden konnten (und sich die Spektrenserien lediglich in der Temperaturlage unterschieden), wurde das System Cu/Re(0001)-st nur mit $\beta = 7,5$ K/s untersucht. Die TD-Spektren und dazugehörigen *layer plots* für bis zu $\Theta_0 = 2$ ML in Schritten von etwa 0,03 ML sind in **Abb. C 34** dargestellt.

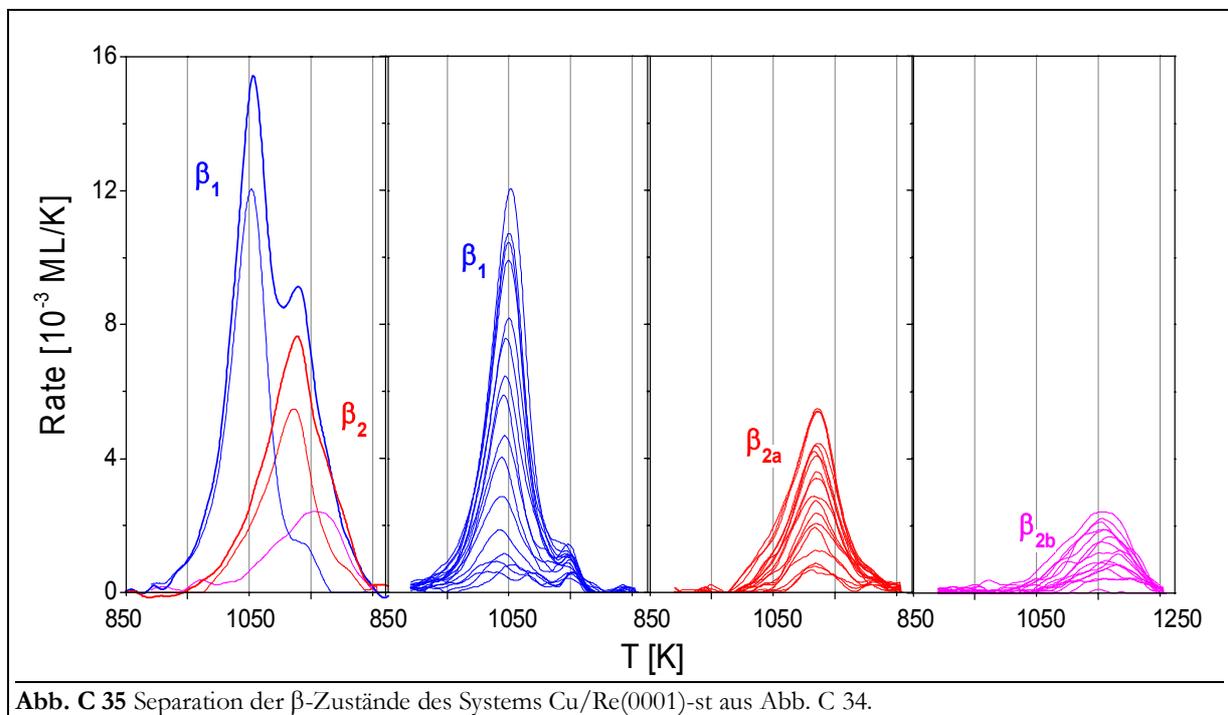
In der Abbildung ist zu erkennen, daß sich die Spektrenformen beider Systeme (Cu und Ag auf Re(0001)-st) nicht merklich unterscheiden. Die beiden β -Zustände liegen jeweils relativ nahe beieinander, nämlich 70 K beim Silber und 80 K beim Kupfer. Daraus resultiert eine starke Überlappung zwischen β_1 und β_2 , die bei Cu darin gipfelt, daß fast gar kein Minimum zwischen den Zuständen ausgebildet wird.

Die genauen Werte der Temperaturmaxima können aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

		β_1		β_2	
Adsorbat / β [K/s]		T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]
Ag	1,9	940	1,3	1005	0,4
	4,1	950	1,25	1020	0,4
	7,2	970	1,25	1040	0,4
	26,9	995	1,25	1060	0,4
Cu	7,5	1050	1,25	1130	0,4

Beide Zustände weisen konstante Temperaturmaxima auf, was für eine Desorption nach erster Ordnung spricht. Die *layer plots* sind relativ symmetrisch und zeigen keine linearen Bereiche, was zumindest nicht gegen eine Desorptionsordnung von Eins spricht. Bei $n = 1$ ist die Desorptionsrate linear von der Konzentration der desorbierenden Teilchen abhängig, wie man es für eine Desorption aus einer monoatomaren Schicht zunächst auch erwartet.

Auch für andere Systeme auf gestuften oder offenen Oberflächen werden ähnliche Spektrenformen beobachtet: Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) [Vol99/d], Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [LeC96/1], Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 17) [SCP94/1], Ag/W(211) [KoB84/1], Ag/Mo(111) [SCY01/1], Cu/V(100) [VPM97/1], Cu/Rh(100) [JiG91/1]. RODRIGUEZ et al. beschreiben die Thermodesorption des Systems Cu/Re(0001) [RCW92/1], erhalten aber im Gegensatz zu eigenen Arbeiten [HeG90/1] und zu den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen einen TD-Spektrenverlauf, der dem des Systems Cu/Re(0001)-st sehr ähnlich ist. Es kann gemutmaßt werden, daß die dort verwendete Kristalloberfläche ebenfalls stark gestuft war.



Besonders beim Kupfer, aber auch beim Silber taucht an der Hochtemperaturflanke des β_2 -Zustandes eine Schulter auf. Diese könnte einen zusätzlichen Zustand repräsentieren. In diesem Fall sollte es prinzipiell möglich sein, diesen „Schulterzustand“ vom ursprünglichen β_2 -Zustand

zu separieren. Das wurde für beide TD-Serien (Cu und Ag) durch einfache Subtraktion versucht. Für das System Cu/Re(0001)-st ist das Ergebnis der Separation in **Abb. C 35** dargestellt.

In der Abbildung wird deutlich, daß der β_2 -Zustand in zwei gut separierbare neue Zustände, β_{2a} und β_{2b} , aufspaltet. Offenbar gibt es mindestens zwei unterscheidbare Adsorptionsplätze auf der Re(0001)-st-Oberfläche. Betrachtet man Abb. B 4, kann man diese als Terrassenplätze (t) und Stufenplätze (s) identifizieren. Bei der beobachteten Terrassenbreite von 15×5 Atomen sollte sich ein Verhältnis von $t/s = 65/35$ bei der Berücksichtigung von Plätzen s an ab- und aufsteigenden Stufen bzw. von $t/s = 79/21$ bei der Berücksichtigung von Plätzen s an ab- (oder aufsteigenden) Stufen einstellen. Als größter Anfangsbedeckungsgrad für den Zustand β_{2b} wurde der Wert von 0,35 ML gefunden, der zutrifft, falls alle Stufenplätze berücksichtigt werden.

Der hochkoordinierte Stufenplatz sollte gegenüber dem Terrassenplatz auf Grund seines energetischen Vorteils bei der Adsorption zuerst dekoriert bzw. bei der Desorption zuletzt entvölkert werden. Dies wurde auch von SCHICK et al. beim System Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 17) mittels PAX-Untersuchungen herausgefunden [SCP94/1] (in [SCR92/1] auch für Cu/Ru-st). Augenscheinlich sind im separierten Zustand β_{2a} keine Anteile von β_{2b} enthalten. Das bedeutet, daß die beiden Zustände nicht miteinander wechselwirken.

Andererseits wächst der β_1 -Zustand nach Abschluß des β_{2a} -Zustandes bis zu einem Bedeckungsgrad von 1,4 ML weiter. (Dieses Phänomen wird auch von BAUER et al. für das System Ag/W(211) [KoB84/1], von VOLLMER für das System Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) [Vol99/d] und von LENZ-SOLUMON für das System Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [LeC96/1] gefunden.) Offenbar desorbieren in diesem Bereich die Adteilchen aus beiden Zuständen (β_1 und β_{2a}). Deshalb können die durch einfache Subtraktion des einen vom anderen Zustand gewonnen Spektrenverläufe nicht die tatsächlichen Verhältnisse während der Desorption wiedergeben.

Um quantitative Aussagen machen zu können, wäre es besser zu berücksichtigen, daß der β_{2a} - (β_1 -)Zustand erst (fast) vollständig desorbiert, bevor die Desorption des β_{2b} - (β_{2a} -)Zustandes einsetzt. Ein praktikables Verfahren haben KREUZER et al. für verschiedene Modellsysteme gestufter Oberflächen vorgeschlagen [PaK89/1]. Die unterschiedliche Maximumtemperaturen von 1120 K (β_{2a}) und 1160 K (β_{2b}) sind ein Anzeichen dafür, daß die beiden Adsorptionsplätze s und

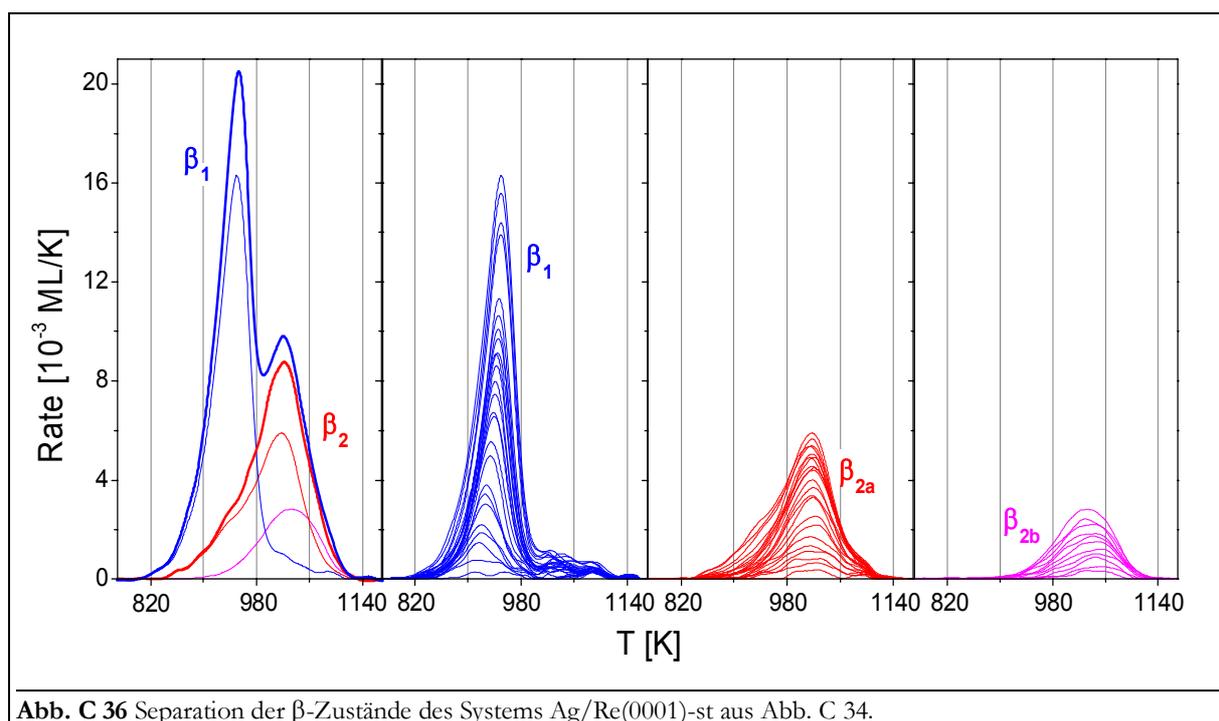


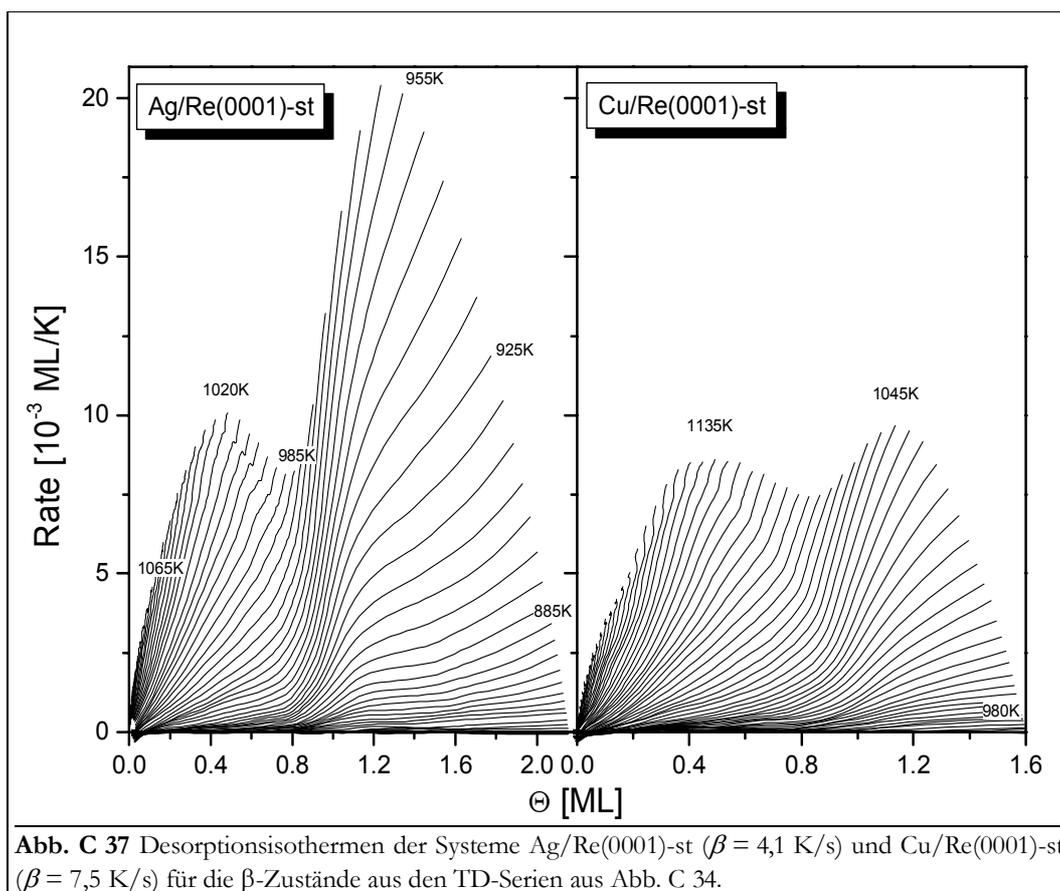
Abb. C 36 Separation der β -Zustände des Systems Ag/Re(0001)-st aus Abb. C 34.

t energetisch etwas unterschiedlich sind. Eventuell sind der β_1 - und der β_{2a} -Zustand nicht vollständig separierbar, wie an der HT-Schulter des separierten β_1 -Zustandes deutlich wird. Dies könnte dadurch hervorgerufen werden, daß Adteilchen der ersten und zweiten Schicht am Ende der Desorption des β_1 -Zustandes miteinander austauschen bzw. gemeinsam desorbieren.

Abb. C 35 suggeriert weiterhin für das System Cu/Re(0001)-st, daß alle drei β -Zustände nach erster Ordnung desorbieren. Genauso verhält es sich beim System Ag/Re(0001)-st. Das Ergebnis der Zustandsseparation der Ag-Spektrenserie aus **Abb. C 34** ist in **Abb. C 36** dargestellt. (Auch PAYNE et al. können solche TD-Spektren aus drei partiellen Zuständen simulieren, wenn die Teilchen eindimensional angeordnet sind [PaK98/1], vgl. **Abb. C 57 a**.)

Auch beim System Ag/Re(0001)-st liegt ein Verhältnis von $t/s = 65/35$ vor. Allerdings sind die Zustände nicht so weit voneinander getrennt, wie aus der Lage der Temperaturmaxima hervorgeht (980 K für β_{2a} und 990 K für β_{2b}). Auch ist der Anteil an der HT-Seite des β_1 -Zustandes, der aus der Überlagerung zum β_{2a} -Zustand resultiert, größer als beim Cu-System. Daß eine solche Zustandsseparation auch bei geordneten gestuften Systemen auftritt, konnte von HARENDT für das System Au/Ru(10 $\bar{1}$ 0) gezeigt werden [Har87/d]. Auf dieser grabenartigen Oberfläche bildet sich der HT-Zustand bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,23 ML aus.

Entsprechend den in Kap. A 4.4 gemachten Ausführungen wurden aus den beiden TD-Serien Desorptionsisothermen berechnet. Diese sind in **Abb. C 37** dargestellt.



Sowohl für das Silber- als auch das Kupfersystem weisen die Isothermen durchweg eine positive Steigung auf. Beim Übergang zwischen den β_1 - und β_2 -Zuständen kommt es kurzzeitig zu einer Vergrößerung des Anstieges, was im Vergleich mit Isothermen, die von den Edelmetall-Systemen auf der glatten Re(0001)-Oberfläche erhalten wurden, als Zeichen für den Übergang zwischen den Lagen gewertet werden kann (vgl. Kap. 1.1.1 und 2.1.1). Im Bereich des β_2 -

Zustandes beider Systeme ist durch die Desorptionsisothermen kein Hinweis auf die Unterscheidung in β_{2a} und β_{2b} gegeben.

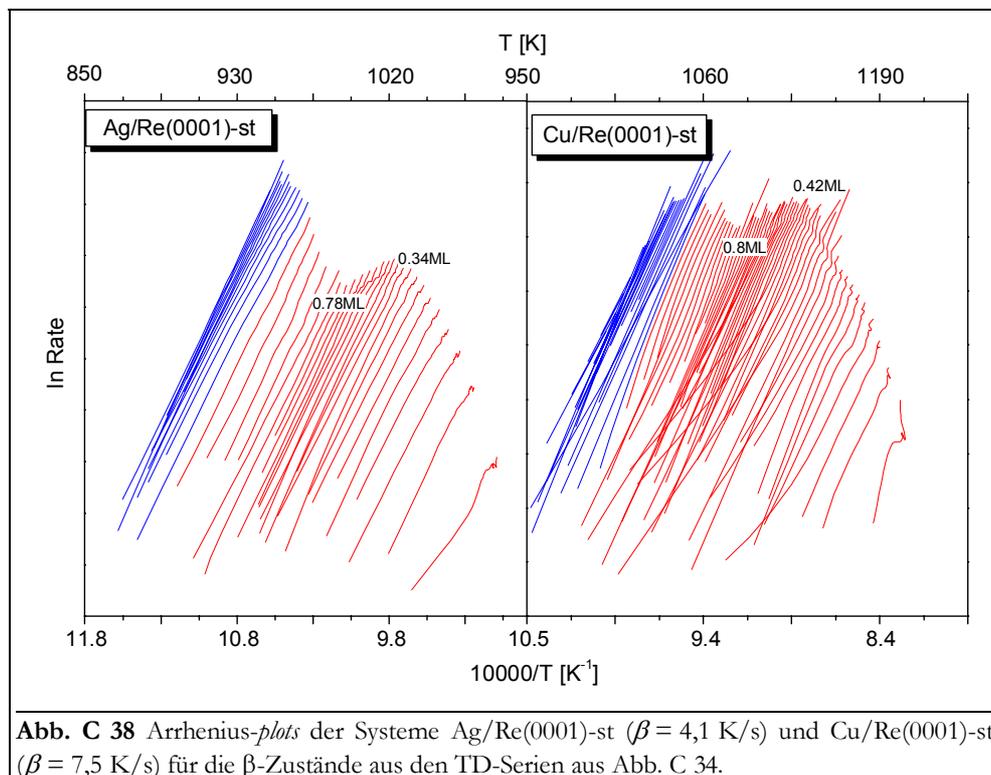
Die Steigung der Isothermen nimmt innerhalb der β_2 -Zustände beider Systeme und des β_1 -Zustandes des Cu-Systems mit steigender Temperatur zu. Dies dokumentiert sich in den *order plots*, die aus der doppeltlogarithmischen Darstellung der Isothermen hervorgehen, und zwar in Form eines konstanten Anstiegs in diesen Bereichen, aus dem nach Gl. (A73) die Desorptionsordnung von $n = 1$ entnommen werden kann.

Für den β_1 -Zustand des Ag-Systems bildet sich ein Bereich heraus, in dem die Isothermensteigung und damit die Desorptionsordnung annähernd $n = 0$ ist. Interessanterweise erstreckt sich dieser Bereich von 1,1 bis 1,5 ML und bis zu einer Temperatur von 885 K. Demnach sind nur die TD-Pfade an der Ausbildung dieses Gebietes mit ihrer LT-Flanke beteiligt, deren Anfangsbedeckungsgrade zwischen 1,1 und etwa 1,5 ML liegen. Bei diesen TD-Pfaden ist aber auch gerade die Zunahme des β_2 -Zustandes über den Wert von 1 ML zu beobachten. Eventuell könnte ein schneller Übergang von Teilchen aus der ersten Lage in die zweite der Desorption in diesem Bereich vorgelagert sein.

Für den nicht abgebildeten Bereich des α -Zustandes ergibt sich ein horizontaler Verlauf und damit $n = 0$, was klar auf einen Sublimationsprozeß hinweist.

4.2. TDS-Desorptionsenergie

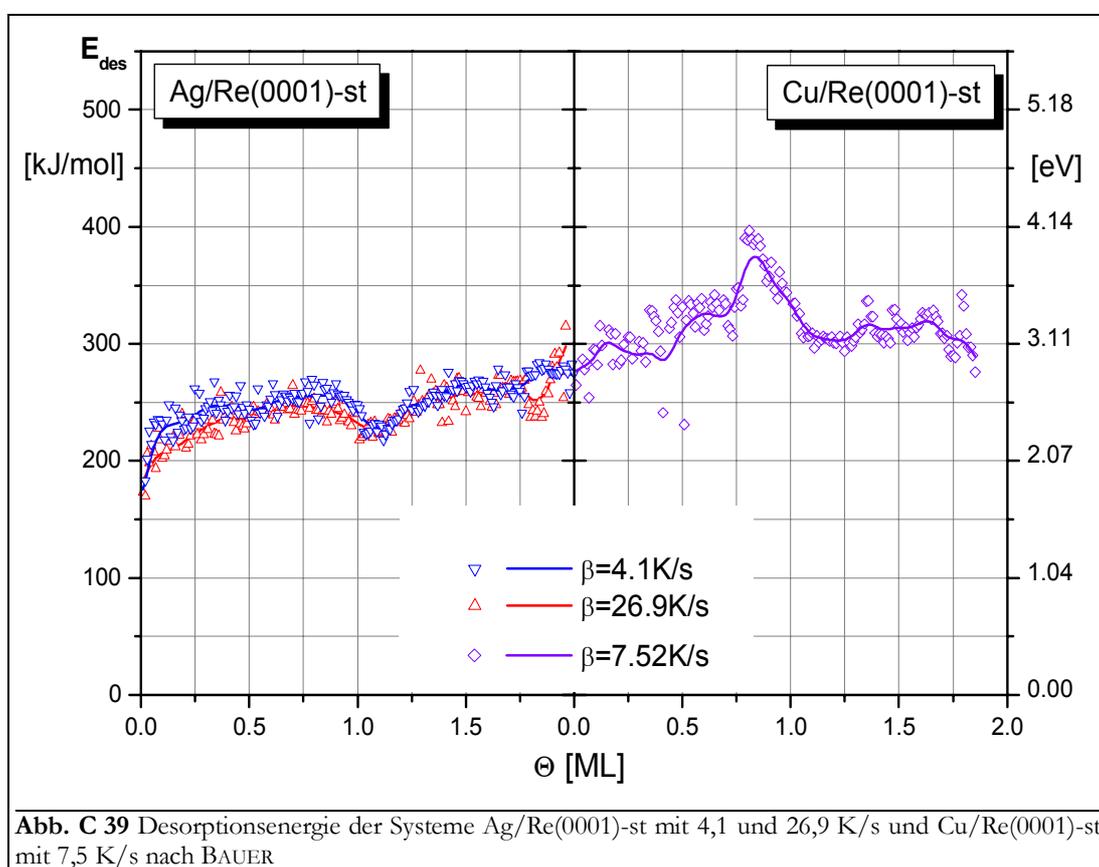
Analog zu den Desorptionsisothermen wurden für beide Systeme Isosteren berechnet, die als Arrhenius-*plots* in **Abb. C 38** dargestellt sind. Auch hier tragen alle TD-Pfade, die in dem entsprechenden Bedeckungsgradgebiet liegen, zur Form der entstehenden Graphen bei. Besonders günstig erscheint diese Form der Darstellung, weil zum einen nach Gl. (A79) aus der Steigung die Desorptionsenergie ermittelt werden kann und zum anderen die einzelnen Verläufe direkt Bereichen innerhalb der TD-Serie zugeordnet werden können.



Für das System Ag/Re(001)-st ergeben sich Graphen, wie man sie erwartet, wenn sich die Desorptionsordnung nicht ändert und keine zusätzlichen Effekte bei der Desorption auftreten. Sie sind im gesamten Bereich recht gut linear. Einzig von 0,8 bis etwa 1,1 ML sind leichte Unstetigkeiten zu erkennen, die evtl. dem oben beschriebenen Phänomen der Ausbildung eines Bereiches mit $n = 0$ zugeschrieben werden müssen.

Die Arrhenius-*plots* des Systems Cu/Re(0001)-st sind im Bereich bis 0,4 ML nicht linear. Sie weisen mehrere Schwankungen auf, die nicht unbedingt systematisch sind und deren Ursache nicht eindeutig geklärt werden kann. Die Arrhenius-*plots* zu höheren Bedeckungsgraden sind, wie schon beim Ag-System, linear.

Wie o. a. ist es möglich, aus den Arrheniusparametern die Desorptionsenergie zu berechnen. Auf die hier untersuchten Systeme wurde ein numerisches Auswertungsverfahren nach SCHLATTERBECK/BAUER angewendet, das auf Lebenszeit-Arrhenius-*plots* zurückgreift, die nach Gl. (A80) ausgewertet werden. In **Abb. C 39** ist der Verlauf der Desorptionsenergie der TD-Serien des Systems Ag/Re(0001)-st mit 4,1 und 26,9 K/s und des Systems Cu/Re(0001)-st mit 7,5 K/s als Funktion des Bedeckungsgrades bis 2 ML dargestellt.



Die Verläufe der Silber- und der Kupferdesorptionsenergie können als qualitativ ähnlich angesehen werden. Sie zeigen das für eine Desorption nach erster Ordnung für Teilchen mit attraktiven Adteilchenwechselwirkungen erwartete Verhalten. Dabei wächst E_{des} monoton mit dem Bedeckungsgrad als Zeichen dafür, daß sich mit Θ die Koordinationszahlen der Adteilchen erhöhen.

Ein solcher Anstieg von E_{des} ist für beide Systeme im **Bereich bis etwa 0,8 ML** zu beobachten. Bei etwa 0,35 bis 0,4 ML bildet sich das Ende eines Plateaus bzw. ein kleines Minimum aus, das der Sättigung des β_{2b} -Zustandes zugeschrieben werden kann. Die Energiewerte in diesem Bereich liegen beim Kupfer über dem Wert, der für die glatte Re(0001)-Oberfläche erhalten wurde,

beim Silber darunter. Das könnte daher rühren, daß es für die größeren Ag-Atome besonders schwer bzw. unmöglich ist, die durch das Re vorgegebenen Adsorptionsplätze an den Stufen bzw. Mulden einzunehmen. Den kleineren Cu-Atomen fällt dies leicht, und sie können von dem energetischen Vorzug dieser hochkoordinierten Plätze profitieren. Allgemein liegt beim Silber der Verlauf von E_{des} unter dem Wert von ΔH_{sub} , beim Kupfer wird dieser Wert vom E_{des} -Verlauf geschnitten. Dies kann auch ein Zeichen der besseren Anpassung der Gitterparameter von Adsorbat und Substrat beim Kupfer im Gegensatz zum Silber sein.

Im **Bereich von 0,8 bis 1,2 ML** kommt es bei beiden Systemen zu einem Abfall der Desorptionsenergie. Dieser wird durch den Übergang zwischen den beiden Lagen hervorgerufen. Dabei ist zu beachten, daß diese Wechselwirkung in den TD-Spektren und in den Desorptionsisothermen erst ab 1 ML beobachtet wird. Zumindest für das Silber-System kann für Bedeckungsgrade von 0,8 bis 1 ML auch von einer im Hinblick auf die energetisch bevorzugten Adsorptionsplätze besonders ungünstigen Anordnung der Silberatome auf Grund der Füllung der Lage ausgegangen werden. Dieser Effekt wurde ebenfalls für das System Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) beobachtet [Vol99/d, LeC96/1].

Im **Bereich ab 1,2 ML** strebt die Desorptionsenergie des Silbers dem Wert von ca. 255 kJ/mol zu, der für den α -Zustand gefunden wurde. Dieser Wert wird bei 1,3 ML erreicht und bleibt bis zum Ende des untersuchten Bedeckungsgradbereiches konstant. Offenbar ist der β_1 -Zustand tatsächlich, wie eingangs bereits vermutet, dem α -Zustand ähnlich. Zumindest im energetischen Sinne stimmen diese beiden Zustände bis auf den Anfangsbereich von β_1 überein.

Für das Kupfer-System wurde die Desorptionsenergie für den α -Zustand nicht bestimmt. Bis zum Ende des untersuchten Bedeckungsgradbereiches wird als mittlere Desorptionsenergie ein Wert von 315 ± 20 kJ/mol gefunden (der ca. 20 bis 30 kJ/mol tieferer als ΔH_{sub} liegt).

4.3. LEED-Messungen

Sowohl am System Ag/Re(0001)-st als auch am System Cu/Re(0001) wurde mittels Beugung langsamer Elektronen versucht, weitere Informationen über die Oberflächen- und die Adsorbatstrukturen zu erhalten.

Trotz der geringen Terrassengröße (etwa 5 x 15 Atome) und der damit verbundenen hohen Stufenkonzentration war es möglich, für die reine Substratoberfläche ein LEED-Bild zu erhalten, das qualitativ nur wenig schlechter als das der glatten Re(0001)-Oberfläche war, s. Abb. B 6. Dies ist nicht überraschend, weil LEED die periodischen Bereiche einer gestörten Oberfläche gewissermaßen herausfiltert. Sobald jedoch Adsorbat aufgedampft wurde, verschlechterte sich das LEED-Bild zusehends. Der Untergrund wurde hell, was darauf hinweist, daß die Adatome keine Fernordnung aufwiesen.

Bis zu einem Bedeckungsgrad von 1 ML Ag bzw. Cu ist außer der Aufhellung des Untergrundes keine weitere Veränderung im LEED-Bild zu verzeichnen. Von diesem Bedeckungsgrad an werden zusätzlich auch die Grundgitterreflexe diffuser, was ein Zeichen für Überstrukturen sein könnte, die sich jedoch in nur sehr kleinen Bereichen der Oberfläche bilden. Schließlich konnte für einen 3 ML dicken Kupferfilm auf Re(0001)-st als einzige einigermaßen gut erkennbare Überstruktur eine (14 x 14)R30°-Ringstruktur gefunden werden. Diese hat etwa die Form wie die aus **Abb. C 8 b**, ist allerdings nicht so gut aufgelöst.

Anscheinend kommt es auch auf dieser Oberfläche zu einer (zumindest) uniaxialen Wellung der Oberfläche infolge der Überwindung des Gitter-*misfits* zwischen Adsorbat und Substrat. Daß eine Überstruktur mit einer Periodizität von 14 Re-Atomen überhaupt sichtbar ist, heißt aber auch, daß es auf der Oberfläche Bereiche geben muß, deren Ausdehnung wenigstens in einer Richtung größer sein muß als die mittlere Terrassengröße von 15 x 5 Atomen. Diese Bereiche könnten wegen der Symmetrie des Kristalls in drei 120° gegeneinander verdrehten Domänen

vorliegen, um die hexagonale Symmetrie der Überstrukturreflexe zu ergeben. Es handelt sich dann um eine Überlagerung von drei $(14 \times 1)R30^\circ$ -Strukturen. SCHICK et al. beobachten beim System Ag/Ru($10\bar{1}17$) das Auftreten kleiner hexagonaler Überstrukturreflexe bei hohem Untergrund für Filme ab einer Stärke von 1,2 ML. Diese Ru-Oberfläche zeichnet sich durch eine mittlere Terrassenbreite von durchschnittlich acht Atomen aus.

Obwohl die Ergebnisse der hier angestellten TDS-Untersuchungen Parallelen zu denen von geordnet gestuften Systemen aufweisen, ist doch das Aussehen der LEED-Bilder ein anderes. Während es bei der hier untersuchten Re(0001)-st oder auch bei der Ru($10\bar{1}17$) zum Auftreten von isotop diffusen Reflexen der glatten Oberfläche kommt, treten bei Systemen mit einer wohl geordneten stufigen oder offenen Oberfläche eine Vielzahl von (teilweise temperaturabhängigen) hoch- und niedrig indizierten Überstrukturen auf, wie z. B. für Ag;Au/Re($10\bar{1}0$) [Vol99/d], Ag/Ru($10\bar{1}0$) [LeC96/1], Au/Ru($10\bar{1}0$) [HCH86/1, Har87/d], Ag/Mo(111) [RBB97/1] oder Au/W(100) [BPT77/1].

5. Der Phasenübergang der 2D-Verdampfung

Wie in Kap. A 3.3 bis Kap. A 3.5 beschrieben, kommt es bei Systemen von Edelmetall- (oder z. B. auch Edelgas-) Adsorbaten auf glatten Übergangsmetalloberflächen, wie fcc(111), hcp(0001) oder auch bcc(110) zum Prozeß der zweidimensionalen Verdampfung. Dabei bildet sich ein Phasengleichgewicht mit einer Phasengrenze zwischen einem Zweiphasen- (2) und einer Einphasengebiet (1) aus, s. Abb. A 12. Im Zweiphasengebiet koexistiert eine Phase, in der Teilchen zweidimensional in Inseln gebunden sind, mit einer Phase, deren Teilchen sich zweidimensional frei bewegen können.

Wie bereits in den Kap. 1.1, 2.1 und (weniger direkt) in Kap. 3.1 klar wurde, wirkt sich die Einstellung des Phasengleichgewichtes auf die Form der TD-Spektren aus. Da die Temperaturintervalle, in denen die Desorption bei den Systemen Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001) stattfindet, im Bereich des kritischen Punktes des Zweiphasengebietes liegen, ist es möglich, die kritischen Punkte und Teile der Verläufe der Phasengrenzen der betrachteten Systeme mittels TDS zu bestimmen.

Da die Methoden zur Gewinnung der kritischen Größen aus den TD-Spektren nicht trivial sind, ist es von großem Nutzen, die Meßdaten mehrerer Systeme gemeinsam auszuwerten. Aus diesem Grund soll im folgenden Kapitel für die drei untersuchten Edelmetall-auf-Rhenium-Systeme vergleichend dargestellt werden, wie Messung und Auswertung des Phasenübergangs der zweidimensionalen Verdampfung durchgeführt wurden. Insbesondere werden folgende Schwerpunkte behandelt:

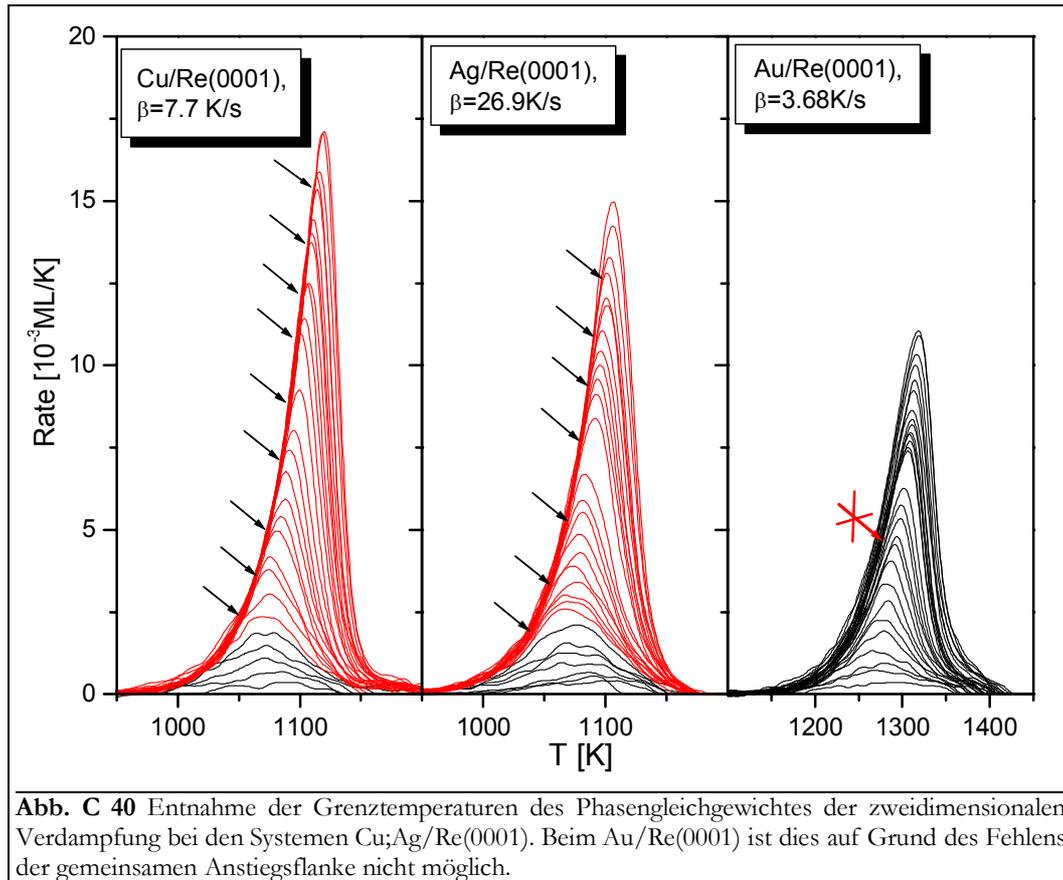
- Darstellung und Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Phasengrenze
- Messung der kritischen Größen, Berechnung der Adsorbat-Wechselwirkungsenergie E_{ww}
- Simulation des Verlaufs von E_{ww} und Vergleich mit E_{des}
- Ermittlung von realistischen Wechselwirkungsenergien E_{ww} (real), $V_{z,0}$
- Einfluß des ps-cp-Übergangs auf $V_{z,0}$

5.1. Messung der Phasengrenze

Der Verlauf der Phasengrenze kann auf unterschiedliche Art und Weise gemessen werden. Einerseits ist es möglich, durch Untersuchung der Morphologie des Films Rückschlüsse auf das Vorhandensein von Adteilchen in nur dem einen oder in beiden 2D-Bindungszuständen zu ziehen. Solche Untersuchungen können z. B. mit STM-Messungen (Au/Ru(0001) [GGK93/1], Ag/Pt(111) [RBK94/1], Ag/W(110) [JMN90/1]) oder auch $\Delta\Phi$ -Messungen (Ag/Ru(0001) [NSW95/1], Cu;Ag;Au/W(110) [KoB84/2, KoB85/1], Cu;Ag/Mo(110) [Kol87/1, Kol90/1]) vorgenommen werden.

Die Phasengrenze wird aber auch durch ihre Wirkung auf gleichzeitig ablaufende Prozesse wie die Thermodesorption bestimmt. Literaturbekannt sind unterschiedliche Methoden, aus TD-Serien die Phasengrenze zu bestimmen, etwa über Desorptionsisothermen oder Arrhenius-plots, s. Kap. A 4.5. Dort wird auch beschrieben, wie aus dem Verlauf der TD-Spektren bezüglich der gemeinsamen Anstiegsflanke die Lage der Phasengrenze im untersuchten Desorptionsbereich bestimmt werden kann.

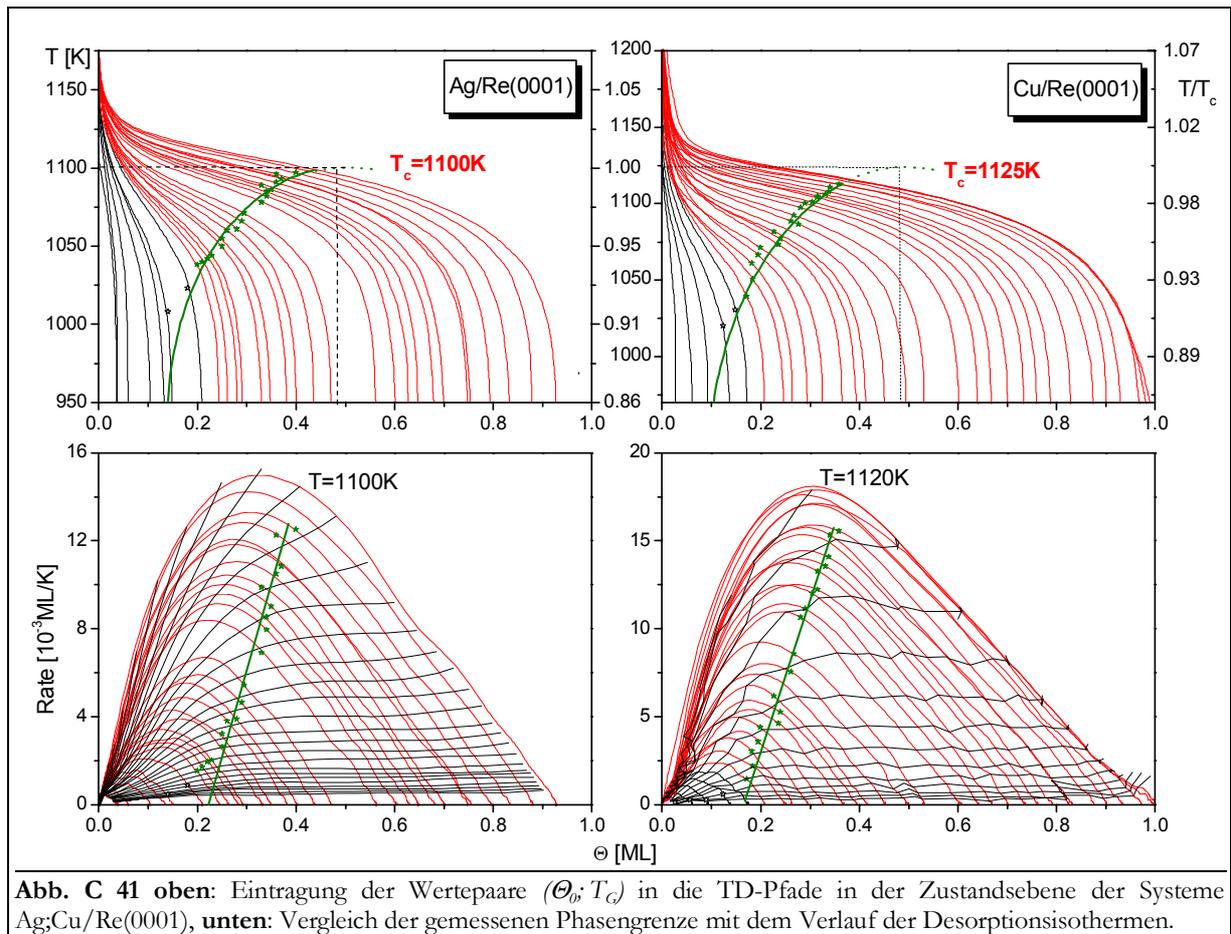
Es wurde in den vorangegangenen Kapiteln schon ausgeführt, daß die Desorption von Cu, Ag und Au auf der Re(0001)-Oberfläche in unterschiedlichen Temperaturbereichen erfolgt. Durch Variation der Heizrate gelingt es, diesen Temperaturbereich um bis zu 100 K zu verschieben. Beim Cu gelingt es sogar, die Desorption einmal aus dem Ein-, dann aus dem Zweiphasengebiet ablaufen zu lassen.



Um die Phasengrenze zu bestimmen, wurden für das Cu zwei TD-Serien LT ($\beta = 7,7 \text{ K/s}$) und HT ($\beta = 31,8 \text{ K/s}$), für das Ag zwei TD-Serien LT ($\beta = 4,1 \text{ K/s}$) und HT ($\beta = 26,9 \text{ K/s}$) sowie für das Au eine Serie LT ($3,68 \text{ K/s}$) zunächst mit der „Flankenmethode“ untersucht. Die Bestimmung der Phasengrenze war jedoch, bedingt durch die Spektrenform, nur bei der Cu-LT- und der Ag-HT-TD-Serie möglich, s. **Abb. C 40**. Die Pfeile geben die Punkte an, in denen die Spektren die gemeinsame Anstiegsflanke verlassen und damit die „Grenztemperatur“ T_G bestimmen, bei welcher das System aus dem Zweiphasen- in das Einphasengebiet übertritt [NSH84/1, Nag85/1, Nag86/1]). Beim System Au/Re(0001) ist diese Prozedur nicht anwendbar, da sich überhaupt keine gemeinsame Anstiegsflanke ausbildet. Man erhält so für jedes TD-Spektrum, das durch den zugehörigen Anfangsbedeckungsgrad Θ_0 gekennzeichnet ist, das Wertepaar $(\Theta_0; T_G)$.

Daraufhin werden die Spektren von der Hochtemperaturseite her integriert, um den Verlauf der TD-Pfade (vgl. Kap. A 4.3) in der Zustandsebene der Desorption des Systems $(\Theta; T)$ zu erhalten, s. **Abb. C 41 oben**. Auf diesen TD-Pfaden wird jeweils das Wertepaar $(\Theta_0; T_G)$ eingetragen. Dieses Wertepaar kann man zum Wertetripel $(\Theta_0; T_G; \Theta_C)$ erweitern, indem man die zu T_G gehörige Phasengrenzbedeckung Θ_C dem Diagramm entnimmt. Weiterhin kann man, wie in **Abb. C 41 oben** gezeigt, die Punkte zu einer Linie, die die Phasengrenze 2D-Gas/Koexistenzregion markiert, verbinden.

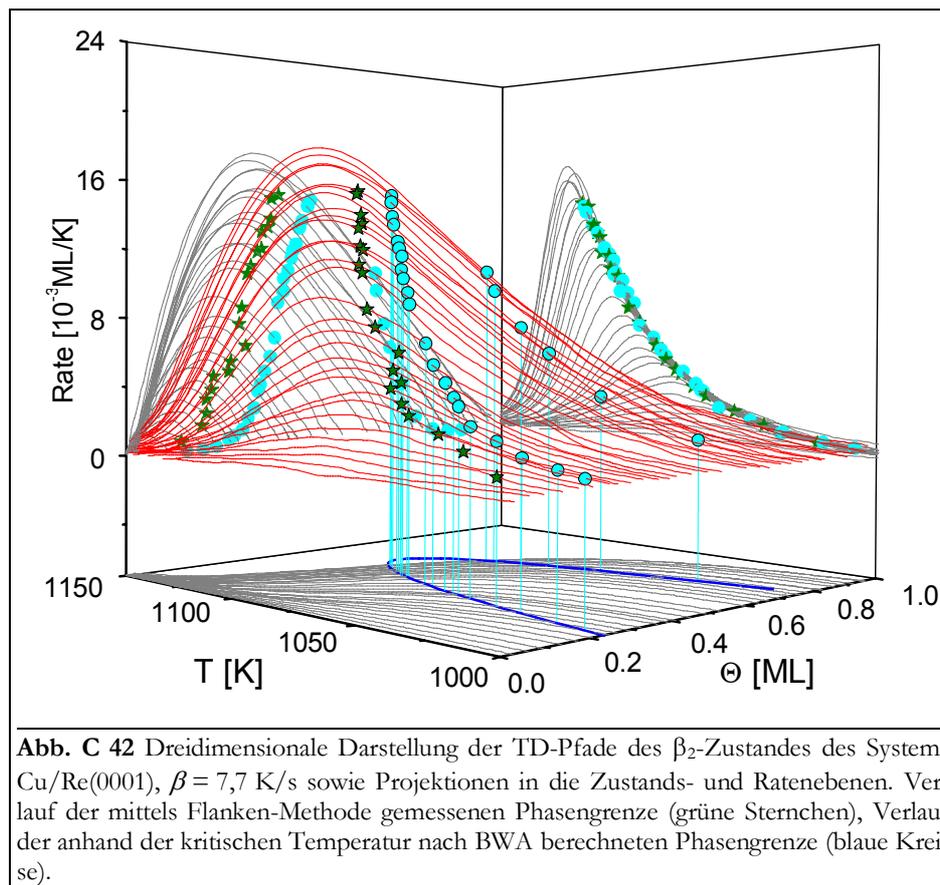
In einem solchen Phasendiagramm kann die Phasengrenzlinie nur bis zu dem Punkt bestimmt werden, an dem die Desorptionspfade die Phasengrenze durchschneiden. Um die kritische Temperatur T_C und den kritischen Bedeckungsgrad Θ_C zu erhalten, wird die Phasengrenze im Rahmen der Bragg-Williams-Näherung (Abb. A 12) als symmetrisch bezüglich Θ_C angenommen. Diese Kenntnis erlaubt es, den Kurvenverlauf dementsprechend zu extrapolieren, und man erhält das Maximum der Kurve, dessen Koordinaten die kritischen Werte sind.



In **Abb. C 42** ist der dreidimensionale Verlauf der LT-Cu-TD-Pfade dargestellt. In der Raten-ebene ($T; R$) sind die Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke und der Verlauf der durch die Punkte $(\Theta_\phi; T_c)$ gegebenen Phasengrenze zu erkennen. Diese Punkte wurden in ein 3D-Zustandsdiagramm übertragen (grüne Sternchen), bei dem die Rate R als Funktion der beiden Zustandsvariablen T und Θ aufgetragen ist. Auch der mit T_c und unter Anwendung der BWA gewonnene theoretische Verlauf der Phasengrenze wurde aus der Zustandsebene in die Desorptionsfläche projiziert. Sie begrenzt, trotz einer Abweichung von ca. 0,05 ML zu höheren Bedeckungsgraden, recht gut den Bereich der Desorptionsfläche, der T -abhängig exponentiell und Θ -abhängig linear ist. Dieser Bereich kennzeichnet das zweidimensionale Phasengleichgewicht. (Die Abweichung der gemessenen und berechneten Phasengrenze beruht darauf, daß sich die Systeme nicht vollkommen BWA-ideal verhalten. Abweichungen werden insbesondere durch Mehrkörperwechselwirkungen und Fehlstellen des Substratgitters hervorgerufen.)

Die simulierte Phasengrenze wurde von hier in die TD-Fläche sowie in die $(\Theta; R)$ - und die $(T; R)$ -Ebenen projiziert. Der Verlauf der $(\Theta; R)$ -Projektion der BWA-Phasengrenze ist in einem großen Teil des ansteigenden Astes ebenso linear wie der der gemessenen Grenzlinie.

Werden die Wertepaare $(T_c; \Theta_c)$ in die *layer plots* der Systeme, also in die Desorptionsebene $(\Theta; R)$ -Ebene eingetragen (Projektion in die Ratenebene $(\Theta; R)$), erhält man in einem weiten Bereich, nämlich zwischen 0,17 ML und 0,35 ML für das Kupfer sowie 0,22 ML und 0,35 ML für das Silber, einen linearen Verlauf der Phasengrenze, s. **Abb. C 41 unten**. Hier ist durch die besondere Auftragung der *layer plots* der eigentlich exponentielle Anstieg der Phasengrenzbedeckung Θ_c mit T (ebenso wie die Desorptionsrate im Gebiet mit $n = 0$) zu einer linearen Funktion gestreckt worden. Der konstante Anstieg der Phasengrenze kennzeichnet indirekt die Temperaturabhängigkeit von Θ_c und damit auch die des Phasengleichgewichtes zwischen dem Ein- und dem Zweiphasengebiet.



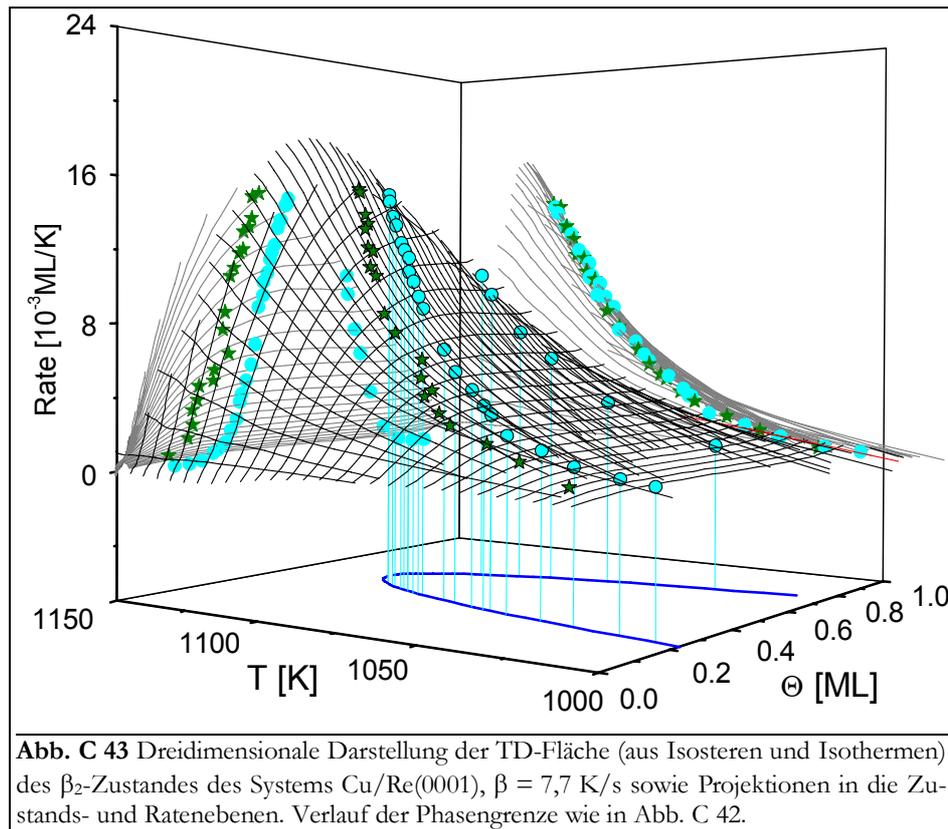
Werden in **Abb. C 42** die Punkte gleicher Temperatur bzw. gleichen Bedeckungsgrades verbunden, so erhält man die Desorptionsisothermen bzw. Desorptionsisosteren. In **Abb. C 43** ist die Desorptionsfläche durch die Isothermen und Isosteren gegeben, deren Projektionen in die entsprechenden Ebenen ebenfalls dargestellt sind.

Die Isothermen zeigen über einen weiten Bereich einen horizontalen Verlauf, wie er auch für andere Systeme gefunden wird [PaB87/1, NaH87/1, KrP88/1, Kre90/1, Kre90/2]. Ausgehend von der Vorstellung, daß die Teilchen nur aus der 2D-Gas-Phase heraus desorbieren, bleibt die Desorptionsordnung solange Null, wie Teilchen aus der kondensierten Phase mit einer hohen Geschwindigkeit in 2D-Gasteilchen überführt werden, also das Phasengleichgewicht eingestellt bleibt. Im Bereich davor und danach ist ein starker Anstieg der Isothermen zu verzeichnen, der der Desorption aus dem Einphasengebiet zuzuordnen ist [EGC86/1]. Die Übergangspunkte von diesem starken Anstieg zum horizontalen Verlauf kennzeichnen also die Phasengrenze.

Die Desorptionsisothermen sind auch in **Abb. C 41 unten** dargestellt. Hier wird die gute Übereinstimmung des Verlaufes der mittels der Flankenmethode gewonnenen Phasengrenze für den Übergang ins Mischphasengebiet mit den Anstiegswechseln der Isothermen deutlich.

Für den Teil der Phasengrenze mit $\Theta > 0,5$ ML lassen sich leider keine genauen Aussagen treffen, da dieser Bereich durch das Desorptionsexperiment nicht erfaßt wird. Allerdings liegt der Übergang vermutlich außerhalb des Desorptionsbereiches, da kein erneuter Anstieg der Isothermen zu verzeichnen ist. (Lediglich ab 0,9 ML kann ein geringer Anstieg vermutet werden.)

Als ein für die durchgeführte Messung charakteristischer Wert wurde der tiefste Bedeckungsgrad Θ_{G0} bestimmt, bei welchem die Phasengrenze mittels TD-Spektroskopie betrachtet werden kann. Das ist der Anfangsbedeckungsgrad, bis zu dem die TD-Pfade ausschließlich im Einphasengebiet liegen bzw. überhaupt noch nicht in der gemeinsamen Anstiegsflanke laufen.



Diese Grenzbedeckung kann aus der Zustandsebene der Systeme nur relativ ungenau bestimmt werden. Durch den linearen Verlauf von Θ_c in der Ratenebene ($\Theta; R$) läßt sich hier Θ_{c0} jedoch sehr einfach bestimmen. Extrapoliert man nämlich den linearen Teil der Phasengrenze auf die Θ -Achse, so erhält man mit großer Genauigkeit den Wert von Θ_{c0} . Aber auch aus den Isosteren aus **Abb. C 43** kann Θ_{c0} sehr genau entnommen werden. Es ist der Parameter derjenigen Isostere, die als erste den gemeinsamen Verlauf der Isosteren höherer Bedeckungen verläßt. Für die beiden Systeme Cu;Ag/Re(0001) ergeben sich folgende Meßwerte:

	Cu	Ag
T_c [K]	1125	1100
Θ_c [ML]	0,48	0,48
Θ_{c0} [ML]	0,16	0,22

Vergleichswerte anderer Systeme sind der Literaturtabelle im Anhang zu entnehmen. Die Literaturwerte der kritischen Temperaturen liegen für Kupfer im selben Temperaturbereich, soweit sie durch TDS-Methoden bestimmt wurden. Die aus $\Delta\Phi$ -Messungen erhaltenen Werte sind demgegenüber ca. 80 bis 150 K geringer. Für Silber liegen die T_c -Werte, die aus $\Delta\Phi$ -Messungen und aus TDS-Methoden gewonnenen wurden, im selben Bereich. Das kann daher rühren, daß Ag-TD-Serien untersucht wurden, die in einem zu niedrigen Temperaturbereich lagen. (Bei der Flankenmethode wirkt sich dies z. B. als methodischer Fehler aus, da die TD-Spektren die gemeinsame Anstiegsflanke gar nicht auf Grund des Phasenüberganges, sondern wegen der Leerung des TD-Zustandes verlassen).

Parallelen zum 3D-Schmelzvorgang ergeben sich insofern, als daß man gar nicht genau festlegen kann, ob die 2D-freibeweglichen Teilchen einen 2D-gasförmigen oder 2D-flüssigem Aggre-

gatzustand besitzen. Auch letzterer kann mit der BWA beschrieben werden, und man erhält ähnliche Zusammenhänge wie in Kap. A 3.4, Gl. (A53). Es muß jedoch beachtet werden, daß an der Oberfläche andere Koordinationsverhältnisse als im Volumen bestehen. Näherungsweise kann man die Situation beschreiben, wenn man statt der für das Volumen des hcp-Kristalls charakteristische Koordinationszahl 12 die Zahl 9 für die (0001)-Oberfläche verwendet. Dies bedeutet, daß die kritischen Temperaturen im zweidimensionalen Fall etwa $\frac{3}{4}$ so groß sein sollten wie im dreidimensionalen.

	Cu	Ag	Au
$\frac{3}{4}$ Sp. [K] (Kap. A 1.6)	1018	926	1002
T_c [K]	1125	1100	(1137)

Die Θ_c -Literaturwerte für die Vergleichssysteme (Cu;Ag;Au/Mo(110) u. ä., s. Literaturtabelle) liegen durchweg bei niedrigeren Bedeckungsgraden (0,2 bis 0,35 ML). Ursache dafür ist vermutlich das hier gewählte methodische Vorgehen. Während bei der durchgeführten Auswertung der symmetrische Verlauf der Phasengrenze (laut BWA) angenommen wurde, wird bei anderen Autoren Θ_c entweder durch andere Näherungen (z. B. QCA) bestimmt oder sogar gemessen.

Aus den T_c -Werten kann nunmehr nach Gl. (A53) die zweidimensionale Paar-Wechselwirkungsenergie laut BWA (bzw. entsprechend Gl. (C3) nach der Quasichemischen Näherung) berechnet werden:

$$E_{ww}^{BWA} = \frac{4}{c} \cdot RT_c \quad (C2)$$

$$E_{ww}^{QCA} = 2RT \cdot \ln\left(\frac{c}{c-2}\right). \quad (C3)$$

		Cu	Ag
E_{ww} [kJ/mol]	BWA	6,23	6,09
	QCA	7,58	7,41

5.2. Simulation des Verlaufes der Desorptionswärme

Die Gleichungen (A66) und (A67) beschreiben den Verlauf der Desorptionsenergie für das Einphasen- sowie das Zweiphasengebiet (1 bzw. 2). Die zweiten Exponentialterme kennzeichnen dabei den lateralen Anteil der Desorptionsenergie.

$$E_{des,lat1} = -RT \ln(1 - \Theta) - c\Theta E_{ww} \quad (C4)$$

$$E_{des,lat2} = -0,5c E_{ww} \quad (C5)$$

Der Übergang zwischen den beiden Gleichungen ist durch die Phasengrenze in der Zustands-ebene des Systems ($\Theta; T$) Abb. A 12 und Gl. (A53) gegeben. Die sich aus den drei Gleichungen zusammensetzende Gesamtfunktion ist also abhängig von den Variablen Bedeckungsgrad und Temperatur sowie vom Parameter interne Wechselwirkungsenergie E_{ww} .

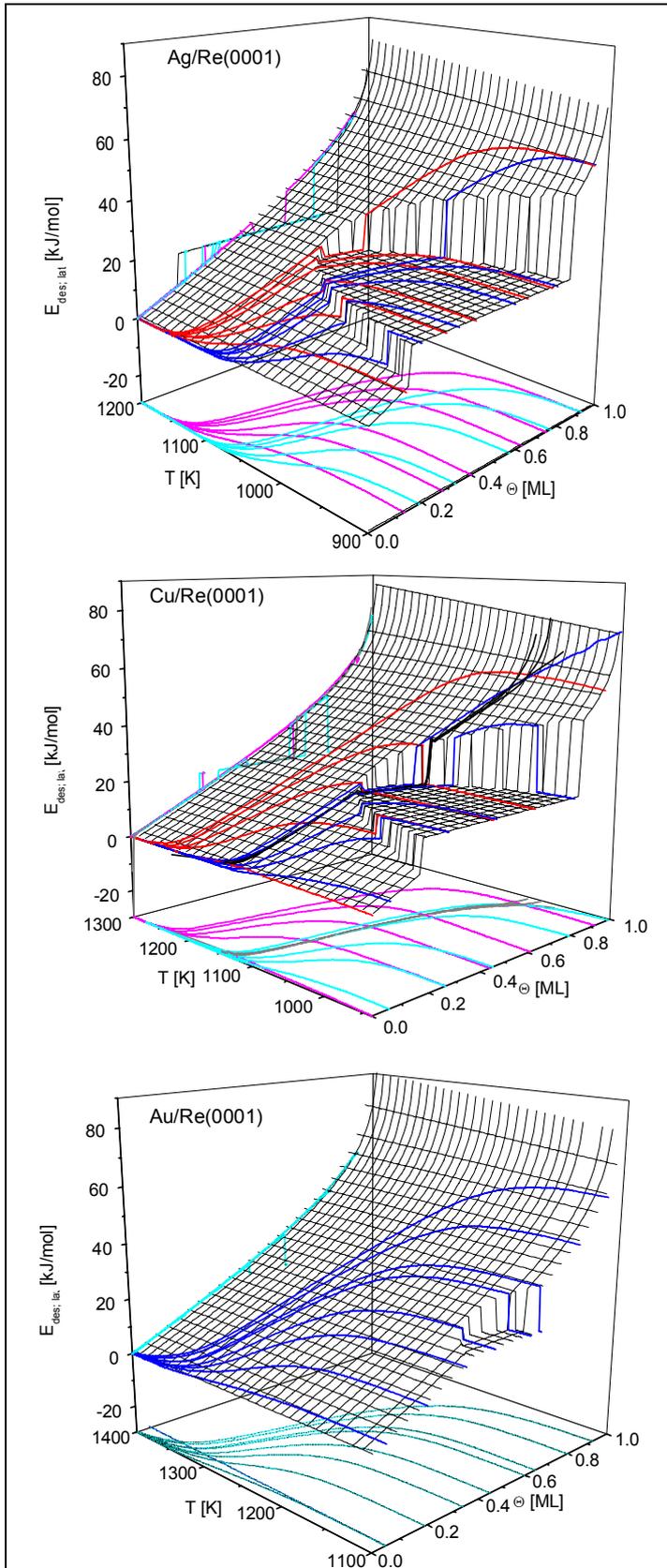


Abb. C 44 Dreidimensionale Darstellung des lateralen Beitrages zur Desorptionsenergie für die Systeme Ag;Cu;Au/Re(0001) und ausgewählte TD-Pfade der Serien LT-, HT-Ag, LT-, HT-Cu, LT-Au (HT: rot, LT: blau).

Dies wird in **Abb. C 44** deutlich. Hier ist die BWA-Potentialfläche von $E_{des,lat}$ für die drei Metalle mit den LT- und HT-Pfaden von Ag und Cu sowie den LT-Pfaden von Au dargestellt. Für Gold wurde ein E_{WW} -Wert von 6,3 kJ/mol willkürlich angenommen. Dieser ist zwar etwas größer als die Werte für Ag und Cu, aber dennoch mit ihnen vergleichbar. Er spiegelt die größere Au_2 -Molekülbindungsenergie gegenüber Cu_2 und Ag_2 wider (s. Kap. A 1.6) und liegt im Rahmen der Literaturwerte (s. Anhang). Daraus ergibt sich (nach BWA) für Au eine kritische Temperatur von 1137 K, die unterhalb des Desorptionsbereiches des Goldes liegt. (Bis zu $T_c = 1200$ K bzw. $E_{WW} = 6,65$ kJ/mol werden die wichtigen Teile der TD-Pfade des Au nicht vom Zweiphasengebiet beeinflusst.)

Aus der Projektion in die Zustandsebene kann man wiederum die relative Lage der TD-Pfade entnehmen. Die zur T -Achse parallelen Abschnitte liegen außerhalb des jeweiligen Desorptionsbereiches.

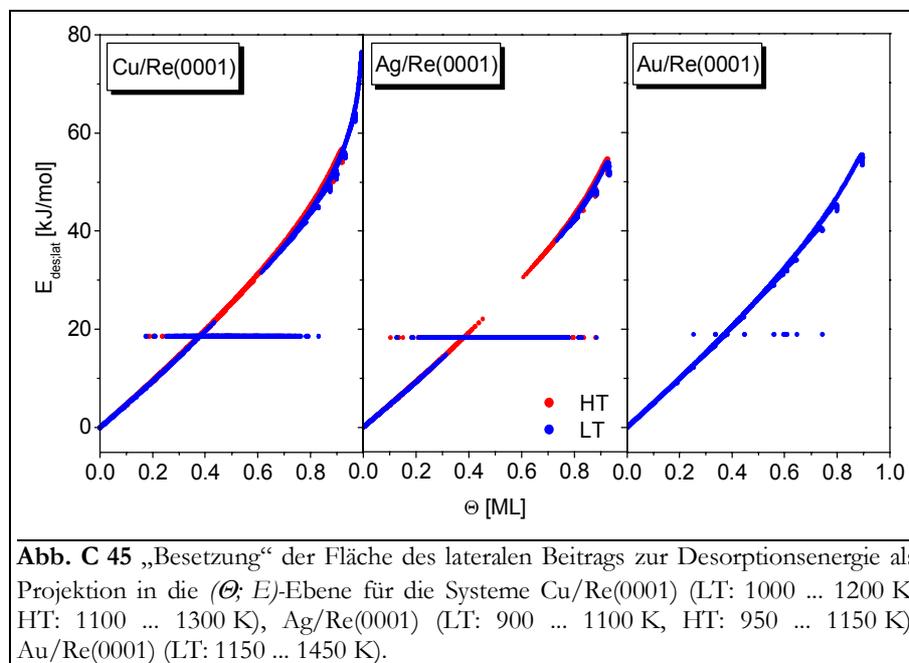
Es ist jeweils das Gebiet dargestellt, in dem sich die Desorption über die LT- und die HT-TD-Pfade vollzieht. Erwartungsgemäß ergeben sich für die Energiefläche wiederum zwei Bereiche. Im Einphasengebiet 1 steigt $E_{des,lat}$ hauptsächlich wegen der vermehrten attraktiven Wechselwirkungen bei hohen Bedeckungsgraden aber auch durch die Wirkung des Konfigurationsterms in Gl. (C4) mit dem Bedeckungsgrad an. Beim Vergleich der drei Systeme ändert sich die Funktion von $E_{des,lat}$ mit dem Bedeckungsgrad um so stärker, je größer E_{WW} ist.

Der zweite Bereich liegt innerhalb der Phasengrenze und repräsentiert damit das Gebiet 2 des Phasengleichgewichtes. Er zeichnet sich durch einen horizontalen Verlauf von $E_{des,lat}$ aus, der unabhängig vom

Bedeckungsgrad ist und um so höher liegt, je größer E_{des} ist.

Da sich die kritischen Temperaturen der drei Metalle nur wenig voneinander unterscheiden, liegt das Zweiphasengebiet in allen drei Fällen bei etwa gleichen Temperaturen. Der Desorptionsbereich von Cu, Ag und Au unterscheidet sich jedoch merklich. Daraus resultiert, daß sich Desorptions- und Zweiphasengebiet beim Silber stark, beim Kupfer für die LT-Pfade ebenfalls stark und für die HT-Pfade schwach sowie beim Gold gar nicht überschneiden. Für das Kupfer-System sind zusätzlich drei LT-Pfade mit $1 \text{ ML} < \Theta_0 < 2 \text{ ML}$ eingezeichnet, die das Zweiphasengebiet ebenfalls kaum tangieren.

Aus der Projektion in die $(\Theta; E)$ -Ebene aus Abb. C 44, die in **Abb. C 45** eingezeichnet ist, kann man erkennen, wie sich der Energieverlauf für die einzelnen TD-Pfade auf die Θ -Abhängigkeit der Desorptionsenergie E_{des} auswirkt. Für Silber gibt es viele TD-Pfade (der LT- und HT-TD-Serien), die zum horizontalen Verlauf der Desorptionsenergie beitragen, der sich über einen weiten Bedeckungsgradbereich erstreckt. Ebenso verhält es sich mit der Cu-LT-TD-Serie. Fast alle TD-Pfade der Cu-HT-TD-Serie und der Au-LT-TD-Serie bewirken einen Anstieg der Desorptionsenergie im gesamten Bedeckungsgradbereich.



Um den Θ -Verlauf der gemessenen Desorptionsenergie simulieren zu können, müssen die Erkenntnisse der bisherigen Betrachtungen an die Form der Auswertung der TDS adaptiert werden. Dies ist bei den Gleichungen (A64) und (A65) bereits geschehen, da sie in der Form der Polanyi-Wigner-Gleichung (A23) dargestellt wurden. Wendet man zur Ermittlung der Desorptionsenergie aus den TD-Spektren ein integrales Verfahren (etwa nach BAUER oder KING) an, so entnimmt man die E_{des} aus dem Anstieg der Desorptionsisosteren (Arrhenius-plots). Diese werden aus einer Serie von TD-Spektren gebildet.

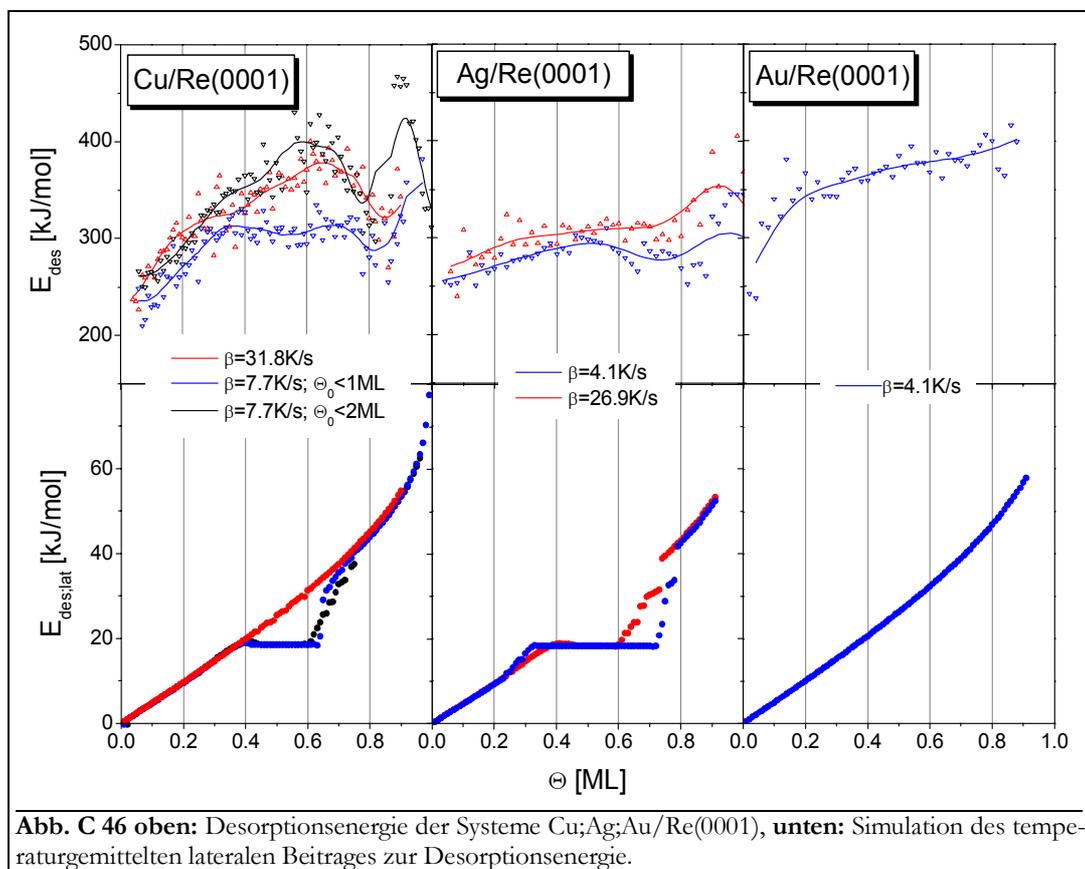
Überträgt man dieses Verfahren auf den vorliegenden Fall, so besteht der erste Schritt darin, die Desorptionstrajektorien in die Zustandsebene des Systems einzutragen, wie es in Abb. C 44 geschehen ist. Danach muß der Energieverlauf und dessen „Besetzung“ mit HT- bzw. LT-Pfaden der verschiedenen Systeme durch die o. a. Projektion über die Energiefläche in die $(E; \Theta)$ -Ebene ermittelt werden.

Um ein Resultat zu erhalten, das sich mit den Meßergebnissen vergleichen läßt, reicht dies allerdings nicht aus. In **Abb. C 45** ist nämlich der Energieverlauf für jeden einzelnen Pfad eingetra-

gen. Wie o. a. wird jedoch bei einer integralen Auswertung jeder Arrhenius-plot linear angepaßt und aus der entsprechenden Steigung die Energie bestimmt. Da es sich bei Arrhenius-plots um Auftragungen einer Funktion (der logarithmierten Rate) über der Temperatur handelt, wird so ein „Temperatur-Mittelwert“ der Desorptionsenergie erhalten, der nur dann genau ist, wenn die Desorptionsenergie selbst keine Funktion der Temperatur ist.

Zur Bestimmung des Energieverlaufes mit dem Bedeckungsgrad, der zur Bauerschen Auswertung äquivalent ist, muß über die Energie-Pfade $E_{des,lat}(\Theta, T)$ aus Abb. C 44 isoster gemittelt werden. Dabei werden zu jedem Bedeckungsgradwert die Energiewerte aller dort vorhandenen Pfade aufsummiert und dann durch die Anzahl der Pfade geteilt.

In **Abb. C 46** ist das Ergebnis dieser Prozedur (jeweils unten) den Meßergebnissen (jeweils oben) gegenübergestellt. Augenscheinlich ähneln sich die Verläufe von Desorptionsenergie und temperaturgemitteltem Beitrag.



Erwartungsgemäß ergibt sich in den Simulationen für den **Bereich bis 0,3 ML** etwa der gleiche Kurvenverlauf für alle drei betrachteten Systeme. Er entspricht in allen Fällen einer Desorption erster Ordnung aus dem Einphasengebiet. Die Steigung der entsprechenden Kurven ist zur lateralen Wechselwirkungsenergie E_{WW} der Adteilchen proportional und unterscheidet sich deshalb nur marginal. Der Verlauf entspricht dem Anstieg der gemessenen E_{des} -Kurven.

Der **Bedeckungsgradbereich von 0,3 ML bis 0,8 ML** ist durch einen stark voneinander abweichenden Verlauf der Kurven gekennzeichnet. Die aus den LT-TD-Pfaden des Cu erhaltenen Kurven sind von 0,4 bis etwa 0,6 ML konstant und steigen dann um etwa 45 kJ/mol an. Dieser Kurvenverlauf spiegelt das Wechseln der Desorptionsordnung von 1 nach 0 und wieder nach 1 wider, also den Übergang vom Ein- ins Zweiphasen- und wieder ins Einphasengebiet des zweidimensionalen Systems. Die Kurve der HT-Pfade zeigt in diesem Θ -Bereich einen relativ konstanten Anstieg ($n = 1$, Einphasengebiet). Dabei besteht die größte Abweichung zwischen HT-

und LT-Pfaden der Simulationskurven bei 0,6 ML mit etwa 25 kJ/mol. Der größte Unterschied zwischen LT- und HT-Pfaden der Meßwerte beträgt dagegen (ebenfalls bei 0,6 ML) etwa 60 kJ/mol.

Die in **Abb. C 46** schwarz eingezeichneten Simulationskurven von E_{des} der Cu-LT-Pfade mit $\Theta_0 = 0 \dots 2$ ML zeigen im Gegensatz zu den Meßwerten nicht den gleichen, konstant ansteigenden Verlauf wie die HT-Kurve, sondern weisen einen Verlauf auf, der zur LT-Kurve äquivalent ist. Wie in Abb. C 44 zu sehen ist, durchschneiden alle diese Energie-Pfade das Gebiet des Phasengleichgewichtes etwa an der gleichen Stelle, nämlich im Temperaturbereich um T_C . Das Desorptionsverhalten reagiert offenbar sehr empfindlich auf die Lage der kritischen Parameter. Räumt man eine geringe Ungenauigkeit von T_C aber vor allen Dingen auch von Θ_C ein, so könnte es leicht möglich sein, daß die 2 ML-LT-Energie-Pfade aus dem Zweiphasengebiet heraus ins Einphasengebiet verschoben werden könnten. Dies würde einen Energieverlauf im mittleren Bedeckungsgradbereich in Form der HT-Energie-Pfade hervorrufen.

$E_{des,lat}$ von Ag ist sowohl für LT-Kurven (0,3 bis 0,7 ML) als auch für HT-Kurven (0,4 bis 0,6 ML) der Simulation durch einen horizontalen Verlauf gekennzeichnet. Dieses Verhalten findet sich, wie o. a., in ähnlicher Weise in den Cu-LT-Pfaden wieder und reproduziert sehr schön den Verlauf der experimentell bestimmten Desorptionsenergie des Silbers. Dabei fällt auf, daß es sowohl in der Simulation als auch in den Meßwerten der HT-Kurven etwa 0,1 ML früher zu einem Anstieg der Energie kommt als bei den LT-Kurven, was auf die Verschiebung des Temperaturbereiches der Desorption in Richtung Einphasengebiet (zu höheren Temperaturen) hinweist. Die Gesamtsteigerung der Energie liegt in diesem Gebiet für den Simulationsverlauf und ebenso für die experimentelle Desorptionsenergie bei 20 kJ/mol. Von PAYNE et al. konnten auf anderem Wege für das System Ag/Mo(110) ein äquivalenter Energieverlauf gefunden werden [PaK89/1].

Beim Gold sind die Simulations- und Meßkurven durch einen annähernd konstanten Anstieg gekennzeichnet. Ursache ist die Desorption aus dem Einphasengebiet. Die Gesamtsteigerung der Energie in diesem Gebiet liegt für die Simulationskurve bei 35 kJ/mol und die Desorptionsenergiekurve bei 40 kJ/mol. Beide stimmen somit gut überein.

Der **Bereich ab 0,8 ML** ist, wie bereits der Anfangsbereich, durch ein Anwachsen der Energie gekennzeichnet, das wiederum mit der Desorption aus dem Einphasengebiet erklärt werden kann. Allerdings ist der Funktionsverlauf hier nicht mehr linear. Dies hängt mit der Wirkung des Entropieterms in Gl. (C4) zusammen. (Die Entropie des Gesamtsystems steigt hier nämlich auf Grund der stärkeren Verdünnung der Adsorbatschichtlöcher (dem Pendant zu einzelnen Adatomen im unteren Bedeckungsgradbereich) stark an.)

Bei den Desorptionsenergieverläufen des Kupfers bildet sich allerdings bei etwa 0,85 ML ein Minimum aus, das zunächst im Rahmen der (BWA-) Näherung nicht erklärt werden kann. Seinen Ursprung hat dieses Minimum wahrscheinlich in einer weiteren 2D-Phasenumwandlung. Es handelt sich um den (Ordnungs-Ordnungs-) ps-cp-Übergang. Die Cu-Adteilchen verteilen sich nämlich bis zu einem bestimmten Bedeckungsgrad pseudomorph auf den vom Substrat vorgegebenen Adsorptionsplätzen an. Dieser bestimmte Bedeckungsgrad beträgt 0,87 ML (bezogen auf 1 ML bei einer dichten Packung der Adteilchen (cp), auf die der Begriff Monolage normiert ist). Bedingt durch den negativen *misfit* Cu-Re sind die Adteilchen dabei etwas expandiert auf dem Substratgitter angeordnet. Bei weiterem Ansteigen des Bedeckungsgrades verdichtet sich die Schicht, bis bei $\Theta = 1$ ML die dicht gepackte (cp-) Anordnung der Teilchen erreicht ist. Es ist nicht auszuschließen, daß dieser Effekt bereits lokal und zwar in großen Inseln auftritt, womit auch die Ausbildung des Minimums ab etwa 0,7 ML zu erklären wäre.

Das Absinken der experimentellen Desorptionsenergie als Folge des ps-cp-Übergangs deutet auf Veränderungen bzw. ein Absinken des ζ -Potentials V_ζ hin. Dieses Potential wurde bisher als additiver Anteil der Desorptionsenergie (Gl. (A64) und (A65)) als konstant angenommen (Index 0 in $V_{\zeta 0}$!). In **Abb. C 47** sind nun die Verläufe von V_ζ als Funktion des Bedeckungsgrades für die

verschiedenen TD-Serien dargestellt. Berechnet wurden diese Verläufe, indem von der experimentellen Desorptionsenergie $E_{des}(\Theta)$ die simulierte laterale Wechselwirkungsenergie $E_{des,lat}(\Theta)$ subtrahiert wurde. (Letztere mußte allerdings mit einem Faktor multipliziert werden, s. u.)

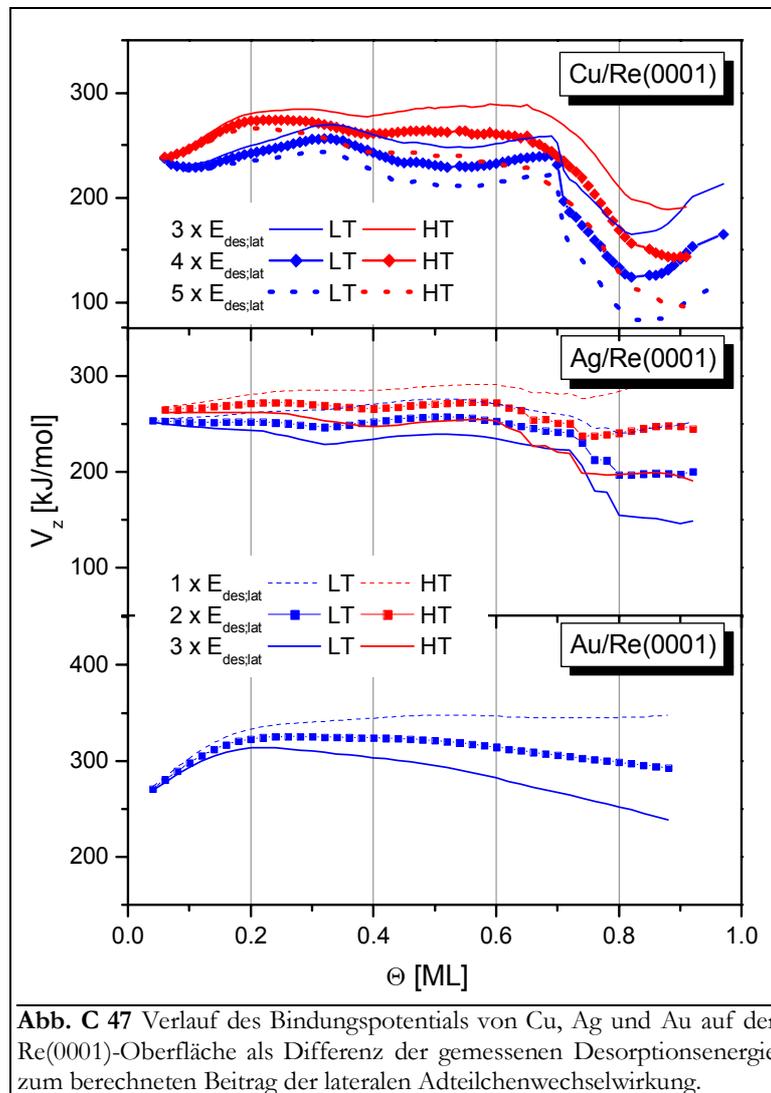


Abb. C 47 Verlauf des Bindungspotentials von Cu, Ag und Au auf der Re(0001)-Oberfläche als Differenz der gemessenen Desorptionsenergie zum berechneten Beitrag der lateralen Adteilchenwechselwirkung.

Für das Kupfer erkennt man den zunächst konstanten Verlauf der HT- und LT-Kurven bis 0,7 ML. Danach fällt V_z um ca. 80 kJ/mol ab. Dieser Abfall kann tatsächlich größenordnungsmäßig dem ps-cp-Übergang zugeordnet werden.

Beim Silber und beim Gold tritt dieser ps-cp-Phasenübergang im Submonolagenbereich noch nicht auf, sondern erst innerhalb der zweiten Lage. Auf Grund dessen kommt es auch in den Spektren nicht zur Ausbildung des Minimums. Bei diesen Systemen ist der *misfit* positiv, die Teilchen sind bei $\Theta = 1$ ML pseudomorph (und dabei komprimiert) auf dem Substrat angeordnet. Würde der ps-cp-Übergang bereits bei $\Theta < 1$ ML auftreten, würde sich der Abstand zwischen den Adteilchen vergrößern und der Bedeckungsgrad der ersten Lage verringern, d. h. Teilchen müßten in die zweite Lage übertreten. (Es könnte eventuell die um ca. 30 bis 50 kJ/mol niedrigere Desorptionsenergie beim Übergang von der ersten in die zweite Lage (vgl. auch Abb. C 17 und Abb. C 27) ein Hinweis auf den Effekt der V_z -Erniedrigung sein.)

Beim $\tilde{\epsilon}$ -Potential handelt es sich nicht nur um eine Wechselwirkung zwischen einzelnen Adsorbat- und Substratteilchen. Einen viel größeren Beitrag liefert bei Metall-auf-Metall-Systemen der Energiegewinn der Wechselwirkung der Wellenfunktion des Adsorbatteilchens mit der Ge-

samtwellenfunktion des Substrates (einschließlich der bereits vorhandenen Adsorbatinseln). Diese Wechselwirkung ist sehr stark davon abhängig, wie gut die Adteilchen optimale Substratplätze besetzen. Weichen sie von dieser Lage ab, so ergibt sich eine Schwächung der oben beschriebenen Wechselwirkung und damit eine Verringerung von V_{ζ} . Nach RODRIGUEZ et al. kann es bei unterschiedlichen Elektronendichten von Adsorbat und Substrat nur dann zum optimalen *charge transfer* kommen, wenn auch optimale Gitterplätze besetzt sind [RoG92/1].

GOLLISH berechnete die folgenden Bindungspotentiale für die wichtigsten Adsorptionsplätze der Systeme Cu;Ag;Au/W(110) [Gol86/1]. Beim System Cu/W(110) ergeben sich daraus Energiedifferenzen zwischen den Adsorptionsplätzen von 19 bis 72 kJ/mol.

V_{ζ^0} [kJ/mol]	Cu	Ag	Au
Mulde	328	309	352
on top	256	245	270
Brücke	309	294	328

Wie bereits o. a. ist festzustellen, daß die berechnete lateralen Wechselwirkungsenergiebeträge nicht ausreichen, um die bedeckungsgradabhängigen Potentialverläufe $V_{\zeta}(\Theta)$ aus **Abb. C 47** zu erzeugen. Im Falle des Kupfers mußten sie mit einem Faktor von etwa 3 bis 4 und beim Silber und Gold immerhin mit 1 bis 2 multipliziert werden, um einen horizontalen Verlauf von V_{ζ} zu erhalten. Durch die Multiplikation ergeben sich nun „realistische Werte“ für die laterale Wechselwirkungsenergie. Alle Schwankungen konnten auch damit nicht reproduziert werden, speziell die Überhöhung der Energie im anfänglichen Bedeckungsgradbereich des Goldes für TD-Serien mit hohen Heizraten kann nicht geklärt werden. Sieht man davon jedoch ab, ergeben sich aus den Rechnungen die energetischen Systemeigenschaften ζ -Potential bei pseudomorpher Anordnung der Adteilchen V_{ζ^0} , Änderung von V_{ζ^0} beim Übergang von einer pseudomorphen in eine dichtgepackte Anordnung $\Delta V_{\zeta}(\text{ps-cp})$, realistische laterale Wechselwirkungsenergie $E_{ww}(\text{real})$:

	Cu	Ag	Au
V_{ζ^0} [kJ/mol]	270	260	310
$\Delta V_{\zeta}(\text{ps-cp})$ [kJ/mol]	-80	-40	-25
$E_{ww}(\text{real})$ [kJ/mol]	19	8	10

Daß durch die Bragg-Williams-Näherung die laterale Wechselwirkungsenergie E_{ww} zu klein wiedergegeben wird, ist bekannt [Hil62/b, Cla70/b]. Offenbar wirkt sich die komprimierte Anordnung der pseudomorphen Ag- bzw. Au-Schicht weniger stark auf die Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander aus, als die expandierte Anordnung der ebenfalls pseudomorphen Cu-Schicht. Dies dokumentiert sich in den größeren Beträgen von $\Delta V_{\zeta}(\text{ps-cp})$ und $E_{ww}(\text{real})$ des Kupfers im Vergleich zum Ag und Au. Erklärt werden könnten die größeren Werte von $E_{ww}(\text{real})$ gegenüber E_{ww} mit der unsymmetrischen Form des Paar-Wechselwirkungspotentials (welches die bisher als konstant (mit dem Teilchenabstand) angenommene laterale Wechselwirkungsenergie ersetzt), das für Kompressionen einen steileren Verlauf hat als für Expansionen, vgl. auch qualitativ Abb. A 3 und [GBD01/1]. Ähnliche Werte für $E_{ww}(\text{real})$ wurden für Cu/Mo(110): 16,6 kJ/mol [PKP96/1], Ag/Re(0001): 10,8 kJ/mol [PLM02/1] und Au/Ru(0001): 11 kJ/mol [MiW98/1] gefunden. Nach BAUER kommt es beim System Cu/W(110) zu einer *misfit*-induzierten Erniedrigung von T_C um 7 % [Bau90/1].

6. Überblick: Cu, Ag und Au auf Re-Oberflächen

Im folgenden soll zusammenfassend diskutiert werden, wie sich die Gestalt und die Eigenschaften der betrachteten Systeme darstellen, die sich durch die Präparation der Münzmetalle Cu, Ag, Au auf der glatten und gestuften Re(0001)-Oberfläche ergeben. Ein gewisser Teil der Diskussion der Daten ist an den entsprechenden Stellen der Einzelergebnisse bereits mit eingeflossen. Trotzdem bzw. gerade durch vergleichende Betrachtungen und Systematisierung der Ergebnisse der äquivalent durchgeführten Messungen an den Münzmetallsystemen können weitere Erkenntnisse gewonnen, gewichtet und gedeutet werden.

In drei Unterkapiteln soll zunächst das Wachstum und die sich daraus ergebene Struktur der verschiedenen Filme beschrieben werden. Danach wird auf die elektronischen Eigenschaften der Systeme eingegangen und abschließend werden thermodynamische und kinetische Aspekte dargestellt. Beim Vergleich mit den Literaturdaten soll insbesondere herausgearbeitet werden, daß sich die Systeme Cu;Ag;Au/Re(0001) und Cu;Ag;Au/Ru(0001) in vielfältiger Hinsicht ähnlich verhalten. Dies geschieht auch im Hinblick auf die Diskussion der Daten der CuAg- und AuAg-Legierungsbildung auf der Re(0001)-Oberfläche in Teil D.

Ein Parameter, der anscheinend besonders starken Einfluß auf die Form und das Verhalten der Metallfilme hat, ist der Gitter-*misfit* zwischen Adsorbat und Substrat, vgl. Kap. A 2.3.1. In Gl. (A1) wird er als der Unterschied von Adsorbat- zu Substratgitterparameter, bezogen auf den Substratgitterparameter beschrieben. Der Gitter-*misfit* ist einfach zu erhalten und gut vergleichbar und wird deshalb oft in der Literatur verwendet. Allerdings spiegelt er die durch die Unterschiede in den Gitterkonstanten hervorgerufenen Wechselwirkungen nicht vollständig wider.

Einerseits wirkt sich, wenn man die Wechselwirkungen in der Adsorbatebene betrachtet, der *misfit* nicht ein- sondern zweidimensional, wenn nicht sogar dreidimensional aus. Die Spannungen und evtl. auch die *misfit*-Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen werden also besser durch den 2D-*misfit* beschrieben, der folgendermaßen definiert wird:

$$2D\text{-}f_{\text{Substrat}}^{\text{Adsorbat}} = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{Ads}}^{2D}} - \frac{1}{\rho_{\text{Sub}}^{2D}}}{\frac{1}{\rho_{\text{Sub}}^{2D}}} = \frac{\rho_{\text{Sub}}^{2D}}{\rho_{\text{Ads}}^{2D}} - 1 \quad (\text{C6})$$

Dabei ist ρ_{Ads}^{2D} bzw. ρ_{Sub}^{2D} die Flächendichte von Adsorbat bzw. Substrat, die sowohl die Gitterparameter als auch die Flächensymmetrie berücksichtigt.

Andererseits verändert sich der *misfit* mit der Temperatur. Wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Münzmetalle in bezug auf die häufig als Substrat verwendeten Übergangsmetalle kommt es zu mechanischen Spannungen bei der Erwärmung, was den *misfit* der einzelnen Systeme aber auch den *misfit*-Unterschied zwischen den einzelnen Systemen beeinflusst. Deswegen scheint es nützlich, Zahlenwerte für den *misfit* der hier interessierenden Systeme, die aus den in Kap. A 1.5 angegebenen Gitterparametern berechnet wurden, tabellarisch darzustellen.

<i>misfit</i> [%]	Re(0001)			Ru(0001)			W(110)			Mo(110)		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
1D- $f(RT)$	-6,75	+5,40	+5,21	-3,55	+9,02	+8,83	-6,75	+5,40	+5,21	-6,20	+6,02	+5,83
1D- $f(1000K)$	-5,53	+7,35	+6,44	-2,10	+11,0	+10,1	-5,12	+7,61	+6,70	-4,60	+8,20	+7,28
2D- $f_{\text{hcp}}^{\text{fcc}}(RT)$	-13,0	+11,6	+10,8	-7,34	+18,8	+18,0	-	-	-	-	-	-
2D- $f_{\text{bcc}}^{\text{fcc}}(RT)$	-	-	-	-	-	-	-20,3	+2,17	+1,43	-19,2	+3,62	+2,88
2D- $f_{\text{bcc}}^{\text{bcc}}(RT)$	-	-	-	-	-	-	-13,0	+11,0	+10,2	-11,7	+12,6	+11,7

Aus der Tabelle kann man folgende Trends entnehmen:

- Die *misfits* der Systeme mit der Re(0001)-, der W(110)- und der Mo(110)-Oberflächen unterscheiden sich kaum, im Gegensatz zur Ru(0001)-Oberfläche, wo der negative *misfit* (Cu) kleiner und der positive (Ag, Au) größer ist.
- Bei 1000 K, einer Temperatur, die im Desorptionsbereich der Münzmetalle liegt, wird bei allen vier Systemgruppen der negative *misfit* verringert und der positive vergrößert.
- Die 2D-*misfits* sind erwartungsgemäß größer als ihre 1D-Pendants, die *misfit*-Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen (Cu/Ag/Au) sind allerdings vergleichbar.

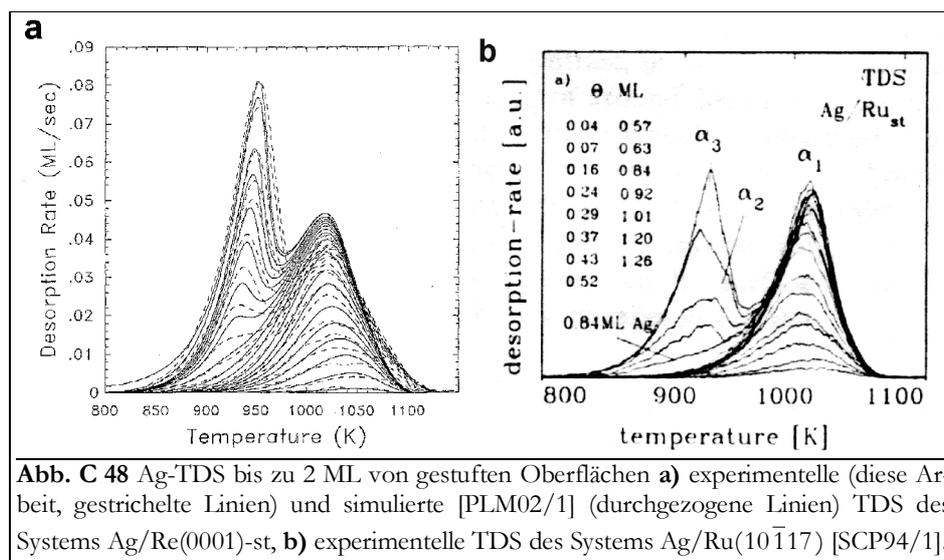
6.1. Struktur und Wachstum

Aus thermodynamischer Sicht lassen sich einige Vorhersagen über das Wachstum der Adsorbate treffen. In Kap. A 2.4 wurde beschrieben, wie die freien Oberflächenenergien das Wachstum bestimmen. Die Oberflächenenergiedifferenzen der verwendeten Adsorbate mit Re als Substrat betragen $-1,8 \text{ J/m}^2$ für Cu, $-2,4 \text{ J/m}^2$ für Ag und $-2,1 \text{ J/m}^2$ für Gold. Demnach sollte es zur Ausbildung geschlossener Lagen kommen, wenn nicht die *interface*-Energie σ_i diese negativen Werte kompensiert.

Für die erste Lage ist letzteres oft (und wie die hier beschriebenen Messungen zeigten) nicht der Fall. Bei dickeren Schichten wird σ_i allerdings immer größer und auch die Differenz der Oberflächenenergien naturgemäß kleiner, so daß es nach wenigen Lagen zur Bildung von Kristalliten kommt. Aus den Segregations- und Mischungsenergien nach NORSKOV und BESENBACHER [CRS97/1], vgl. Kap. A 2.5.1 läßt sich ableiten, daß es weder zu Segregations- noch zu Legierungsprozessen zwischen den Adsorbaten (Cu, Ag, Au) und dem Substrat (Re) kommt.

6.1.1. Der Submonolagenbereich

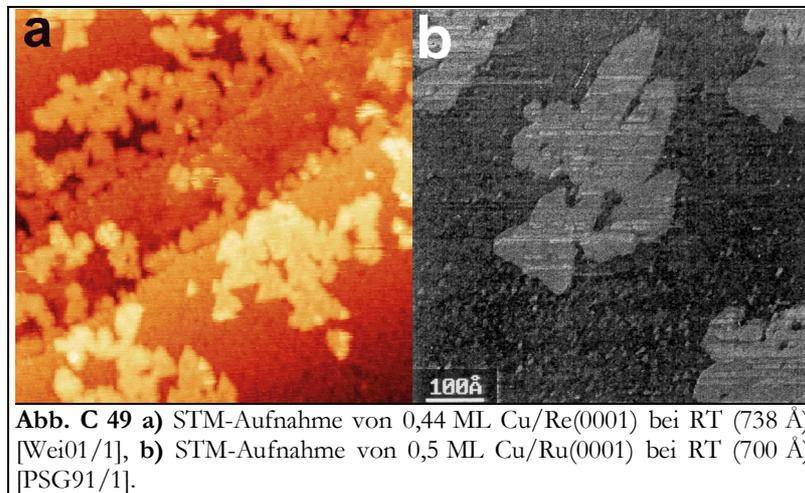
Im Submonolagenbereich kann eine Vielzahl von unterschiedlich gebundenen Teilchen auftreten. Dies wird ganz entscheidend durch die Substratoberfläche bestimmt. Sie stellt einerseits verschiedene Adsorptionsplätze zur Verfügung, andererseits ermöglicht sie (zumindest in den untersuchten Fällen) zweidimensionale Prozesse (Phasenübergänge etc.).



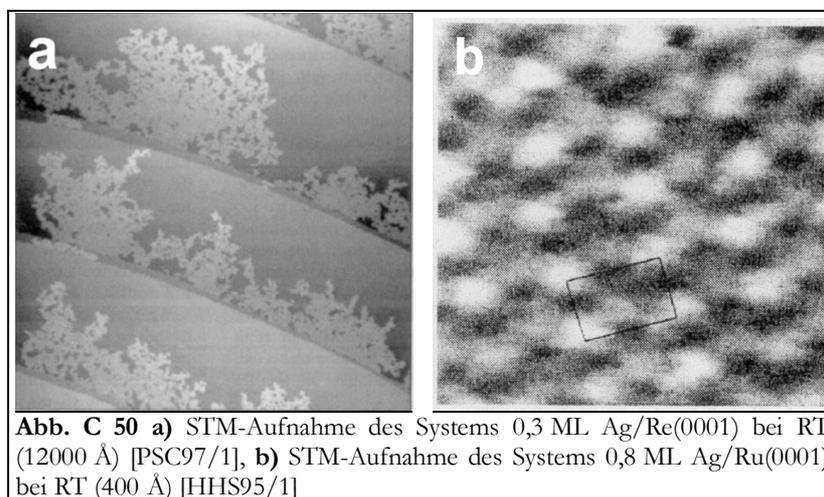
Die beiden untersuchten Re-Oberflächen unterscheiden sich im Hinblick auf die vorhandenen Adsorptionsplätze enorm. Während auf Probe 1, der glatten Re(0001)-Oberfläche, s. Abb. B 3, fast ausschließlich die typischen hcp(0001)-Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, kommen bei

Probe 2, der gestuften Re(0001)-st-Oberfläche, s. Abb. B 4, etwa 35 % Kantenplätze hinzu. Diese werden offenbar bevorzugt dekoriert. Dies zeigt sich zum einen in den STM-Aufnahmen (s. u.) als auch in den TDS, Abb. C 35 (Cu) und Abb. C 36 (Ag). Diese sind durch einen HT-Zustand β_{2b} gekennzeichnet, der der Desorption von eben diesen Stufenkanten zuzuordnen ist. Ein zweiter Submonolagenzustand β_{2a} gehört zur Desorption von den Terrassenplätzen. Die Form der Spektren beider Zustände unterscheidet sich deutlich von der, die bei der Desorption von der glatten Re(0001)-Oberfläche gemessen wurde oder auch allgemein glatten Übergangsmetallflächen zu erwarten ist, vgl. auch TDS-Literaturtabelle im Anhang und **Abb. C 48**).

In der Abbildung sind gemessene Ag-TDS der Systeme Ag/Re(0001)-st (a) und Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 17) [SCP94/1] (b) einer Simulation von KREUZER et al. [PLM02/1] (ebenfalls in a) gegenübergestellt, in der von einer Terrassenbreite von drei Adsorptionsplätzen ausgegangen wird. Der Wegfall breiter Terrassen dokumentiert sich hier, wie o. a., in der veränderten Peakform, vgl. Abb. C 14 mit Abb. C 39. Die höher koordinierten Kantenplätze rufen eine etwas höhere Bindungsenergie an das Substrat hervor (ca. 5 % in der Simulation in **Abb. C 48 a**).



Nach der Dekoration der Kantenplätze kommt es bei den betrachteten Systemen auf den Terrassen zum Wachstum von Inseln, die sehr unterschiedliche Formen haben können. Auf Grund der verminderten Terrassenbreite der Re(0001)-st-Oberfläche können sich hier natürlich nur kleinere und eher eindimensional orientierte Inseln ausbilden. Auf der Re(0001)-Oberfläche hingegen entstehen größere Inseln. Diese sind beim Kupfer (auch für Cu/Ru(0001) [PSG91/1]) relativ kompakt, haben also glatte Ränder, s. **Abb. C 49**. (RESHÖFT et al. berichten allerdings auch

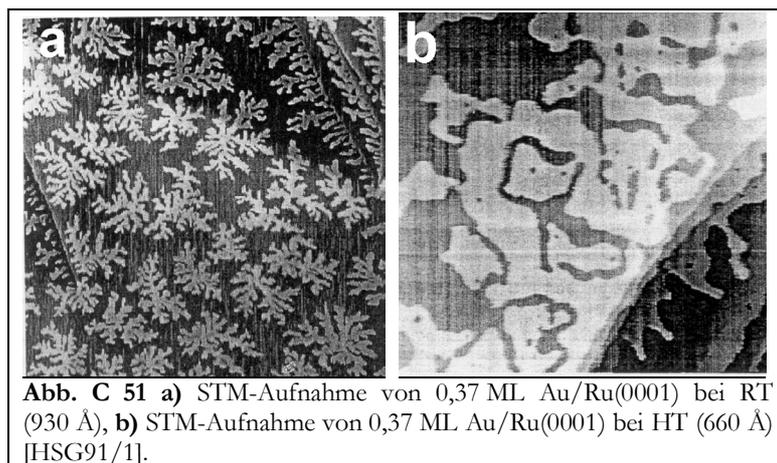


von fraktalen Cu-Inseln auf der W(110)-Oberfläche [RJK99/1].)

Sowohl bei der Re- als auch bei der Ru-Oberfläche sind große Cu-Inseln zu erkennen, die z. T., vor allem aber beim Re, dreieckige Formen aufweisen. Diese sind entlang der Vorzugsrichtungen der (0001)-Oberfläche des Re bzw. Ru ausgerichtet. Die Inselnform ändert sich auch beim Erhitzen des Films nicht (oder wenig beim Cu/Ru(0001) [PSG91/1, HPB86/1]), was auf eine thermodynamisch günstige Anordnung hindeutet.

Beim Silber kommt es ebenfalls zur Ausbildung großer, relativ kompakter Inseln bzw. zum Wachstum poröser Filme, s. **Abb. C 50**. Diese Inseln sind zwar etwas offener als die Kupferinseln [PSC97/1], s. **Abb. C 50 a**, jedoch sind sie so ausgedehnt, daß es zur Ausbildung von Dislokationen auf der Ru(0001)-Oberfläche kommt [HHS95/1], s. **Abb. C 50 b**. Wie schon beim Kupfer, so ist auch hier sicherlich der unterschiedliche *misfit* (+5,40 % beim Re und +9,02 % beim Ru) dafür verantwortlich, daß der Film beim Ru relaxiert und beim Re nicht.

Das Wachstum des Goldes auf (0001)-Oberflächen von Re bzw. Ru unterscheidet sich stark von dem des Silbers und Kupfers. In **Abb. C 51 a** ist ein DLA-bestimmtes Wachstum dendritischer Inseln beim System Au/Ru(0001) zu erkennen [PSG91/1, HSG91/1, HGS92/1, GGK93/1]. Diese Struktur ist thermodynamisch nicht stabil. Es kommt daher beim Erhitzen der Probe zu einer Koagulation der Inseln, was zu einer kompakten Inselnform führt [HSG91/1], s. **Abb. C 51 b**.



Diese Koagulation zeigt sich auch im Verlauf der HT- und LT-Kurven im $\Delta\Phi$, s. Abb. C 32. Während es beim Kupfer und beim Silber (Abb. C 12 und Abb. C 22) zu einer Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit mit steigender Temperatur im Bereich der ersten Lage kommt, verlaufen die HT- und LT-Kurven des Au etwa gleich. Der Unterschied von etwa 100 meV beim Cu und Ag kann mit der größeren Beweglichkeit der Adatome bei erhöhten Temperaturen und damit verbundener Aufrauung der Oberfläche erklärt werden. Die Inseln selbst sind, wie o. a., recht temperaturstabil. Beim Gold ist das anders. Dadurch, daß die Form der Au-Inseln mit steigender Temperatur kompakter wird, kommt es zu einer Erhöhung von $\Delta\Phi$. Diese Erhöhung kompensiert den Effekt der vermehrten Adteilchendiffusion (vgl. Kap 3.4).

Im LEED-Bild äußert sich das Inselwachstum für alle betrachteten Systeme durch ein Ansteigen des Untergrundes und dadurch, daß die $p(1 \times 1)$ -Grundgitterreflexe zusehends unscharf werden. Dieses Verhalten könnte entweder auf eine statistische Verteilung der Adteilchen auf der Oberfläche hindeuten oder daraus resultieren, daß die Größe der sich bildenden Inseln zu klein ist, um ein einheitliches LEED-Bild zu erhalten (also kleiner als etwa 100 Å im Durchmesser, vgl. Kap. A 5.1.2). Weiterhin könnte es sich auch bei den Inseln um pseudomorph angeordnete Adteilchen handeln. Die letzte Möglichkeit wird insbesondere durch die Kenntnis der STM-Aufnahmen wahrscheinlich.

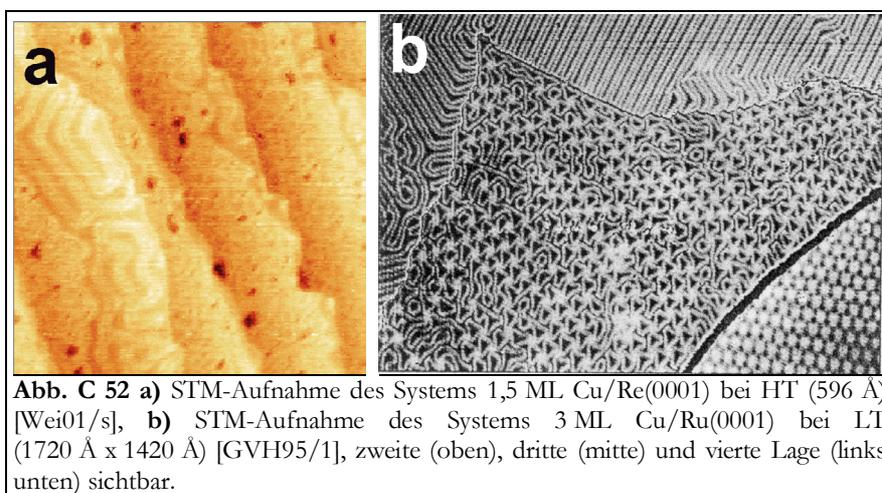
Bei höherindizierten Substratoberflächen kommt es im Submonolagenbereich bereits zur Ausbildung von ferngeordneten Phasen mit verschiedenen LEED-Überstrukturreflexe, wie in Kap. 4.3 beschrieben. Dies resultiert aus der z. T. thermisch induzierten Anpassung des Adsorbatfilmes an die Substratoberfläche [Vol99/d].

6.1.2. Lagenwachstum und der ps-cp-Übergang

Größtenteils ist die Anordnung der Adatome in den sämtlich zweidimensionalen Inseln, die sich bei den betrachteten Systemen im Submonolagenbereich ausbilden, pseudomorph, d. h., an der Struktur des Substrates orientiert. Dabei kommt es allerdings auf Grund des *misfits* zu Verspannungen innerhalb der Inseln. Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung (Ads.-Substr.-WW.) scheint so stark zu sein, daß die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen (Ads.-Ads.-WW.) in diesem Bereich nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Ab einem bestimmten Bedeckungsgrad jedoch dominieren die Ads.-Ads.-WW. über die Ads.-Substr.-WW., und es bildet sich zur Verringerung dieser Spannungen ein im Adsorbatgitterabstand (zumindest uniaxial) dicht gepackter Film aus. Dabei kommt es zu einer Umstrukturierung des pseudomorphen Films zu einer dicht gepackten, relaxierten Struktur. Dieser Prozeß ist ein Zeichen für die Überwindung dieses *misfits* in Form eines ps-cp-Übergangs.

So entstehen hexagonale Überstrukturen, die auf eine periodische Wellung der Oberfläche hinweisen. Der ps-cp-Übergang erfolgt bei um so kleineren Bedeckungsgraden, je größer der *misfit* ist. Die kleinste Periode dieser Wellung ist jeweils durch das kleinste gemeinsame Vielfache von Anzahl der Substratomen mit der Anzahl von Adsorbatatomen bestimmt, die miteinander in Übereinstimmung gebracht werden können.



Beim System Cu/Re(0001) bildet sich bei 0,8 ML die cp-Phase aus. Damit ist eine Relaxation der ursprünglich expandierten pseudomorphen ersten Adlage verbunden. Es kommt zur Entstehung einer uniaxialen Wellung der Oberfläche, wie WEINGART mittels STM beobachtet hat. Dies ist in **Abb. C 52 a** für einen 1,5 ML-Film dargestellt. Im LEED-Bild dokumentiert sich das durch die Ausbildung hexagonaler Satelliten um die Grundgitterreflexe (vgl. Abb. C 8 a), die entlang der $(10\bar{1}0)$ -Richtung deutlicher zu erkennen sind und die auf eine Periodizität von 14 Re-Atomen hinweisen. Diese 14 Atome bestimmen die Breite der im STM-Bild dargestellten Doppelstränge und spiegeln das Radienverhältnis von Re und Cu (15:14) wider.

Beim System Cu/Ru(0001) wird die gleiche gewellte Anordnung erst ab 1 ML gefunden (mittels STM [GVH95/1, PSG91/1, GVH95/1], s. **Abb. C 52 b** und LEED/XRD [AMW97/1, KPS91/1, HPB86/1, ZGB00/1]). Im oberen Teil der Abbildung sind für den Bereich der zweiten Lage über weite Gebiete geordnete Doppelstränge zu sehen. Die unterschiedlichen Bedek-

kungsgrade von Re und Ru, bei denen das Cu-cp-Wachstum einsetzt, lassen sich wiederum mit dem größeren *misfit* des Systems Cu/Re(0001) erklären.

Beim Aufbau der dritten Lage wird der Einfluß der Ads.-Substr.-WW. noch stärker, und es kommt zur Ausbildung einer zweidimensionalen Wellung der Oberfläche oder zur Bildung von Dislokationen (**Abb. C 52 b** unten bzw. Mitte). Im LEED äußert sich dies im Auftreten von zusätzlichen Reflexen [AMW97/1]. Solche Reflexe wurden auch beim System Cu/Re(0001) beobachtet, s. Abb. C 8. Das läßt darauf schließen, daß auch hier zweidimensionale cp-Strukturen auftreten. Vergleichbare cp-Strukturen werden auch von vielen anderen Cu/Me-Systemen berichtet, s. Literaturtabelle im Anhang.

Aus den STM-Aufnahmen kann weiterhin entnommen werden, daß beim Cu/Re(0001) bzw. Cu/Ru(0001) zwei Lagen jeweils vollständig abgeschlossen werden, bevor 3D-Wachstum einsetzt. Darauf kann auch aus dem linearen, temperaturunempfindlichen Verlauf der XPS- und AES-Intensitätsspektren bis 2 ML geschlossen werden, vgl. Abb. C 11. (Als Erklärung mag dienen, daß ein ohnehin schon glatter Film beim Erhitzen keine Umwandlungen erleiden sollte im Gegensatz zu einem ursprünglich offenen Film, der nach thermisch aktivierter Diffusion noch kompakter werden kann.) Auch die TDS-Ergebnisse, nämlich das Auftreten von zwei Lagenzuständen, sprechen dafür, daß es sich um ein Wachstum nach dem SK₂-Modus handelt.

Die Systeme Ag/Re(0001) und Ag/Ru(0001) verhalten sich ähnlich wie die Cu-Systeme. Beim Ag/Re(0001) bildet sich ab 1 ML eine uniaxiale Expansion bzw. Relaxation der ursprünglich komprimierten pseudomorphen ersten Adlage aus, die durch die typischen LEED-Bilder und durch STM [PSC97/1] nachgewiesen werden konnten. Auch hier konnte eine Übereinstimmung zwischen der Größe der Überstruktur und dem Radienverhältnis von Ag und Re (19:18) gefunden werden.

Beim System Ag/Ru(0001) ist auf Grund des großen *misfits* bereits die erste Lage relaxiert, s. **Abb. C 53 c**. Diese zunächst noch etwas ungeordnete Struktur von Doppelsträngen verbessert sich beim Erhitzen der Probe [HHS95/1]. Es entstehen dabei große Domänen mit uniaxialer Wellung der Oberfläche. Im Bereich der dritten und vierten Adsorbatlage werden die uniaxialen Strukturen durch zweidimensionale, nämlich Dislokations- (s. **Abb. C 53 a**) und Moiré-Strukturen ersetzt [PSC97/1], die auch mit LEED beobachtet werden können, vgl. Abb. C 19.

Bis zu einer Schichtdicke von 4 ML ist der Abschluß einer jeden Lage vor dem Beginn des Wachstums der folgenden Lage zu beobachten. **Abb. C 53 b** zeigt einen 4 ML dicken Ag-Film auf Re(0001). Sehr vereinzelt sind Adatome in der fünften Lage zu erkennen. Im TDS des Systems Ag/Re(0001) sind drei Lagenzustände zu erkennen, die XPS-Intensitätskurven zeigen bis 4 ML einen gemeinsamen, temperaturunabhängigen Verlauf. Zusammengefaßt läßt das den Schluß zu, daß es sich um einen Wachstumsmodus handelt, der mit SK₄ bezeichnet werden kann.

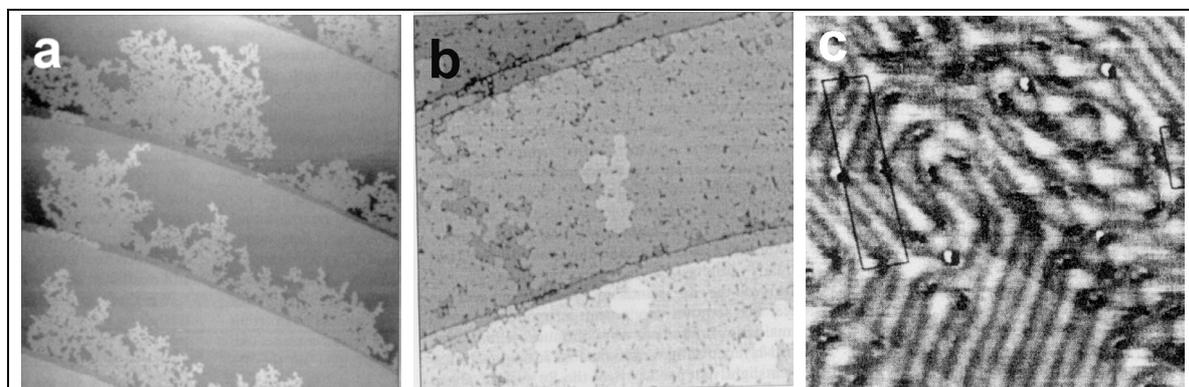


Abb. C 53 a) STM-Aufnahme des Systems 2,5 ML Ag/Re(0001) bei HT (1030 Å) [PSC97/1], **b)** STM-Aufnahme des Systems 4 ML Ag/Re(0001) bei HT (3600 Å x 1420 Å) [PSC97/1], **c)** STM-Aufnahme des Systems 1 ML Ag/Ru(0001) bei LT (390 Å) [HHS95/1]

Aus den Ergebnissen zum Kupfer und zum Silber wurde deutlich, daß sich die in der (ersten und) zweiten Adlage gefundene Überstruktur nur uniaxial (mit drei Domänen) ausbildet. In dickeren Filmen (bis zu 8 ML) ist die auftretende Überstruktur zweidimensional. Dies kann damit erklärt werden, daß eine uniaxiale gegenüber einer zweidimensionalen bzw. multiaxialen Verspannung der Adlage die Ads.-Ads.-WW. hemmt, jedoch die Ads.-Substr.-WW. fördert. Da die Ads.-Ads.-WW. eher für dickere Schichten entscheidend ist und die Ads.-Substr.-WW. eher für die erste oder zweite Lage, kommt es zu o. a. Verhalten.

Die Ads.-Ads.-WW. wird dadurch bestimmt, wie gut die Adteilchen die Möglichkeit haben, Gitterplätze einzunehmen, die dem Volumenkristall entsprechen. Bei einem System mit *misfit* ist dies bei einer zweidimensionalen Relaxation natürlich besser möglich als im eindimensionalen Fall.

Eine optimale Ads.-Substr.-WW. wird durch eine pseudomorphe Anordnung der Adteilchen erreicht. Diese Anordnung ist jedoch beim Auftreten zu großer Unterschiede in den Gitterparametern von Adsorbat und Substrat nicht mehr möglich. GOLLISH hat gezeigt, daß eine mit Zunahme der Bindungsenergie laufende Abfolge der ausgezeichneten Adsorptionsplätze gefunden werden kann: *on top*, „Brücke“, „Mulde“ [Gol86/1]. Bei einer zweidimensionalen cp-Anordnung der Adsorbatlage werden diese Plätze im Verhältnis 1:1:1 besetzt, bei einer eindimensionalen hingegen 0:1:1 (da in eine Richtung immer noch die optimale (ps-) Anordnung an das Substratgitter möglich ist). Der energetisch ungünstige *on top*-Platz braucht also bei der uniaxialen Anordnung nicht besetzt zu werden, was diese Struktur gegenüber der zweidimensionalen begünstigt. (Bei den Systemen Ag;Au/Ru(0001) konnte mittels STM-Messungen und *embedded-atom*-Rechnungen nachgewiesen werden, daß von den Adteilchen der relaxierten ersten Monolage keine *on top*-Plätze besetzt werden [HHS95/1].

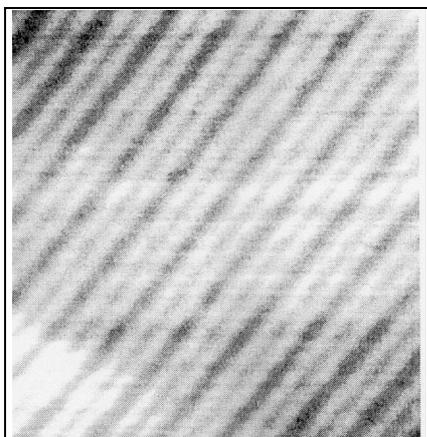


Abb. C 54 STM-Aufnahme des Systems 7,6 ML Au/W(110) bei LT (450 Å) [HJW97/1].

Beim Gold kommt es auf glatten Substratoberflächen von Übergangsmetallen wie Re, Ru, W oder Mo zum Wachstum eines sehr offenen Films, was sich schon im Submonolagenbereich durch die Entwicklung sehr fraktaler Inseln ankündigt. Bereits von einem Bedeckungsgrad von 0,8 ML an wird die zweite Adlage bevölkert, während bei 1,1 ML ist die erste Lage noch nicht geschlossen ist, wie HWANG et al. Zeigen konnten [HGS92/1, GGK93/1].

Überstrukturreflexe im LEED konnten erst für dickere Schichten gefunden werden. Sie widerspiegeln wiederum die uniaxiale Wellung der Probenoberfläche. **Abb. C 54** zeigt das STM-Bild einer solchen Anordnung für einen 7,6 ML Au/W(110)-Film. Dies bestätigt zum einen erneut die starke Ads.-Substr.-WW. und könnte zum anderen auf einen zerklüfteten Film hinweisen. In TD-Untersuchungen am System Au/Re(0001) konnten zwei Lagenzustände nachgewiesen werden. Die XPS-Intensitätsverläufe des Re-

Signals zeigen keinen Temperatureffekt bis 3 ML. (Das Au-Signal konnte diesbezüglich nicht untersucht werden.) Es wird somit davon ausgegangen, daß das Gold im SK₂-Modus (also mit zwei Lagen und nachfolgend Kristalliten) auf Re(0001) aufwächst.

Auf der gestuften Re(0001)-st-Oberfläche wachsen nach den TDS-Ergebnissen sowohl Cu als auch Ag in zwei geschlossenen Adsorbatlagen auf, bevor dreidimensionales Wachstum einsetzt. Es konnten nur diffuse LEED-Überstrukturen gefunden werden, was, wie schon beim Gold, auf sehr ungeordnete Filme hindeutet. Dies verwundert nicht, wenn man bedenkt, welche hohe Stufenkonzentration (etwa 1:3, vgl. Kap. B 2) bereits durch die Substratoberfläche vorgegeben ist.

6.1.3. 3D-Wachstum im Multilagenbereich

Bei allen betrachteten Systemen setzt nach dem Abschluß des Lagenwachstums das so genannte Multilagenwachstum ein. Beim Kupfer und Gold auf der Re(0001)-Oberfläche sowie Kupfer und Silber auf der gestuften Re(0001)-st-Oberfläche geschieht dies nach 2 ML, beim Silber auf Re(0001) erst nach 4 ML. Gleiches wird von der Ru(0001)-Oberfläche berichtet, vgl. Literaturtabelle im Anhang.

Diese „Multilage(n)“ können für die verschiedenen Systeme eine sehr unterschiedliche Morphologie aufweisen, aber es bestehen auch Übereinstimmungen. Im TDS dokumentiert sich das Auftreten von Multilagen durch einen Zustand, der eine Desorptionsordnung von Null besitzt und nicht sättigt. Die Desorptionsenergie für diesen Zustand ist konstant und liegt im Bereich der Sublimationsenthalpie des Adsorbats.

Die LEED-Bilder der Multilagenfilme zeigen im unteren Bedeckungsgradbereich (etwa bis 5 ML) noch die typischen Überstruktureffekte des Lagenwachstums, was darauf hindeutet, daß zumindest große Inseln bestehen, die aus Lagen aufgebaut sind. Bei hohen Bedeckungsgraden verschwinden diese Überstruktureffekte, und die charakteristischen Reflexe des Adsorbattgitters werden sichtbar, was auf einen vollständig relaxierten Adsorbatfilm hindeutet.

Das LEED-(I,V)-Spektrum des Kupfers wies eine viel bessere Ausbildung der einzelnen Bragg-Peaks insbesondere bei höheren Elektronenenergien auf, als die Spektren von Silber- und Goldfilmen. Inwieweit dies tatsächlich ein Zeichen für die besondere „Güte“ des Cu-Films ist, muß jedoch fraglich bleiben, da ja eigentlich der „Quasi-FM“-Ag-Film die „besten“ Ergebnisse haben sollte. Offenbar ist eher das Streuverhalten der Elemente entscheidend für die Form des Spektrums.

Die Multilagenfilme mit mehreren gleichzeitig geöffneten Lagen sind nicht temperaturstabil. Bei tiefen Temperaturen bilden sich relativ offene Strukturen aus, die beim Erhitzen der Probe via Diffusion irreversibel in einen kompakteren Film übergehen. Dies äußert sich im LEED durch ein Schärferwerden der Reflexe, verbunden mit einer Verdunklung des Hintergrunds. Teilweise werden dann auch Reflexe höherer Beugungsordnungen sichtbar.

Weitere Informationen über das Filmwachstum können den bedeckungsgradabhängigen XP-Spektren (vgl. Kap. 1.3, 2.3, 3.3) entnommen werden: Die Intensitätsverläufe der untersuchten Zustände weisen beim Substratsignal Parallelen und beim Adsorbatsignal bzw. dem Verhältnis von Adsorbat- zu Substratsignalen Unterschiede auf.

Wie schon erwähnt, sind die Formen der Substratkurven der untersuchten Systeme ähnlich. Grundsätzlich fällt deren Intensität mit dem Bedeckungsgrad ab, was qualitativ mit der Streuung der Elektronen an der Adsorbatschicht zu erklären ist. Im Detail werden die Substratintensitäten jedoch von den verschiedenen Filmen unterschiedlich gedämpft, wie in der Tabelle für die Re-Signale von 10 ML dicken Adsorbatfilmen zu sehen ist.

Substratintensitäten bei 10 ML Ads.	Cu	Ag	Au
HT-Kurven [%]	60	45	35
LT-Kurven [%]	45	30	10
Steigerung von LT- zu HT-Kurven [%]	25	33	72

Aus der Tabelle ist (trotz eines mittleren Fehlers von $\pm 10\%$ in der Signalintensität) zu entnehmen, daß die Re-XP-Elektronen von einer 10 ML-Kupferschicht am schwächsten gestreut

werden, gefolgt vom Ag- und dann vom Au-Film. (Letzterer bewirkt sogar das Verschwinden des Substratsignals für den LT-Goldfilm bei 18 ML.) Geht man davon aus, daß die Morphologie der HT-Filme in allen Fällen relativ glatt und kompakt ist, könnte man diese Beobachtung mit den unterschiedlichen Streuquerschnitten der drei Metalle erklären, wobei der des Kupfers offenbar am geringsten ist.

Auf der anderen Seite kann eine unterschiedliche Filmmorphologie die XP-Elektronen des Substrats unterschiedlich dämpfen. Offenbar reagieren offene Adsorbatfilme empfindlich auf das Erhitzen der Probe, indem sie insgesamt etwas kompakter und damit dünner werden, weil sie durch Diffusion „ausheilen“. Dies wiederum hätte dann zur Folge, daß die Substratelektronen weniger effektiv gestreut werden. Ein solcher mutmaßlicher Temperatureffekt ist allerdings bei den drei Metallen nicht gleich stark ausgebildet. Er ist am schwächsten für Kupfer und am stärksten für Gold, Silber nimmt die Mittelstellung ein. Demnach müßte sich der LT-Au-Film bei einer Temperaturerhöhung am stärksten umwandeln. Betrachtet man **Abb. C 56**, erkennt man die starke Umwandlung eines 3,5 ML-Au-Films beim Erwärmen.

Bemerkenswert ist, daß die Temperaturabhängigkeit der Dämpfung der XP-Elektronen des Adsorbatfilms mit zunehmenden Bedeckungsgrad ein ganz anderes Verhalten zeigt (der mittlere Fehler beträgt wiederum etwa $\pm 10\%$): Beim Kupferfilm erfolgt die Dämpfung der Substrat- und Adsorbatelektronen in gleichem Maße. Beim Silber kehrt sich der Dämpfungseffekt im Hinblick auf die Substratintensitäten um! Beim Gold ist überhaupt kein Temperatureinfluß festzustellen. Durch einen Vergleich der Daten mit den mittleren freien Weglängen (IMFP) der XP-Elektronen [GDE85/b] (s. auch Abb. A 29) kann das Verhalten nicht erklärt werden ($\text{IMFP(Re)} \approx 16 \text{ \AA}$):

Adsorbatintensitäten bei 10 ML Ads.	Cu	Ag	Au
HT-Kurven [%]	100	82	100
LT-Kurven [%]	75	100	100
Steigerung von LT- zu HT-Kurven [%]	25	-21	0
E_{kin} [eV]	554	1118	1403
IMFP [\AA]	9	15	17

Auf die Intensität des Adsorbatsignals hat jedoch die „Emitteraktivität“ des Films starken Einfluß. Ein offener Adsorbatfilm sollte eine größere „aktive“ (emittierende) Oberfläche als ein geschlossener Film besitzen. Die Elektronen aus den unteren Lagen werden dagegen, wie o. a., durch offene Filme stärker gedämpft. Insgesamt wirken beide Phänomene entgegengesetzt und könnten für das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Adsorbate verantwortlich sein.

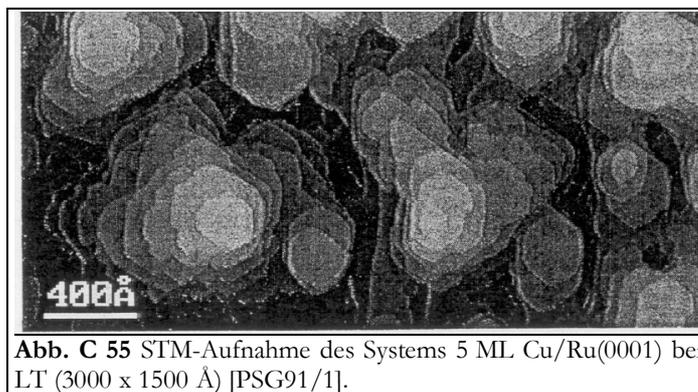
In der Literatur wird oftmals das Intensitätsverhältnis von Substrat zu Adsorbat angegeben. Dessen Verlauf mit dem Bedeckungsgrad zeigt zwar u. U. verstärkt das Auftreten von Knicken als Zeichen für die Vollendung geschlossener Lagen an. Da im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Signalintensität zu viele Faktoren in dieses Verhältnis eingehen, kann man daraus nur schwer oder gar nicht systematische Schlußfolgerungen ziehen. Diese Darstellungsart kann also nur als *fingerprint* aufgefaßt werden.

Bei allen drei Systemen sind die LT- größer als die HT-Kurven der Intensitätsverhältnisse. Dies wird auch von vielen Literatursystemen berichtet: Cu/Re(0001) [HeG90/1], Cu/Ru(0001)

[HPB86/1], Cu/Mo(110) [Kol88/1], Cu/V(100) [VPM97/1], Cu/Rh(100) [JiG91/1], Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) [Vol99/d], Ag/V(100) [VaM94/1], Au/W(110) [BPT77/1].

Es sei noch angemerkt, daß man trotz der bei erhöhter Temperatur zweifellos eintretenden Filmglättung und -verdichtung nicht davon ausgehen kann, daß es sich bei diesen dickeren Adsorbatfilmen um völlig geschlossene Lagen handelt. Aus der $V(l^2)$ -Auftragung der Braggmaxima der LEED-Spektren ergab sich für Cu eine mittlere Verkleinerung des Netzebenenabstände senkrecht zur Oberfläche um 9 %, für Ag um 13 % und für Au um 11 %. Es stellt sich also nicht der Gitterabstand der dichten Lagen ein, sondern ein eher geringerer (der allerdings noch weit vom Abstand der nächsten Nachbarn entfernt ist). Dies ist ein Zeichen für die Aufrauhung des Films, da ein solcher rauher Film nicht nur durch (111)- sondern auch durch Facetten anderer Symmetrie (mit kleineren Lagenabständen) abgeschlossen werden kann. Allerdings sollte sich auch hier für das Ag die kleinste Abweichung ergeben.

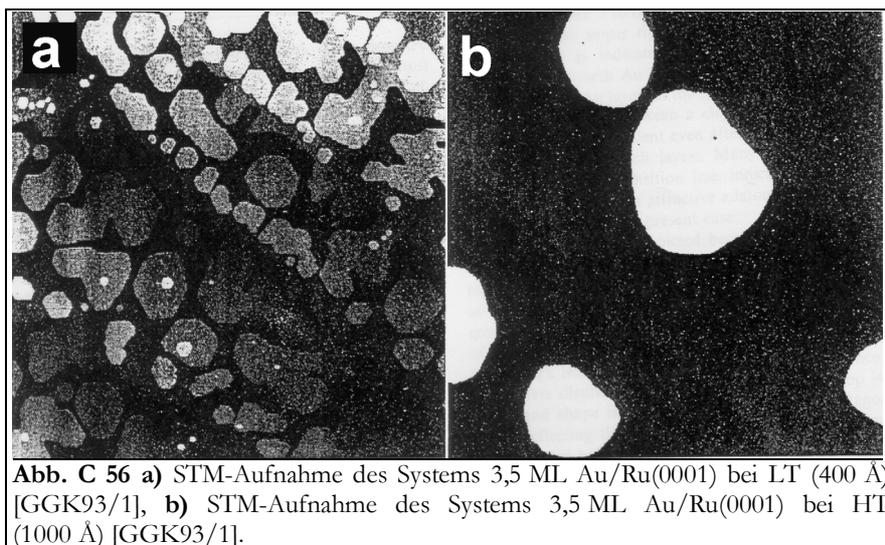
Die verstärkte Dämpfung der XP-Elektronen mit zunehmenden Bedeckungsgrad ist nur ein indirekter Hinweis auf das Wachstumsverhalten. Ungeachtet aller Übereinstimmungen in der Morphologie der Multilagen zeigen sich doch Unterschiede bei den verschiedenen Adsorbaten, die sich zusätzlich z. T. quantitativ auf die o. a. Beobachtungen auswirken. Diese sollen nachfolgend dargestellt werden:



Kupfer wächst bei tiefen Temperaturen und Bedeckungsgraden > 2 ML auf Ru(0001) in Form dreidimensionaler Kristallite auf, die die Gestalt hexagonaler Pyramiden aufweisen [PSG91/1]. In **Abb. C 55** ist ein LT-Film von 5 ML Cu/Ru(0001) dargestellt. Man erkennt deutlich, daß bis zu neun Lagen gleichzeitig geöffnet sind. Wird dieser Film erhitzt, so laufen viele Kristallite zusammen, und es entsteht ein zwar immer noch recht rauher, aber relativ kompakter Film. Abweichend zu den bisherigen Erkenntnissen (Bildung zwei geschlossener Lagen, bevor Kristallite aufwachsen) wird für das System Cu/Ru(0001) von der Ausbildung einer dritten Lage für getemperte Filme berichtet [VCE83/1, ZGB00/1].

Beim System Ag/Re(0001) liegt schon bei tiefen Temperaturen im Multilagenbereich ein relativ kompakter Film vor. Wie **Abb. C 53 b** zeigt, sind diese Filme jedoch nicht vollständig geschlossen. Beim System Ag/Pt(111) setzt bei RT das Wachstum von Kristalliten auf einem recht kompakten Film bei 9 ML ein [GGK93/1].

Zu einem Wachstum von kompakten Schichten kommt es bei den Systemen Au/Re(0001) und Au/Ru(0001) nicht. **Abb. C 56 a** zeigt einen 3,5 ML-LT-Au/Ru(0001)-Film, bei dem gleichzeitig drei Lagen geöffnet sind. Diese bestehen aus kleinen kompakten Inseln. Beim Erhitzen sieht man zwar eine Koagulation der Inseln, es bilden sich aber keine geschlossenen Schichten, sondern ausgedehnte, mehrere Lagen hohe, ebene Inseln, s. **Abb. C 56 b**. Diese erzeugen die gefundenen LEED-Überstrukturen, vgl. **Abb. C 29**.



Die Multilagenfilme von Cu und Ag auf der gestuften Re(0001)-st-Oberfläche sollten sich hinsichtlich ihrer morphologischen Eigenschaften nicht sehr von den Filmen unterscheiden, die sich auf der glatten Rheniumfläche bilden. Die Peakform der TD-Spektren (Multilagenzustand α) unterscheidet sich nicht für die beide Re-Substrate. Die Desorptionsenergie liegt allerdings für die Multilagenfilme der Re(0001)-st-Systeme etwas unter der der Re(0001)-Systeme. Das könnte aus einer offeneren Filmmorphologie resultieren, in der die Zahl hochkoordinierter Adsorptionsplätze geringer wäre, als in einem dichten Film. Ein solcher Zusammenhang würde auch erklären, warum die Desorptionsenergie des Multilagenzustandes für Cu und Ag der Sublimationsenergie der Adsorbate entsprechen und die des offenen Au-Filmes etwas unter ΔH_{sub} liegt.

6.2. Elektronische Wechselwirkungen

In den XP-Spektren ist bei veränderlicher Bedeckung des Substrates mit Cu-, Ag-, Au-Atomen im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verschiebung zu verzeichnen. Entsprechende Peakverschiebungen konnten auch weder von SCHLATTERBECK für das System Ag/Re(0001) [Sch98/d, SPC97/1], noch von VOLLMER für das System Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) [Vol99/d] gefunden werden.

Literaturbekannt sind folgende Angaben über Peakverschiebungen eines Monolagenfilms gegenüber der (100)-Oberfläche des jeweiligen reinen Metalls (Derartig geringe Verschiebungen konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht detektiert werden.):

XP-Elektron – System	ΔE_B bei 1 ML)	Literatur
2p – Cu/Re(0001)	+0,02	[RCG91/1]
2p – Cu/Ru(0001)	-0,12	[RCG91/2]
4d – Ag/Ru(0001)	-0,07	[BSW95/1]
5d – Au/Ru(0001)	+0,06	

Augenscheinlich sind die Wechselwirkungen der Metalle Cu, Ag und Au sogar mit Ru, dem RODRIGUEZ [Rod96/1] eine gegenüber dem neutralen Re nicht zu vernachlässigende Elektronenakzeptorfunktion (vgl. Kap. A 2.6.1) zuschreibt, derart, daß sie sich mittels XPS nicht deutlich nach weisen lassen. Betrachtet man, wie hoch die Bindungsenergien der Adsorbate an das Rhenium sind (300 ... 400 kJ/mol, aus TDS), muß von einer relativ starken Wechselwirkung ausgegan-

gen werden. Augenscheinlich sind die Bindungsverhältnisse auf Grund der geringen Ladungsverschiebung für die betrachteten Adsorbate auf der Re-Oberfläche denen ähnlich, die auf der Oberfläche der jeweiligen Volumenkristalle der Adsorbatmetalle vorliegen.

Ein weiterer Punkt ist interessant. Die stärksten Verschiebungen der Bindungsenergie treten im Bereich von 1 bis 2 ML auf. Beim Cu/Re(0001) erreicht $\Delta E_B/\Delta E_{B,max}$ dort 40 % [RCG91/1], beim Cu/Ru(0001) 50 % [RCG91/2]. Für beide Systeme ist der Volumenwert $\Delta E_{B,max}$ nach 5 ML erreicht.

Diese „stärksten“ elektronischen Effekte bis 2 ML könnten als Ursache für die Minima in den $\Delta\Phi(\Theta)$ -Spektren bei 2 ML gelten (vgl. Abb. C 12 und Abb. C 22). Geht man davon aus, daß in diesem Bereich bei den untersuchten Metallen die stärksten Ladungsverschiebungen ins Re auftreten, wird dadurch die Oberfläche positiviert und die Elektronenaustrittsarbeit erniedrigt. Nach etwa 5 ML, wo keine chemische Verschiebung gegenüber den Volumensystemen mehr nachweisbar ist, nähern sich auch die $\Delta\Phi$ -Kurven ihrem Sättigungswert.

6.3. Thermodynamische und kinetische Eigenschaften

Wie in Kap. 6.1 dargestellt, bilden sich bei den betrachteten Edelmetallsystemen auf der glatten Re(0001)-Oberfläche zunächst (bei geringen Bedeckungsgraden) m. o. w. geschlossene Adsorbatlagen aus, auf denen dann dreidimensionales Wachstum in Form von Kristalliten bzw. offenen Lagen einsetzt.

6.3.1. Multilagendesorption

Bei der Desorption aller drei Metalle bildet sich jeweils ein Multilagenzustand α aus, und zwar auf der Tieftemperaturseite der Spektrenserien. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die entsprechenden Daten für die drei Systeme in der folgenden Tabelle noch einmal zusammengefaßt:

TDS-Extrema des α -Zustandes ($\beta \approx 7,5$ K/s)	Cu	Ag	Au
T_{max} [K]	1055	990	1225
Siedepunkt [K] [www_05]	2840	2436	3130
$\Theta_{max}(\Theta_0)$ [ML]	2(3)	3(4)	2,2(3)
$\Delta T_{max}(\alpha-\beta_1)$ [K]	60	-5	115

(T_{max} , Θ_{max} ... Temperatur- bzw. Bedeckungsgrad-Maximum eines bestimmten TD-Spektrums mit dem Anfangsbedeckungsgrad Θ_0 , bei dem der jeweilige Zustand (hier α) mit 1 ML gesättigt ist; $\Delta T_{max}(\alpha-\beta_1)$... Temperaturdifferenz zwischen den Maximumtemperaturen der Zustände α und β_1 , jeweils mit einem Anfangsbedeckungsgrad Θ_0)

Bei allen drei Metallfilmen korrespondieren die Temperaturmaxima der α -Zustände gut mit den Siedetemperaturen der reinen Metalle. So ergibt sich, daß der Siedepunkt immer etwa 2,5 mal so groß wie T_{max} ist. (Berücksichtigt man die kleinen Unterschiede in den verwendeten Heizraten der TDS (7,7; 7,2; 7,5 K/s), so erhält man für alle drei Metalle sogar den gleichen Wert.) Dies belegt, daß es sich bei der Desorption um einen einheitlichen Prozeß handelt, der unter den Bedingungen des UHV-Experiments als Sublimation abläuft.

Die Differenz zwischen dem Anfangsbedeckungsgrad und dem Bedeckungsgrad-Maximum ($\Theta_0 - \Theta_{max}$, s. Tabelle) der jeweiligen TD-Pfade beträgt für Cu und Ag 1 ML, für Au aber 0,8 ML. Offenbar kommt es zwischen den α - und β -Zuständen beim Au zu einer Wechselwirkung, im Gegensatz zu Cu und Ag.

Der Blick auf die Unterschiede der Temperaturmaxima der α - und der β_1 -Zustände grenzt das System Ag/Re(0001) klar von den anderen beiden ab. Beim Cu und Au sind die beiden Zustände jeweils gut voneinander separiert, was auf eine klare Unterscheidbarkeit von α - und β_1 -Zustand hindeutet. Diese Separation erfolgt deshalb, weil im α -Zustand, im Gegensatz zum Lagenwachstum der β -Zustände, 3D-Kristallite (auf den bereits vorhandenen Lagen) vorliegen, von welchen die Desorption erfolgt. Beim Ag ist der α - β_1 -Unterschied so klein, daß das Temperaturmaximum des α -Zustandes (bei $\Theta_0 = 3$ ML) sogar bei geringeren Temperaturen liegt als das des β_1 -Zustandes. Offenbar sind sich diese beiden Zustände sehr ähnlich. Es kann geschlußfolgert werden, daß das Multilagenwachstum beim Ag eher zweidimensional abläuft.

Ein Vergleich der differentiell (durch Extraktion der Arrheniusparameter der gemeinsamen exponentiellen Anstiegsflanke) und integral (nach BAUER) gewonnenen Desorptionsenergiewerte (vgl. Kap. A 4.4) mit der Sublimationsenthalpie der drei Metalle zeigt eine gute Übereinstimmung:

Desorptionsenergie des α -Zustandes ($\beta \approx 7,5$ K/s)	Cu	Ag	Au
E_{des} (diff.) [kJ/mol]	338	282	360
E_{des} (int.) [kJ/mol]	335	270	350
ΔH_{sub} [kJ/mol] (Kap. A 1.6)	~340	~280	~373

Trotz dieser guten Übereinstimmung zwischen Meß- und Literaturwerten fällt auf, daß die Daten von Cu, besonders aber von Au etwas kleiner als die Sublimationsenthalpie sind. Das könnte daher rühren, daß der Film, aus dem die Adteilchen desorbieren, offener ist, als es der wohlgeordneten Volumenstruktur entspricht. Daher gibt es weniger hochkoordinierte Adsorptionsplätze, und die Teilchen werden weniger stark gebunden. (Eventuell könnte man auf Grund dieser Überlegungen sogar schlußfolgern, daß der Au-Multilagenfilm eine offenere Struktur hat als der des Cu.)

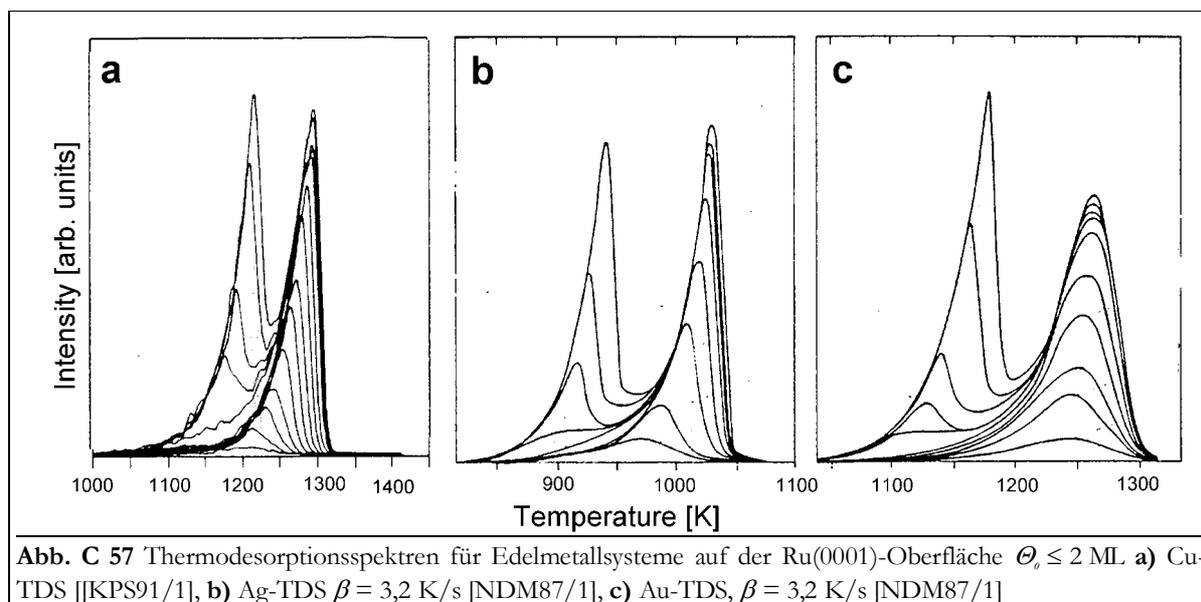
Zusammen mit der Information, daß sich beim Cu und Au je zwei β -Zustände ausbilden, beim Ag aber drei, kann auf folgende thermodynamische Wachstumsmodi (WM) geschlossen werden (mit WM_#: Wachstumsmodus mit # (unterscheidbaren) Lagen):

- Cu/Re(0001): Lagen+Inselwachstum SK₂
- Ag/Re(0001): Lagen+Inselwachstum SK₃ oder Lagenwachstum FM₃
- Au/Re(0001): Lagen+Inselwachstum SK₂ mit α - β_1 -Wechselwirkung

6.3.2. Lagen-Desorption von glatten Oberflächen

Die Form der TD-Spektren ist nicht nur für die Münzmetalldesorption von der Re(0001)-Oberfläche charakteristisch, sondern auch für die Desorption von sehr vielen anderen glatten Übergangsmetalloberflächen, wie W(110) (mit dem gleichen *misfit* wie Re(0001)) und Mo(110) (BAUER et al.) sowie speziell Ru(0001) (mit der gleichen Oberflächensymmetrie wie Re) (WANDELTE et al., CHRISTMANN et al.), vgl. **Abb. C 57** mit Abb. C 2, Abb. C 14 und Abb. C 24 und siehe Literaturtabelle im Anhang. Pro Lage bildet sich je ein TD-Zustand heraus. Dabei liegt jeweils der Zustand bei höchsten Temperaturen, der Adteilchen zugeordnet ist, die direkt mit der

Substratfläche in Berührung stehen. Dies ist nicht unbedingt ein Zeichen dafür, daß dieser Zustand auch mit der stärksten Bindung an die Probenoberfläche in Verbindung zu bringen ist. Vielmehr spielt die zeitliche Abfolge der Desorption eine wichtige Rolle. Alle eine bestimmte Lage bedeckenden Teilchen müssen erst desorbieren, bevor Teilchen der fraglichen Lage die Oberfläche verlassen können. Insbesondere beim Gold, aber auch bei den anderen betrachteten Metallen, ist es jedoch nicht auszuschließen, daß es im Bereich des Lagenabschlusses zu Interlagenwechselwirkungen kommt.



Wie oben erwähnt, kommt es beim Cu und Au zur Ausbildung von zwei, beim Ag jedoch zur Ausbildung von drei gut unterscheidbaren Lagenzuständen. Die wichtigsten Daten der beiden auf der Hochtemperaturseite der TD-Serien gelegenen β -Zustände für die drei Münzmetallsysteme auf Re(0001) sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

TDS-Extrema der β -Zustände ($\beta \approx 7,5$ K/s)		Cu (# = 2)	Ag (# = 3)	Au (# = 2)
1. ML	T_{max} [K]	1115	1060	1340
	$\beta_{\#}$	Θ_{max} [ML]	0,28	0,32
2. ML	T_{max} [K]	1050	1000	1240
	$\beta_{\#-1}$	Θ_{max} [ML]	1,1	1,25
$\beta_{\#} \rightarrow \beta_{\#-1}$	ΔT_{max} [K]	65	60	100

Äquivalente Überlegungen zur Lage der Temperaturmaxima wie beim α -Zustand können auch hier angestellt werden. Nach RODRIGUEZ ist sogar die Differenz der Maximumtemperatur der Zustände der ersten und zweiten Lage ein Maß für den Unterschied der Bindung zwischen den Adteilchen im Gegensatz zur Bindung zwischen Adsorbat und Substrat [Rod96/1]. Demzufolge wäre beim Gold eine um etwa 60 % verstärkte Wechselwirkung mit dem Rhenium als zwischen Cu bzw. Ag und Re zu verzeichnen (s. o. a. Tabelle). (Allerdings liegt bei Gold eine andere

Spektrienform als bei Silber und Kupfer vor, was natürlich die Vergleichbarkeit der Daten einschränkt.)

Eine eindeutige Korrelation des Temperaturunterschiedes der Desorptionszustände mit der Bindungsstärke des jeweiligen Adsorbats ist jedoch, wie o. a., nicht möglich. Sicher ist jedoch, daß sich die β -Desorptionszustände und damit die ersten beiden Lagen bei den Cu- und Ag-Systemen relativ ähnlich sind und sich vom Au-System etwas unterscheiden.

Das Bedeckungsgrad-Maximum der jeweiligen TD-Pfade beträgt für die Zustände der zweiten Lage von Cu 1,1 ML (β_1), von Au (β_1) und Ag (β_2) aber 1,2 ML. Gleichzeitig wächst der β -Zustand der ersten Lage Ag oder Au etwa bis 1,2 ML weiter, was bei Cu nicht zu beobachten ist. Es kommt also bei der Desorption des Ag und des Au zu einer Wechselwirkung der Adteilchen der ersten und zweiten Lage im Bereich von 1,0 bis 1,2 ML, eine Tatsache, die mit dem im Gegensatz zum Kupfer erst in der zweiten Lage auftretenden ps-cp-Übergang korrespondiert.

Auf der glatten Oberfläche des Re- aber auch z. B. des Ru-Kristalls kommt es zu zwei Arten von Phasenübergängen. Der eine ist der schon in Kap. 6.1.2 beschriebene Ordnungs-Ordnungs-, also der ps-cp-Übergang. Dieser beeinflußt die Desorption dahingehend, daß er die Bindungsenergie der Teilchen erniedrigt, wie in Kap. 5.2 gezeigt wurde. Dabei werden die Adatome aus ihren „normalen“ Gitterplätzen ausgelenkt, was dazu führt, daß sie nicht mehr optimal mit dem Substrat bzw. einer unterliegenden Adsorbatschicht wechselwirken können. Da dieser Phasenübergang im Bedeckungsgradbereich des Übergangs von einem zum nächsten TD-Zustand auftritt, ist er schlecht in den TD-Spektren zu erkennen.

Bei dem anderen Phasenübergang handelt es sich um einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang, nämlich die zweidimensionale Verdampfung: Innerhalb der Lagen können die Adteilchen in zwei Formen auftreten, nämlich in Inseln gebunden oder auf der Oberfläche frei beweglich. Diese beiden Phasen stehen miteinander in Wechselwirkung. Bei tiefen Temperaturen überwiegt die Phase, die in Inseln kondensiert ist. Sie bildet mit der anderen ein Phasengleichgewicht aus. Bei hohen Temperaturen existiert nur noch die frei beweglichen Teilchen.

Die Desorptionscharakteristika der Lagenzustände, besonders die der ersten Lage, sind eng mit dem Phasengleichgewicht der zweidimensionalen Verdampfung verknüpft. Dieses wirkt sich zum einen auf die Desorptionsordnung aus, die wiederum die Form der TD-Spektren und auch der Desorptionsisothermen bestimmt. (Dies wurde ja umgekehrt zur Bestimmung von n genutzt.)

Eine Desorption nach erster Ordnung kann dadurch hervorgerufen werden, daß die 2D-Gas-Teilchen des Einphasensystems desorbieren. Dabei wird ihre Konzentration auf der Oberfläche geringer, was den linearen Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und Desorptionsrate bestimmt ($n = 1$). Aus dem Zweiphasengebiet desorbieren ebenfalls die auf der Oberfläche frei beweglichen Teilchen (der 2D-Gasphase). Diese werden allerdings aus Teilchen der Inselphase stets so lange nachgebildet, wie diese Phase überhaupt vorhanden ist. Damit bleibt die Oberflächenkonzentration der desorbierenden Spezies konstant, was die Ursache für die Desorptionsordnung von Null ist.

Je nach Zustand, in dem sich das System während der Desorption befindet, haben die TD-Spektren also eine ganz bestimmte Form. Ein Beispiel für die Desorption aus dem Einphasengebiet ist die Desorption der ersten Goldes-Adlage mit dem zugehörigen β_2 -Zustand. In den TD-Spektren dokumentiert sich die Desorptionsordnung von $n = 0$ dadurch, daß alle Temperaturmaxima bei etwa der gleichen Temperatur liegen, vgl. Abb. C 24 und **Abb. C 57 c**. Bei der Desorption aus dem Zweiphasengebiet ist die Desorptionsordnung Null. Je nach dem, in welchem Temperaturbereich beispielsweise die Desorption des Cu von der Re(0001)-Oberfläche im Hinblick auf die kritische Temperatur des Phasengleichgewichtes abläuft, erhält man eine Desorption nach erster Ordnung oder einen Wechsel der Desorptionsordnung von (Eins auf) Null (und wieder) auf Eins. Die TD-Spektren weisen dann eine gemeinsame Anstiegsflanke auf, auf der jedoch nicht, wie bei einer einheitlichen Desorptionsordnung von Null, die Maxima liegen, vgl. Abb. C 2

und Abb. C 14 sowie **Abb. C 57 a, b**. Es ergibt sich für kleine Heizraten und damit niedrige Temperaturen in einem weiten, mittleren Bedeckungsgradbereich eine Desorptionsordnung von $n = 0$, für größere Heizraten von $n = 1$. Beim Silber stellt sich bei allen gewählten Heizraten eine Desorptionsordnung von $n = 0$ ein.

Die unterschiedliche Desorptionsordnung bestimmt mittelbar auch den Verlauf der Desorptionsenergie, die damit keine konstante Größe ist, sondern eine Funktion von Bedeckungsgrad und Temperatur. Die Desorptionsenergie steigt bei einer Desorptionsordnung von $n = 1$ und bei attraktiven Adteilchenwechselwirkungen mit dem Bedeckungsgrad an, wie es beim Gold (vgl. Abb. C 27) und bei HT-Spektren des Kupfers (vgl. Abb. C 5) der Fall ist.

Auch hier nimmt das Kupfer wieder eine Mittelstellung zwischen Silber und Gold ein: Je nach Einstellung der Desorptionstemperatur ist der Verlauf der Desorptionsenergie eher konstant wie beim Silber (LT-TD-Pfade) oder ansteigend wie beim Gold (HT-TD-Pfade). (Zur Erinnerung: Durch geeignete Wahl der Heizrate kann bei einem TD-Experiment das Desorptionsmaximum in weiten Temperaturbereichen verschoben werden.) Allerdings ist der Verlauf der Desorptionsenergie nicht immer eindeutig zu erkennen, da E_{des} durch weitere Effekte zusätzlich beeinflusst wird. Die mittleren Desorptionsenergien sind in der Tabelle aufgeführt:

Desorptionsenergie der β -Zustände ($\beta \approx 7,5$ K/s)	Cu	Ag	Au
E_{des} (0,5 ML)[kJ/mol]	310 ($n = 0$) 350 ($n = 1$)	280	380
E_{des} (1,5 ML)[kJ/mol]	340	290	350
ΔH_{sub} [kJ/mol] (Kap. A 1.6)	~ 340	~ 280	~ 373

Das Phasengleichgewicht der zweidimensionalen Verdampfung kann sich nur bei attraktiven Wechselwirkungen der Adteilchen einstellen, die ja für die Inselbildung verantwortlich sind. Die Desorptionsenergie ist in diesem Fall konstant. Dies wird in **Abb. C 58** deutlich. Hier sind die Desorptionsenergien für die Ein- und Zweiphasengebiete der Systeme Cu;Ag;Au/W(110) dargestellt. Die Kurvenverläufe wurden von BAUER et al. nach der verfeinerten (integralen) Totalanalyse der TD-Serien gewonnen, die (in abgewandelter Form) auch in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde. Normalerweise werden dabei aus den TD-Serien Arrhenius-plots berechnet, deren Steigung ein Maß für die Desorptionsenergie ist, vgl. Gl. (C1). Wechselt während der Desorption die Desorptionsordnung, wie in den meisten der untersuchten Fälle, so treten in den Arrhenius-plots Knicke auf, die die beiden Phasen von einander trennen (vgl. auch Kap. A 4.5). Während

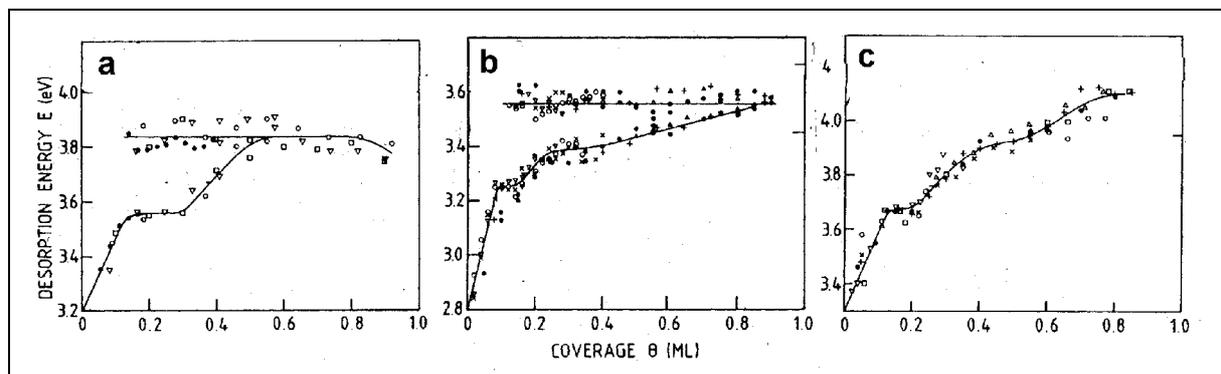


Abb. C 58 Desorptionsenergie für Edelmetallsysteme auf der W(110)-Oberfläche $\theta \leq 1$ ML, $\beta = 4,3$ K/s [KoB86/1] a) Cu-TDS, b) Ag-TDS, c) Au-TDS.

BAUER die Anstiege der beiden Teile bestimmt hat und so zu einem (phasengrenztemperatur-) getrennten Verlauf für die beiden Phasen gelangt ist [KoB86/1], wurde in der vorliegenden Arbeit der Verlauf einschließlich Knick (temperatur-) gemittelt. Es ergibt sich somit ein mittlerer Kurvenverlauf für den gesamten Temperaturbereich der Desorption.

Um trotzdem an die das System bestimmenden physikalischen Größen zu gelangen, wurde nach der Bragg-Williams-Näherung der laterale Beitrag der Desorptionsenergie simuliert (vgl. Abb. C 45) und an die Meßergebnisse angepaßt (s. Abb. C 46). Es konnten so die Adteilchen-Adteilchen-Wechselwirkungsenergie E_{ww} und das vertikale Bindungspotential V_z bestimmt werden, das zwar über einen weiten Bedeckungsgradbereich konstant, aber bei Bedeckungsgraden, bei denen der ps-cp-Übergang auftritt, eine Funktion von Θ ist und kleiner wird. Mit diesen energetischen Größen kann rückwirkend der theoretische Verlauf der Desorptionsenergie nach

$$E_{des,X} = V_z + E_{des,lat X} \quad (C7)$$

(mit $X = 1$ für das Ein- und $X = 2$ für das Zweiphasengebiet und $E_{des,lat X}$ aus den Gl. (C4) und (C5)) simuliert werden. Ebenfalls kann bei Kenntnis über die 2D-Verdampfung und die diesbezüglichen Parameter der Verlauf der TD-Spektren vollständig simuliert werden. In **Abb. C 59 a** und **b** ist dies für das System Ag/Re(0001) sowie in **c** für das System Ag/Ru(0001) dargestellt.

Vergleicht man **Abb. C 59 a** und **b**, so fallen kaum Unterschiede auf. Die von SCHLATTERBECK simulierten Kurven [SPC98/1, Sch98/d] wurden mit je einer Ratengleichung für $n = 1$ und $n = 0$ in Form von (A73) mit $E_{des} = 290$ kJ/mol, $\nu = 1,5 \times 10^{14}$ s⁻¹, $\beta = 2,5$ K/s sowie einer sin²-Schaltfunktion der Breite 0,3 ML bei 0,15 ML berechnet. Offenbar beschreibt selbst eine so simple Funktionsgleichung die Vorgänge der 2D-Verdampfung recht gut.

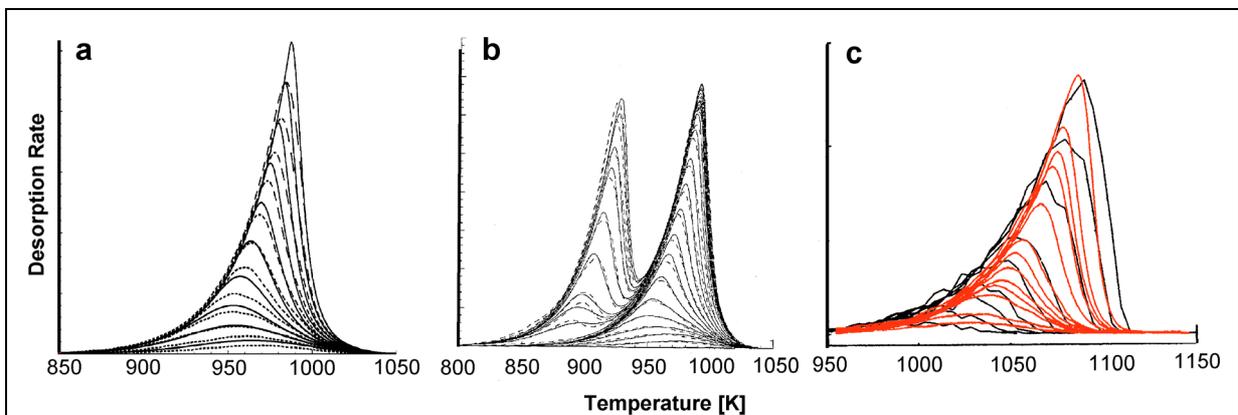


Abb. C 59 Experimentelle und simulierte Ag-TD-Spektren. **a, b**) Re(0001), Experiment gestrichelte, Simulation durchgezogene schwarze Linien. **a**) [SPC98/1, Sch98/d], **b**) [PLM02/1]); **c**) Ru(0001), Experiment rote [SRH94/1], Simulation schwarze Linien [NSW95/1].

PAYNE et al. gehen, um die beste Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Spektren zu erhalten, davon aus, daß es sich um eine Oberfläche handelt, die eine mittlere Terrassenbreite von sechs Atomen aufweist. Sie benutzen einen komplexen Energieoperator, in den für jeden Gitterplatz das Bindungspotential $V_{z,0}$ (Terrasse) = 268 kJ/mol bzw. $V_{z,0}$ (Stufe) = 316 kJ/mol, die lateralen Wechselwirkungsenergien der nächsten $E_{ww} = 12,2$ kJ/mol und übernächsten Nachbarn sowie der Frequenzfaktor der Desorption $\nu = 1,5 \times 10^{12}$ s⁻¹ eingehen.

Die Übereinstimmung ist jedoch nicht besser als bei den Simulationen von SCHLATTERBECK [SPC98/1, Sch98/d]. Durch den Vergleich der Ag-TD-Spektren von der glatten und der gestuften Re-Oberfläche (Abb. C 14 und Abb. C 34) mit den dazugehörigen STM-Bildern (Abb. C 50 und Abb. B 4) lassen sich klar die aus der Oberflächenmorphologie entstehenden Unterschiede aufzeigen. Dies beweist, daß es sich in Abb. C 14 tatsächlich um TD-Spektren einer (0001)-

Oberfläche mit sehr geringer Stufendichte handelt. Insofern muß die Gültigkeit des von PAYNE et al. benutzten, recht aufwendigen Modells in [PLM02/1] in Frage gestellt werden. (Mit der Annahme einer ideal glatten Oberfläche und $V_{\kappa} = 275$ kJ/mol, $E_{WW} = 10,8$ kJ/mol und $\nu = 1,5 \times 10^{12}$ s⁻¹ gelangen sie zu nicht akzeptablen Ergebnissen.

Daß sich der Kurvenverlauf der Ag-Desorption von der Ru(0001)-Oberfläche durch MC-Rechnungen simulieren läßt, zeigen WANDEL et al., s. **Abb. C 59 c** [NSW95/1]. Dabei wurden folgende Parameter verwendet: $V_{\kappa} = 256 \dots 261$ kJ/mol und $E_{WW} = 6,8 \dots 8,7$ kJ/mol. Die (allerdings sehr schlechte) Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Spektren liegt sicherlich z. T. im offensichtlich sehr großen Temperaturunterschied der einzelnen MC-Simulationsschritte.

6.3.3. „Lagen-“Desorption von gestuften Oberflächen

In Abb. C 48 sind Ag-TD-Spektren für eine Re(0001)- und eine Ru(0001)-Oberfläche mit geringer Terrassenbreite (etwa 5×15 Atome) dargestellt. Es kommt dadurch, daß sich keine großen, zusammenhängenden Inseln mehr ausbilden können, nicht oder nur in geringem Maße zur Entstehung des Phasengleichgewichtes der 2D-Verdampfung wie auf glatten Oberflächen. Auch der ps-cp-Übergang ist inhibiert, da die Verspannungen in den kleinen Agglomeraten nicht ausreicht, die Ads.-Substr.-WW zu überwinden. Allerdings spielt hier die erhöhte Bindungsenergie der Adteilchen auf den Stufenplätzen eine entscheidende Rolle. Dies ist für die Entstehung eines separaten TD-Zustands β_{2b} , vgl. Abb. C 35 und Abb. C 36, verantwortlich. Die Desorptionsenergie ist durch einen monotonen Anstieg mit dem Bedeckungsgrad gekennzeichnet, die Desorptionsordnung ist jeweils Eins.

Geht man zu grabenförmigen Oberflächen über, die man als gestufte Oberflächen mit einer Terrassenbreite von 0 bis 1 Atom ansehen kann, so bleibt die Spektrenform weitgehend erhalten (s. z. B. Ag;Au/Re($10\bar{1}0$) [Vol99/1]). Dabei muß aber beachtet werden, daß die Definition der Monolage jetzt nicht mehr auf alle ausgezeichneten Adsorptionsplätze bezogen werden könnte, sondern beispielsweise nur auf die Grabenplätze. Auf solchen Oberflächen kommt es oft zu (teilweise thermisch induzierten) Phasenübergängen, die aus unterschiedlichen Anordnungen der Adteilchen mit geringer lateraler Ausdehnung hervorgehen. Bei den vorhandenen hochkoordinierten Adsorptionsplätzen kann es, vor allen Dingen bei Systemen mit positivem *misfit*, dazu kommen, daß bestimmte Gitterplätze gar nicht eingenommen werden können, so daß nicht von vornherein bestimmt werden kann, ob die Bindung auf einer gestuften Fläche fester oder schwächer als auf einer glatten Oberfläche ist.

6.3.4. Münzmetallbindung auf „refractory metal“-Substraten

Durch einen Vergleich der in dieser Arbeit herausgearbeiteten Daten mit den veröffentlichten Ergebnissen ähnlicher Systeme lassen sich einige allgemeine Schlußfolgerungen über das (Ad- und) Desorptionsverhalten sowie über die Adatombindung der Münzmetalle Cu, Ag und Au auf Substratoberflächen hochschmelzender Metalle (*refractory metal*) (Gruppen 5 bis 9 des PSE) ziehen.

Bei diesen Systemen kommt es nicht zur Legierungsbildung zwischen Adsorbat und Substrat. Bei der Adsorption entstehen zunächst eine bis mehrere (m. o. w. geschlossene) Lagen, auf denen eine Multilagenschicht wächst. Ab ca. 5 ML sind keine elektronischen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat mehr nachzuweisen. Bei entsprechender Temperatur sublimiert das Adsorbat einfach, wobei eine eventuelle Rauigkeit des Films für eine geringfügige Absenkung der Desorptionsenergie verantwortlich ist.

Im Bereich der Adsorbatlagen kann man zwischen Bindungspotential des Adsorbats zum Substrat V_z (Ads.-Substr.-WW) und der lateralen Adteilchenwechselwirkungsenergie E_{WW} (Ads.-Ads.-WW), unterschieden werden. Beide sind Bestandteil der Desorptionsenergie, die der diffe-

rentiellen Wärme entspricht, die dem System zugeführt werden muß, damit die Desorption einsetzt. Dabei können beide Energien sowohl temperatur- als auch bedeckungsgradabhängig sein und reagieren damit empfindlich auf das Auftreten von z. B. Phasenübergängen. Sie können den Verlauf der Desorptionsenergien mit dem Bedeckungsgrad um mehrere zehn bis hundert kJ/mol beeinflussen.

Zwei Anteile bestimmen die Stärke der Bindung eines Adsorbats an die Oberfläche. Der eine ist der Teil, der den Übergang vom isolierten Atom zum Agglomerat, zur Adsorbatschicht und schließlich zum Metallkristall beinhaltet. Quantenchemisch beruht dieser Bindungsteil darauf, daß die Valenzelektronen des Adatoms, das schließlich Teil des Metallkristalls wird, stärker delokalisiert werden. Diese Delokalisierung ist für den Größenordnungsunterschied zwischen E_{WW} (1D oder 2D) und V_Z (3D) verantwortlich. Thermodynamisch gesehen bedeutet das, daß die Gesamtbindungsenergie oder die mittlere Desorptionsenergie in starkem Maße durch die Sublimationsenthalpie des Adsorbats bestimmt wird.

Zusätzlich trägt bei Systemen, deren Komponenten unterschiedliche Elektronendichten aufweisen, ein zweiter Anteil zur Bindung bei, der auf dem Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat beruht, und eine Angleichung der Elektronendichten bewirkt. Für die hier untersuchten Münzmetalle bedeutet dies, daß die Desorptionstemperatur um bis zu 100 K bzw. die Desorptionsenergie um bis zu 100 kJ/mol angehoben werden kann, wenn Systeme aus Substraten mit hoher oder niedriger Elektronendichte betrachtet werden (vgl. Kap. A 2.6.1 und Literaturtabelle im Anhang). Beim in dieser Arbeit verwendeten Rhenium spielt jedoch der Ladungstransfer anscheinend nur eine untergeordnete Rolle, da Cu, Ag, Au und Re etwa gleiche Elektronendichten aufweisen.

