

# TEIL D – RE(0001)- OBERFLÄCHENLEGIERUNGEN

Dieser Abschnitt behandelt das Phänomen der Oberflächenlegierungen dünner metallischer Filme mit bzw. auf der Re(0001)-Oberfläche. Im ersten Kapitel werden die Ergebnisse des System Pd/Re(0001) präsentiert. Es soll gezeigt werden, inwieweit Pd und Re im Oberflächenbereich eine Legierung bilden, obwohl das dreidimensionale System Pd/Re eine sehr ausgedehnte Mischungslücke besitzt.

Das Pd/Re-System weist Parallelen zu vielen verwandten Systemen auf. Hauptsächlich sind dies solche, die sich aus den Adsorbaten Ni, Pt, Co und den Substraten Ru, W, Mo, Ta zusammensetzen. Die Literaturdaten dieser Systeme werden zur Diskussion der Pd/Re-Ergebnisse herangezogen:

- Pd;Ni;Co;Fe/Mo(110): kombinierte TDS-, AES-, LEED- und  $\Delta\Phi$ -Untersuchungen von BAUER et al. [PBP85/1, TiB90/1].
- Pd/Re(0001), Pd/Ru(0001): TDS- und XPS-Untersuchungen von RODRIGUEZ und GOODMAN [RCG94/1, CRG92/1].
- Co/Re(0001): kombinierte TDS-, XPS-, LEED-, STM- und  $\Delta\Phi$ -Untersuchungen von CHRISTMANN et al. [Sch98/d, PaC99/1].

In den Kapiteln 2 und 3 werden die Ergebnisse zu den Legierungen zwischen Kupfer und Silber bzw. Gold und Silber präsentiert, die sich auf der Re(0001)-Oberfläche bilden. Diese drei Adsorbatmetalle legieren nicht mit der Re-Oberfläche, wie im Teil C gezeigt werden konnte. Aus diesem Grunde ist es möglich, zweidimensionale Legierungen auf der Re-Oberfläche zu erzeugen. Dabei ist auch interessant, wie sich das dreidimensionale Legierungsverhalten (Ausbildung einer Mischungslücke von 14 bis 95 % Kupfer beim System Ag+Cu bzw. unbegrenzte Mischbarkeit beim System Ag+Au, vgl. Kap. A 1.8) unter dem Einfluß der verminderten Dimensionalität und der von der Substratoberfläche vorgegebenen Adsorptionsplatzanordnung verändert.

Wie in Teil C, insbesondere in Kap. C 6, gezeigt werden konnte, sind sich die Systeme Cu;Ag;Au/Re(0001) und Cu;Ag;Au/Ru(0001) sehr ähnlich. Da die Systeme Ag+Cu/Ru(0001) und Ag+Au/Ru(0001) bereits genau untersucht wurden, ist es möglich, die dort gewonnenen Resultate mit den hier vorgestellten der Systeme Ag+Cu/Re(0001) und Ag+Au/Re(0001) zu vergleichen. Bei den erwähnten Ergebnissen zu den Ru-Systemen handelt es sich insbesondere um folgende Arbeiten:

- Ag+Cu/Ru(0001): STM-Untersuchungen von HWANG et al. [StH95/1], UPS- und PAX-Untersuchungen, Ag- und Xe-TDS-Messungen [SCR94/1, SCP94/2] sowie Ag-TDS-Simulationen von WANDELT et al. [SCK93/1, SRH94/1].
- Ag+Au/Ru(0001): UPS- [BKS94/1, BKS99/1] bzw. UPS und PAX- Untersuchungen [KRS87/1, MDN87/1, WMD87/1, WND89/1] von SHAM et al. bzw. WANDELT et al. sowie Ag-TDS-Messungen [MDN88/1] und -Simulationen [MiW98/1] von WANDELT et al..

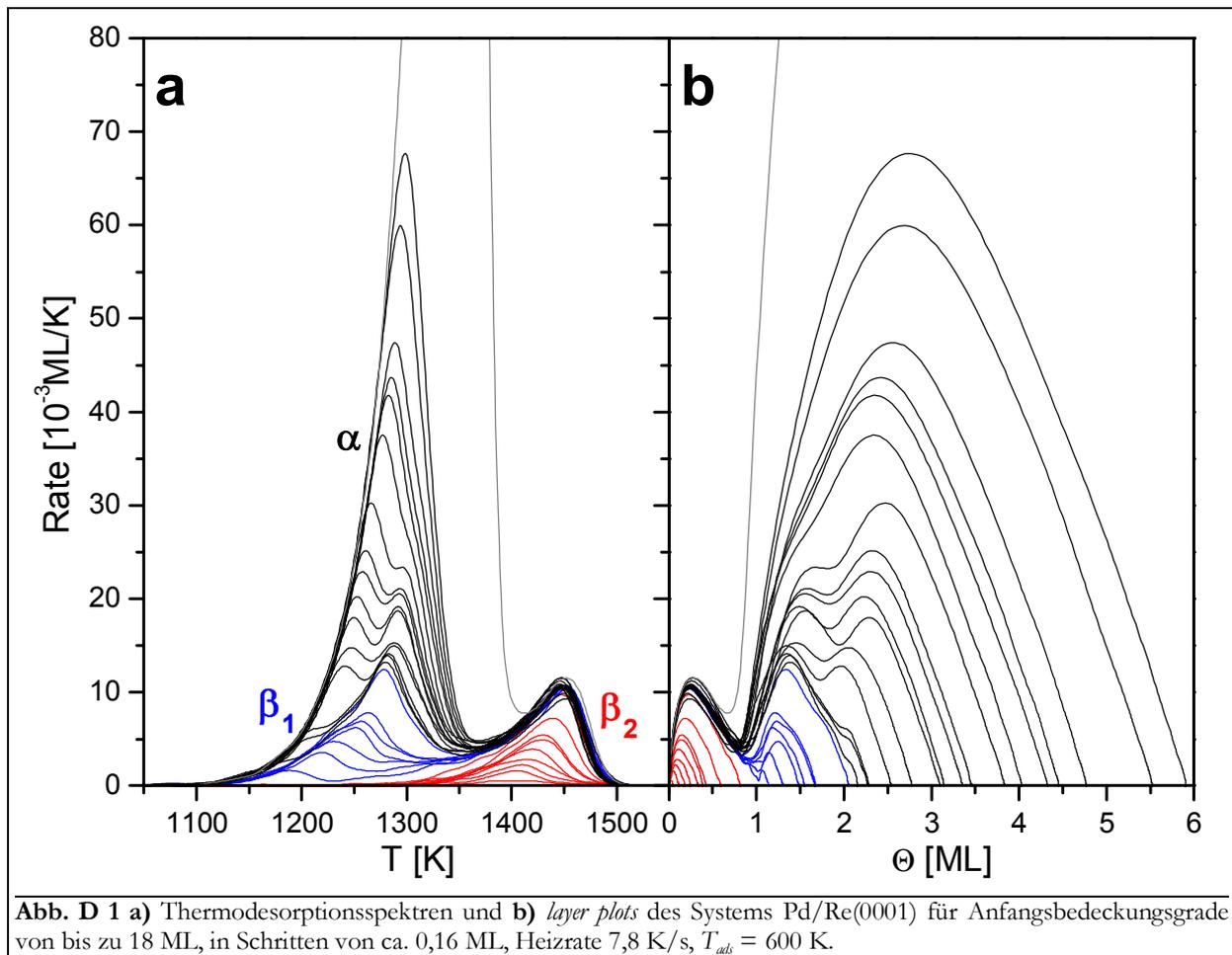
In Kap. 4 wird herausgearbeitet und zusammengefaßt, welche Größen und Prozesse bei der Bildung der verschiedenen Formen der Oberflächenlegierungen entscheidend sind. Dazu werden die Systeme Pd/Re(0001), AgCu, AgAu, CuAu, Ag+Cu/Re(0001) und Ag+Au/Re(0001) miteinander verglichen.

# 1. Palladium-Legierung mit Re(0001)

## 1.1. Thermodesorptionsspektroskopie

### 1.1.1. Spektrenformanalyse

Um einen Überblick über das System Pd/Re(0001) zu erhalten, wurden TDS-Messungen im Bedeckungsgradbereich bis 18 ML durchgeführt. Bis zum Bedeckungsgrad von 6 ML wurden dabei Proben in einer Schrittweite von ca. 0,16 ML präpariert und mit einer Heizrate von 7,8 K/s vermessen. So konnte bei einer optimalen Auflösung des Spektrums eine gute Intensität erreicht werden. Die aus den Untersuchungen resultierende Spektrenserie ist in **Abb. D 1 a** dargestellt.



Es treten drei Desorptionszustände auf, die mit  $\alpha$ ,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bezeichnet werden. Der Tieftemperaturzustand ist der  **$\alpha$ -Zustand**. Er bildet sich bei der gewählten Heizrate ab einer Temperatur von 1100 K aus und hat bei einem Anfangsbedeckungsgrad von 3 ML sein Maximum bei 1250 K. Alle Spektren dieses Zustandes sind durch die Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke gekennzeichnet. Dieses Verhalten entspricht einer Desorptionsordnung von Null. Da die Maxima der Zustände ab einem Anfangsbedeckungsgrad von 2,5 ML um ca. 10 K gegenüber dieser Flanke zu höheren Temperaturen verschoben sind, weicht diese Desorptionsordnung zumindest zum Ende des Prozesses, also bei geringen Restbedeckungsgraden, von Null ab. Im Gegensatz zu den  $\beta$ -Zuständen ist kein Sättigungsverhalten des  $\alpha$ -Zustandes zu beobachten.

Wie in Kap. A 4.3 beschrieben, wurden aus den TD-Spektren *layer plots* berechnet, welche in **Abb. D 1 b** den TD-Spektren gegenübergestellt sind. Der Verlauf der  **$\alpha$ -TD-Pfade**, beginnend bei höchsten Bedeckungsgraden, ist zunächst linear. Dieser Umstand kann dem gemeinsamen exponentiellen Verlauf der Spektren in der Anstiegsflanke und der damit verbundenen Desorptionsordnung von  $n = 0$  zugeordnet werden. Besonders bei den Spektren mit hohen Anfangsbedeckungsgraden wird die Linearität aber bereits nach ca.  $\frac{1}{2}$  der maximalen Peakhöhe aufgegeben, was einer desorbierten Menge von 0,5 bis 1,5 ML entspricht.

Läßt sich der anfängliche Verlauf der Spektren in der gemeinsamen Anstiegsflanke zusammen mit dem fehlenden Sättigungsverhalten noch mit einer Multilagensorption ähnlich einer Sublimation erklären, so ist dies für den weiteren Fortgang der Desorption nicht möglich. Hier sind weitere Prozesse beteiligt (eventuell Legierungsbildung), die die Spektrenform beeinflussen.

Für die Bereiche der Spektren, die einen deutlichen exponentiellen Anstieg aufweisen (Abschnitte innerhalb der gemeinsamen Anstiegsflanke), ist es möglich, nach Gleichung (C1) die Desorptionsenergie zu berechnen. Dabei geht man von der linearisierten Form der TD-Spektren aus, wie sie in Abb. A 17 gezeigt ist. Interessanterweise erhält man unterschiedliche Werte für verschiedene Anfangsbedeckungsgrade. Für das Spektrum mit  $\Theta_0 = 5$  ML beträgt  $E_{des}$  noch 371 kJ/mol, was den tabellierten Werten der Sublimationsenthalpie entspricht (377,4 kJ/mol [LPS00/1] bzw. 378 kJ/mol [www\_01]). Dem Spektrum mit  $\Theta_0 = 6$  ML ist ein Wert von 365 kJ/mol zuzuordnen, dem Spektrum mit  $\Theta_0 = 18$  ML gar ein Wert von nur 358 kJ/mol. Dieser liegt 20 kJ/mol unter dem Wert von  $\Delta H_{sub}$ , was es (bei Betrachtung des konstanten Verlaufes der Desorptionsenergie der Münzmetalle in diesem Bereich (vgl. Teil C) wahrscheinlich macht, daß zusätzliche Prozesse beteiligt sind, die die Bindung der Pd-Atome untereinander (gegenüber dem Fall des reinen Pd-Kristalls) schwächen.

Im Bedeckungsgradbereich bis 2 ML beobachtet man zwei  **$\beta$ -Zustände**, deren Maxima ca. 170 bis 180 K voneinander getrennt liegen. Dabei sättigt der  $\beta_1$ -Zustand bei 2 ML und der  $\beta_2$ -Zustand bei 1 ML. Der größte Anfangsbedeckungsgrad, bei dem das zugehörige TD-Spektrum noch keine Anteile des  $\beta_1$ -Zustandes beinhaltet, wurde zur Normierung der Monolage benutzt.

Zur genaueren Untersuchung der  $\beta$ -Zustände wurden drei TD-Serien mit unterschiedlichen Heizraten (3,8 K/s; 7,8 K/s und 28,5 K/s) aufgenommen. Die Schrittweite des Anfangsbedeckungsgrades betrug hierbei 0,1 ML. Die Variation der Heizrate hatte zur Folge, daß sich die Temperaturlagen der Maxima um bis zu 60 K verschoben. Die genauen Daten der TD-Maxima sind in der folgenden Tabelle gegeben:

$\beta$ [K/s]	$\beta_{1(a)}$		$\beta_2$		
	$T_{max}$ [K]	$\Theta_{max}$ [ML]	$T_{max}$ [K]	$\Delta T$ [K]	$\Theta_{max}$ [ML]
3,8	1267	1,24	1439	45	0,25
7,8	1278	1,31	1452	50	0,25
28,5	1312	1,32	1492	49	0,25

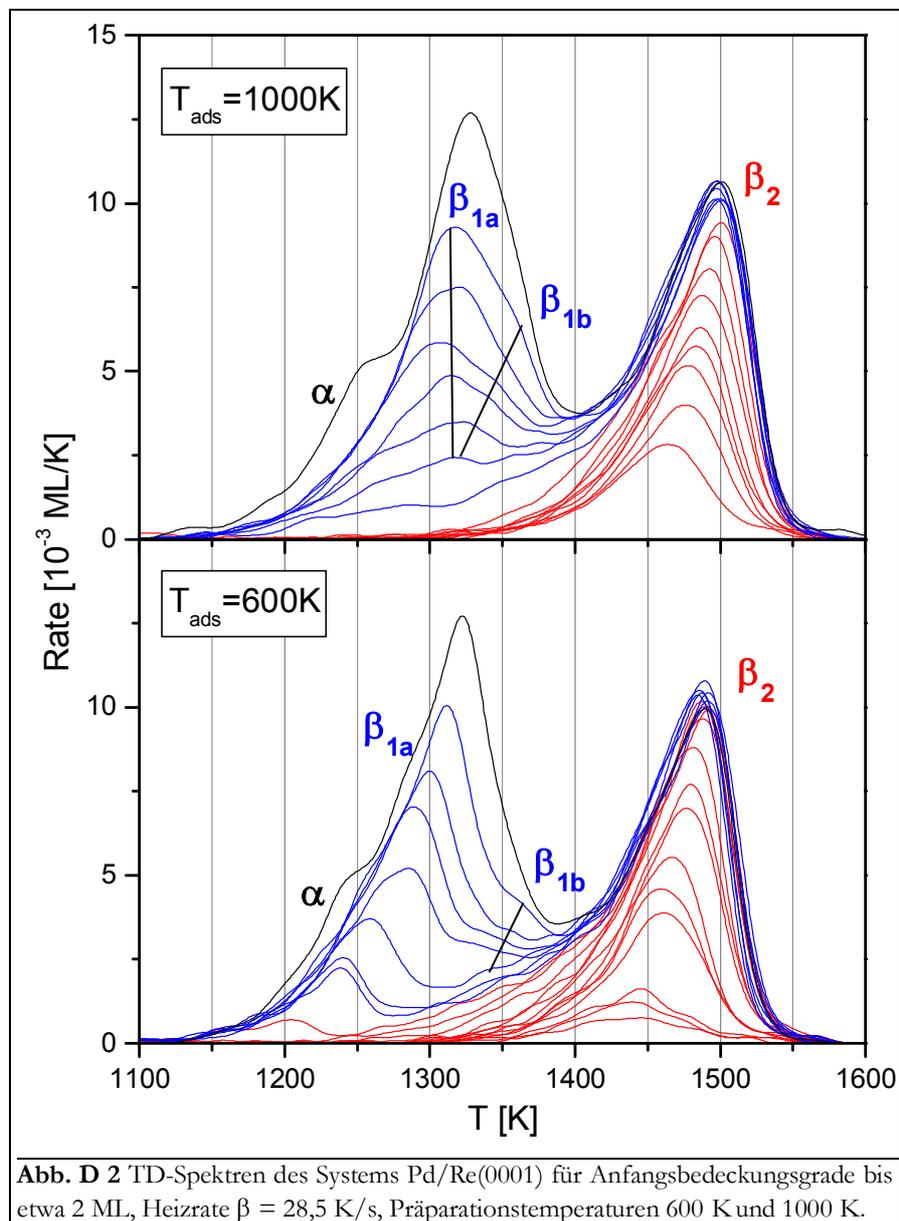
Die Spektrenform der  $\beta$ -Zustände ändert sich mit zunehmender Heizrate nicht. Während man beim  $\beta_1$ -Zustand von der Ausbildung einer m. o. w. gut ausgebildeten gemeinsamen Anstiegsflanke reden kann, ist dies beim  $\beta_2$ -Zustand nicht möglich. Hier liegen die Maxima auf einer Geraden und verschieben sich mit zunehmenden Anfangsbedeckungsgrad um  $\Delta T_{max} \approx 50$  K (s. Tabelle) zu höheren Temperaturen.

Ähnliche Merkmale der TD-Spektren konnten auch beim System Au/Re(0001) beobachtet werden, vgl. Kap. C 3.1.1. Dort wurden sie damit erklärt, daß das System ein zweidimensionales Phasengleichgewicht ausbilden kann, sich jedoch bei der Desorption in einem Temperaturbereich befindet, der für  $\beta_2$  oberhalb der kritischen Temperatur der zugehörigen Phasengrenze liegt, für  $\beta_1$  zumindest teilweise unterhalb von  $T_C$ . Für die Ni-TDS von glatten Oberflächen wird dieses Phänomen beschrieben (vgl. auch Literaturtabelle):

- Ni/Ru(0001):  $T_C = 1400$  K,  $T_{max} = 1435$  K [KoB85/1, CRG92/1],
- Ni/W(110):  $T_C = 1375$  K,  $T_{max} = 1440$  K [KoB86/1].

Auch die TD-Spektren der Systeme Pd/W(110) [SCB80/1], Ni/Mo(110) [TiB90/1] ( $\beta_1 + \beta_2$ ), Co/Re(0001) [Sch98/d], Rh/W(110) [KoB94/1] (nur  $\beta_2$ ) weisen die o. a. Merkmale auf (vgl. Literaturtabelle).

Deutliche Unterschiede zu den genannten Vergleichssystemen ergeben sich bei Pd/Re(0001) beim Übergang vom  $\beta_1$ - zum  $\beta_2$ -Zustand. Die TD-Spektren der  $\beta$ -Zustände, die in **Abb. D 2** dargestellt sind, wurden mit einer hohen Heizrate von 28,5 K/s gemessen, um ggf. thermisch induzierte Effekte zu entdecken. Es kommt bei Pd-Filmen, die bei 600K präpariert wurden (LT),



**Abb. D 2** TD-Spektren des Systems Pd/Re(0001) für Anfangsbedeckungsgrade bis etwa 2 ML, Heizrate  $\beta = 28,5$  K/s, Präparationstemperaturen 600 K und 1000 K.

zu einer Verbreiterung der LT-Flanke des  $\beta_2$ -Zustandes, s. **Abb. D 2** (unten). Gleichzeitig wird deutlich, daß sich in der HT-Flanke des  $\beta_1$ -Zustandes (jetzt  $\beta_{1a}$ ), ein Schulterzustand  $\beta_{1b}$  ausbildet.

Die zweite TD-Serie, die in **Abb. D 2** dargestellt ist, stammt von Proben, bei denen Pd bei 1000 K aufgebracht wurde (HT). Hier hat der  $\beta_{1a}$ -Zustand eine völlig neue Gestalt, er verläuft nicht mehr in der gemeinsamen Anstiegsflanke. Die Maxima des hier auftretenden  $\beta_{2a}$ -Zustandes liegen bei einer konstanten Maximumtemperatur von 1320 K.  $\beta_{2a}$  dominiert das Spektrum und spaltet wie bereits bei den nicht getemperten Filmen einen Schulterzustand  $\beta_{2b}$  an der HT-Seite ab, welcher sich mit (bis auf 2 ML) zunehmendem Anfangsbedeckungsgrad nach 1370 K verschiebt. Vergleicht man beide Spektrenserien aus **Abb. D 2**, so können die Zustände folgendermaßen korreliert werden:

$\beta_2$ : Die Form des  $\beta_2$ -Zustandes ist (bis auf die Verbreiterung der LT-Flanke der HT-Probe) bei den LT- und HT-Proben nahezu identisch.

$\beta_{1b}$ : Der HT-Schulterzustand  $\beta_{1b}$  ist in beiden Spektrenserien sichtbar. Er repräsentiert eine bei Desorptionstemperaturen auftretende, besondere Desorptionskinetik oder Filmmorphologie.

(Auch ein Legierungsprozeß könnte die Bildung dieses Zustandes induzieren. Beim System Sn/Mo(110) kommt es nach dem Tempern der Probe zur Ausbildung und zum Anwachsen eines neuen TD-Zustandes zwischen den Mono- und Multilagenzuständen, die bereits bei kalt präparierter Probe beobachtet und der Legierungsbildung zugeschrieben wurden [TiB88/1].)

$\beta_{1a}$ : Die veränderte Form des  $\beta_{1a}$ -Zustandes ist der entscheidende Unterschied zwischen beiden Spektrenserien. (Bei ungetemperten Filmen ist die Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke zu beobachten, bei den getemperten Filmen liegen die Peakmaxima bei der gleichen Temperatur.)

Es liegt nahe, daß die Form von  $\beta_{1a}$  der getemperten Filme durch einen Effekt bedingt wird, der sich bereits vor dem TDS-Experiment auf die Proben auswirkt. Der Unterschied in den Adsorptionstemperaturen hat natürlich keinen Einfluß auf das TDS-Experiment selbst, da dieses ja weit oberhalb der Temperatur abläuft, bei denen die Filme getempert wurden (1000 K). Der Prozeß, der zur Bildung der Spektriform der getemperten Filme führt, muß einen Vorgang sein, der im Verhältnis zum (schnell (28,5 K/s) durchgeführten) TDS-Experiment als langsam zu bezeichnen ist. Zu diesem Schluß kommen auch TIKHOV et al. für das System Sn/Mo(110) [TiB88/1]. (Anderenfalls hätte das System während der Desorption, bei der relativ hohen Desorptionstemperatur, genügend Zeit den anscheinend thermodynamisch günstigeren Zustand einzunehmen, der auch in der HT-Proben vorliegt.)

Ein solcher Vorgang ist z. B. die Diffusion von Atomen aus dem Volumen eines Metallkristalls an seine Oberfläche. Dieser vorausgegangen ist der Prozeß der Legierungsbildung, der damit indirekt nachzuweisen ist. Der Wechsel der Desorptionsordnung von  $n = 0$  (LT-Filme) nach  $n = 1$  (HT-Filme) weist auf eine stärkere Verteilung der Adteichen, bzw. darauf hin, daß sich keine Adsorbatinseln (mit Phasengleichgewicht wie bei den Münzmetallen) mehr ausbilden. Ein ähnliche Peakform für die Desorption aus der Legierungsphase wird auch für das System Pd/W(221) beschrieben [KPA98/1]. Auch diese wird von den Autoren der Legierungsbildung zugeordnet.

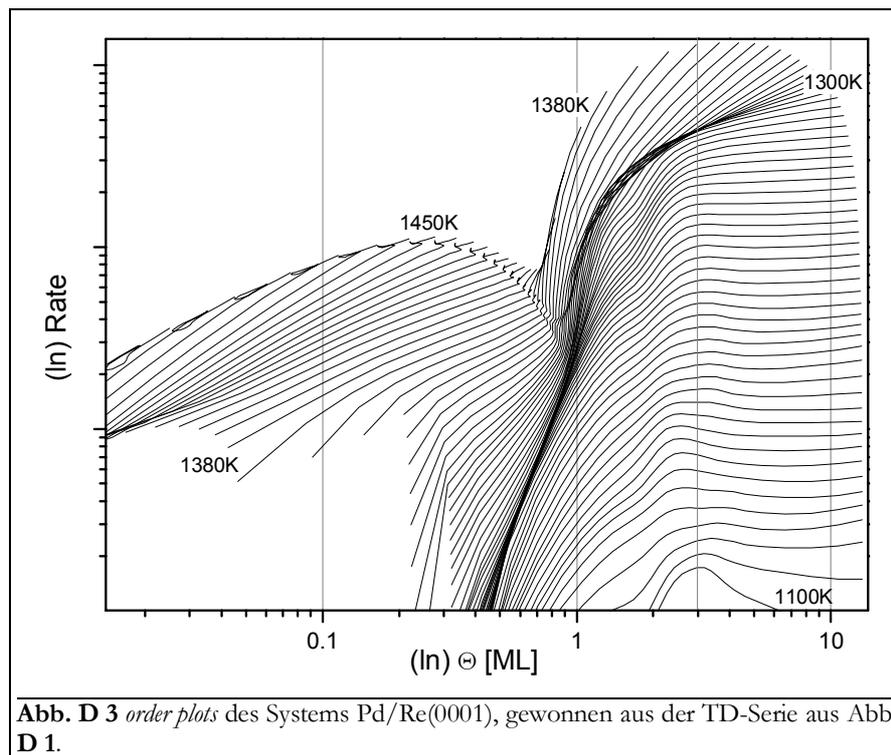
Ebenso wie bei den TD-Spektren hat die Änderung der Heizrate keinen direkten Einfluß auf das Aussehen der *layer plots* der  $\beta$ -Zustände, vgl. **Abb. D 1 b**: Die Form der einzelnen Spektren im Bereich des  $\beta_2$ -Zustandes zeigt Parallelen zu den *layer plots* des Systems Au/Re(0001) (Kap. C 3.1). Dies ist nicht verwunderlich, da ja auch, wie bereits oben erläutert, die TD-Spektren

beider Systeme (mit Maxima, die auf einer zu hohen Temperaturen geneigten Linie liegen) etwa die gleiche Form besitzen.

Im Bereich des  $\beta_1$ -Zustandes sind die *layer plots* der ungetemperten Filme aber im Gegensatz zum Au/Re-System durch die Ausbildung eines Schulterzustandes ( $\beta_{1b}$ ) an der Seite hoher Bedeckungsgrade gekennzeichnet. Geht man zu den (hier nicht dargestellten) Spektren der getemperten Filme über, erkennt man eine auffällige Verbreiterung des  $\beta_1$ -Zustandes, was die Ausbildung von  $\beta_{1b}$  und die veränderte (verbreiterte) Form der TD-Spektren widerspiegelt.  $\beta_{1a}$  kann bei den getemperten gegenüber den ungetemperten Filmen ein um 0,2 ML erhöhter  $\Theta_{max}$ -Wert von 1,5 ML zugeordnet werden.

Wie in Kap. A 4.4 beschrieben, kann man aus einer Serie von TD-Spektren Desorptionsisothermen berechnen. Stellt man diese in doppellogarithmischer Form dar, erhält man *order plots*, aus denen man bei einfachen Systemen direkt nach Gl. (A77) die Desorptionsordnung entnehmen kann. Die Spektrenserie aus Abb. D 1 wurde einer solchen Prozedur unterworfen, das Ergebnis ist in **Abb. D 3** dargestellt.

Die *order plot*-Serie ist durch das Auftreten von vielen separierbaren Bereichen mit unterschiedlichen Verläufen gekennzeichnet. Ab 3 ML sind alle Graphen (zumindest mit  $T < 1300$  K) horizontal, was ein klares Zeichen für eine Desorptionsordnung von  $n = 0$  ist. Dieser horizontale Verlauf ist dem  $\alpha$ -Zustand zuzuordnen und nach einem Übergangsbereich von 2 ML nach 3 ML vollständig ausgebildet.



Im Bereich mit  $\Theta < 0,7$  ML und  $T > 1380$  K verlaufen die Graphen parallel, etwa mit dem Anstieg von  $n = 1$ . Dies ist der hauptsächliche Bereich der ersten Monolage, dessen Verlauf, wie o. a., mit dem z. B. des Au/Re-Systems verglichen (und auf die auch dort auftretenden Prozesse zurückgeführt) werden kann.

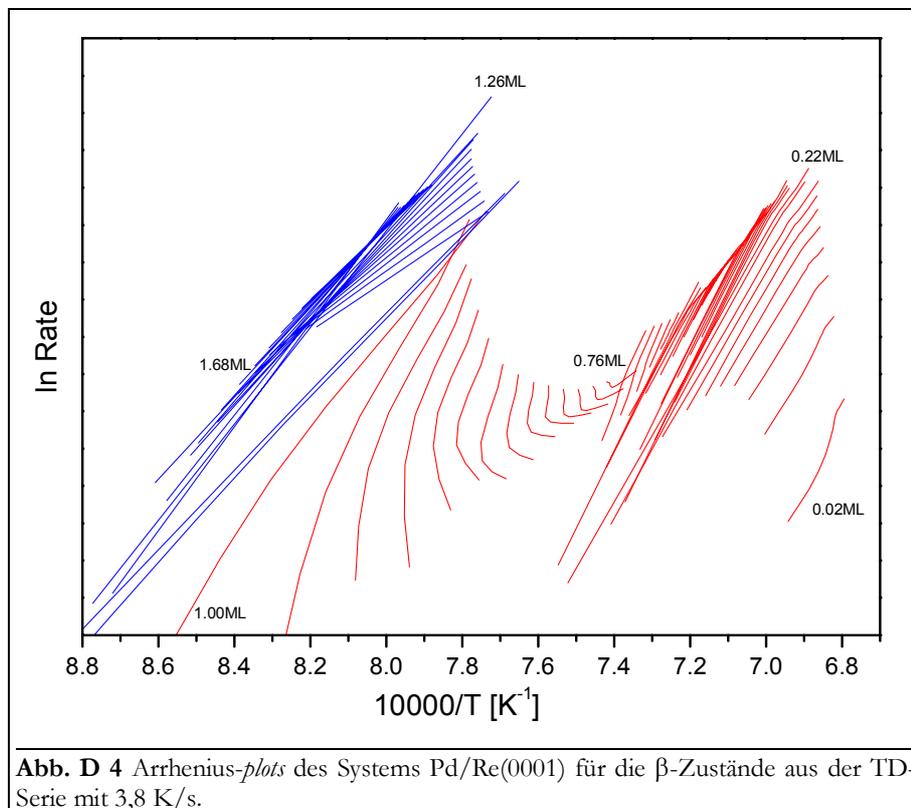
Die Bereiche mit  $\Theta < 0,7$  ML und  $T < 1380$  K sowie mit  $0,7 < \Theta < 2,5$  ML sind durch einen sehr steilen Verlauf der Graphen und das Auftreten vieler Steigungswechsel gekennzeichnet. Diese Bereiche entsprechen denen in den TD-Spektren, bei denen die verschiedenen zuvor

diskutierten Schultern des  $\beta_1$ -Zustandes beobachtet werden. Einen Anstieg der *order plots* von  $n = 2$  im Bereich der zweiten Lage des Systems Co/Re(0001) konnte SCHLATTERBECK beobachten [Sch98/d]. Er schreibt diesen den komplizierten Mechanismen zu, die durch Mischungs- bzw. Entmischungsvorgänge hervorgerufen werden.

Die von den Münzmetallsystemen aus Teil C gewohnte Form der Übergänge zwischen den einzelnen Lagen, die in einem sehr (verschwindend) kleinen Bedeckungsgradbereich ablaufen, bleiben hier aus. Daß die Übergänge beim Pd/Re-System offenbar nicht so scharf sind, könnte an Interlagen-Austauschprozessen liegen, die sich über einen relativ weiten Bedeckungsgradbereich erstrecken, oder es treten legierungsbedingte Effekte auf, die die *order plots* stärker beeinflussen.

### 1.1.2. Desorptionsenergie

Ebenso wie aus einer Serie von TD-Spektren Isothermen berechnet werden können, ist es auch möglich, Isosteren zu erhalten, also Graphen mit dem Bedeckungsgrad als Parameter, vgl. Kap A 4.4. Stellt man diese Desorptionsisothermen logarithmisch in der Desorptionsrate und reziprok in der Temperatur dar, ergeben sich Arrhenius-*plots*, deren Steigung nach Gleichung (A79) die Desorptionsenergie liefert. Dies ist allerdings wiederum nur bei einfachen Systemen der Fall, bei denen die Arrhenius-*plots* eine konstante Steigung haben. Ist kein linearer Verlauf gegeben, erhält man mit dem hier verwendeten integralen Auswertungsverfahren nach BAUER einen temperaturgemittelten Wert der Desorptionsenergie, der besonderer Beachtung und Diskussion bedarf. Es erscheint insofern sinnvoll, den Verlauf der errechneten Arrhenius-*plots* des Systems Pd/Re(0001) zu untersuchen. In **Abb. D 4** ist das Ergebnis der diesbezüglichen Transformation dargestellt.



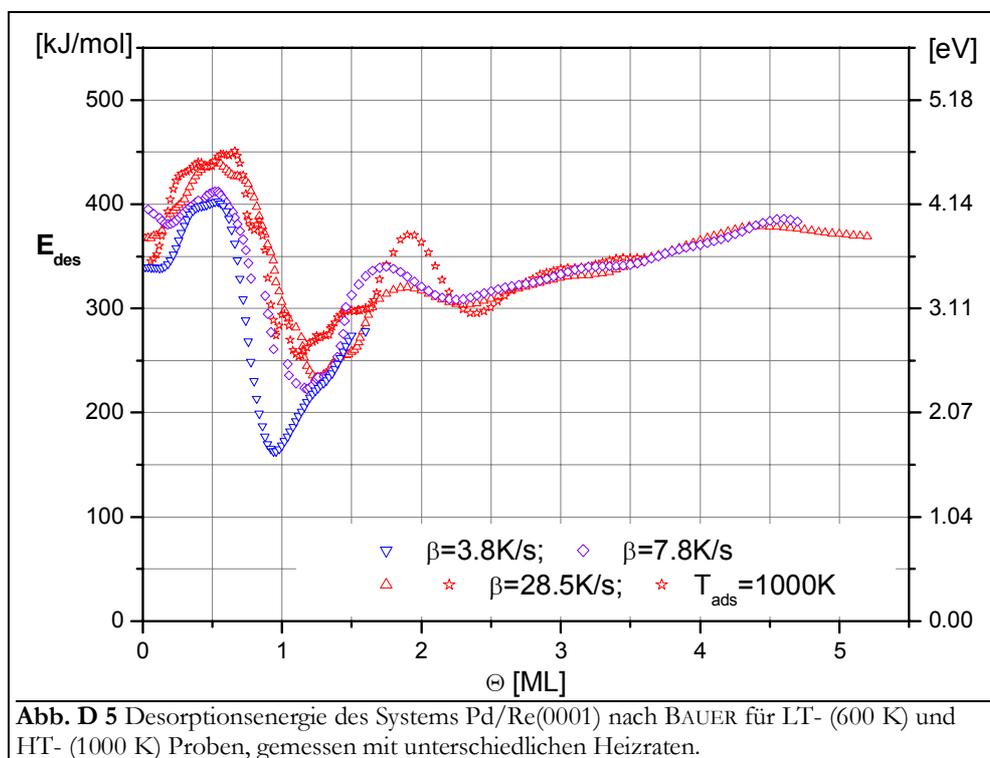
Bis etwa  $\Theta < 0,75$  ML ist der Verlauf der Graphen tatsächlich nahezu linear. Die Steigungen der Graphen unterscheiden sich wenig. Ein ebenfalls linearer Verlauf wird für die Graphen mit

$\Theta > 1$  ML beobachtet. In diesen Bereichen sollten die durch die gewählte Auswertungsmethode erhaltenen Daten einfach zu interpretieren sein.

Im Bereich von 0,75 bis 1 ML sind die Arrhenius-*plots* gebogen, z. T. sogar geknickt. Offenbar kommt es hier zu temperaturabhängigen Effekten. Diese führen im Rahmen der Auswertung zu „Quasiartefakten“ und müssen bei der Interpretation der Desorptionsenergie besonders berücksichtigt werden. (Die Bauer'sche Auswertung basiert auf der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes auch während der Desorption. Treten trotzdem zusätzliche Effekte auf, werden sie durch den gemittelten  $E_{des}$ -Verlauf nicht genau wiedergegeben.

In **Abb. D 5** ist die energetische Auswertung aller untersuchten TD-Serien zusammengefaßt. (Es handelt sich dabei um Serien mit Heizraten von 3,8; 7,8 und 28,5 K/s sowie um die Serie der HT-präparierten Proben.) Auf den ersten Blick erscheint der Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades für die verschiedenen angewendeten Heizraten sehr ähnlich. Bei näherer Betrachtung ergeben sich aber sowohl qualitative als auch quantitative Unterschiede.

Bei den LT-Proben kommt es nach einem anfänglichen Bereich bis etwa 0,2 ML, in dem die Desorptionsenergie konstant bleibt ( $\beta = 3,8; 28,5$  K/s) bzw. leicht abfällt ( $\beta = 7,8$  K/s), zu einem Anstieg von  $E_{des}$  um etwa 60 kJ/mol auf Werte um 400 bis 440 kJ/mol bei etwa 0,35 ML. Bei der HT-Probe steigt  $E_{des}$  von 340 auf 440 kJ/mol kontinuierlich an. Ausgehend von der Überlegung, daß die HT-Probe eher durch thermodynamisches Gleichgewicht des Systems gekennzeichnet ist als die LT-Proben, scheint es sich bei der anfänglichen Konstanz der Desorptionsenergie im Bereich kleiner Bedeckungsgrade (insbesondere der LT-Probe, die mit der gleichen Heizrate vermessen wurde) um einen kinetischen Effekt zu handeln, der eine Anhebung von  $E_{des}$  induziert.



Der Anstieg von  $E_{des}$  ab  $\Theta = 0,2$  ML kann der verstärkten Adteilchen-Wechselwirkung zugeschrieben werden, die aus dem Anwachsen der Pd-Menge innerhalb einer Lage resultiert und damit einen Anstieg der Koordination innerhalb dieser Lage widerspiegelt. Sowohl für Systeme, die nicht mit dem Substrat mischen, s. Teil C, als auch für legierende Systeme (Co/Mo(110) und Ni/Mo(110) im Bereich bis 0,1 ML [TiB90/1]) wird dieser Effekt beobachtet und äquivalent

diskutiert. SCHLATTERBECK gibt als möglichen Grund für die zunehmende Desorptionsenergie bei Co/Re(0001) im Bereich bis 0,5 ML an, daß Co-Atome bereits hier aus einer Oberflächenlegierung heraus desorbieren [Sch98/d]. Dies wäre auch beim System Pd/Re(0001) denkbar, allerdings spricht die Spektrenform des  $\beta_2$ -Zustandes nicht unbedingt dafür.

Nach dem Durchlaufen des Maximums bzw. eines kleinen Plateaus kommt es bei 0,5 (kleine Heizraten) bzw. 0,75 ( $\beta = 28,5$  K/s) bei allen Messungen zu einem sehr starken Abfall der Desorptionsenergie bis 1 ML um 200 bis 250 kJ/mol. Daran schließt sich ein Wiederanstieg um etwa 50 bis 100 kJ/mol im Bereich bis 1,5 ML an. Diese enormen Schwankungen von  $E_{des}$  sind als „Quasiartefakte“ (s. o.) der Bauer'schen Auswertungsmethode anzusehen, die allerdings zumindest z. T. auf physikalischen Ursachen beruhen. Wie o. a. kommt es in diesem Bereich zu einem nichtlinearen Verlauf der Arrhenius-*plots*.

Diese Schwankungen, die insbesondere durch die Ausbildung der verschiedenen Schultern des  $\beta_1$ -Zustandes ausgelöst werden, können letztlich nur als Zeichen für die Entstehung bzw. den Zerfall einer Oberflächenlegierung gewertet werden. Zum gleichen Ergebnis kommt auch SCHLATTERBECK bei der Erklärung des Abfalls der Desorptionsenergie des Systems Co/Re(0001) im Bereich von 1,0 bis 1,5 ML um 100 kJ/mol [Sch98/d].

Ein Abfall von  $E_{des}$  ist bei der Desorption aus Legierungen heraus gar nicht ungewöhnlich und könnte sogar ein Zeichen für die Wirkung der Mischungsenergie sein, wie in Kap. 4.4.1 gezeigt und auch z. B. bei den Systemen Co/Mo(110) und Ni/Mo(110) (-50 kJ/mol) [TiB90/1] oder auch Ag+Cu/Re(0001) bzw. Ag+Au/Re(0001), vgl. Kap. 2.1.2 und Kap. 3.1.2, beobachtet wird.

Bemerkenswert ist allerdings, daß die Desorptionsenergie ab ca. 0,75 ML (der Wert, bei dem der nichtlineare Verlauf der Arrhenius-*plots* einsetzt) bis weit unter die Sublimationsenthalpie des Pd von 378 kJ/mol [www\_01] bzw. 377,4 kJ/mol [LPS00/1] abfällt. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Bindung von Pd-Atomen auf einer bereits vorher adsorbierten bzw. legierten Schicht schwächer ist, als die direkte Wechselwirkung von Pd mit der reinen Re-Oberfläche. Andererseits könnte auch ein Desorptionsmechanismus den gefundenen Desorptionsenergieverlauf hervorrufen, bei dem *subsurface*-gebundene, also legierte Pd-Atome die Adsorbatome einer bedeckenden Pd-Lage herausstoßen [Ros01/s] und damit die benötigte Ablösungsenergie vermindern.

Beim System Sn/Mo(110), das eine Oberflächenlegierung bildet, kommt es im Bereich von 0 bis 0,5 ML zu einer Verringerung der Desorptionsenergie von 530 auf 340 kJ/mol, was allerdings der Repulsion der Adsorbateilchen zugeschrieben wird [TiB88/1] – eine eher unwahrscheinliche Interpretation.

Bei 1,75 bis 2 ML bildet sich ein lokales Maximum in der Desorptionsenergie aus. Dieses ist besonders stark bei der HT-Probe ausgeprägt (370 kJ/mol), speziell auch im Hinblick auf die Situation der LT-Probe (320 kJ/mol), die mit gleicher Heizrate vermessen wurde. Dieser Unterschied ist wiederum der unterschiedlichen thermischen Behandlung zuzuordnen und könnte mit einer erhöhten Bindung im legierten System begründet sein.

Im weiteren  $\Theta$ -Verlauf nähert sich die Desorptionsenergie dem Wert der Sublimationsenthalpie des Pd an, den sie bei etwa 4,5 ML erreicht. Ab diesem Punkt ist ein abnehmender Trend im Verlauf von  $E_{des}$  zu beobachten, der sich mit den Ergebnissen der Auswertung der Anstiegsflanke des  $\alpha$ -Zustandes nach nullter Desorptionsordnung, s. Kap. 1.1.1 deckt (371 kJ/mol bei 5 ML; 358 kJ/mol bei 18 ML).

## 1.2. Beugung langsamer Elektronen

Alle Proben (sowohl die bei 600 K (LT) als auch bei 1000 K (HT) präparierten) erzeugten im Bedeckungsgradbereich bis 10 ML weder Überstrukturreflexe noch eine Aufhellung des Untergrundes. Allerdings tritt eine Verbreiterung der Re-LEED-Reflexe auf. Dieser Befund deckt sich

mit den Ergebnissen zum System Pd/Re(0001) [CRG92/1], Pd/Ru(0001) [Par88/1, CRG92/1, KoB99/1] sowie Ni/Ru(0001) [KoB99/1] und kann mehrere Ursachen haben.

Die erste wäre, daß es zu einer pseudomorphen Anordnung der Pd-Atome (u. U. mit Inselbildung) auf der Substratoberfläche kommt. Eine solche ps-Phase ist aus der Sicht des sehr kleinen *misfits* von  $f = 0,4\%$  wahrscheinlich.

Andererseits wird die Bildung von Oberflächenlegierungen bei einem großen Teil der in Frage kommenden literaturbekannten Vergleichssysteme beobachtet. Beim System Pd/W(110) (mit  $f = 0,4\%$ ) wird im Submonolagenbereich eine  $p(3 \times 1)$ -Struktur beobachtet, die von einer Legierung stammen kann [ScB80/1]. Die selbe Beobachtung wird beim System Pd/Mo(110) (mit  $f = 1\%$ ) mit Sicherheit der Legierungsbildung zugeschrieben [PBP85/1]. PARschau und SCHLATTERBECK beobachteten beim System Co/Re(0001) mittels STM und LEED das Auftreten von geordneten Adsorbatphasen [PaC99/1, Sch98/d].

Zur Bildung geordneter Legierungen kommt es allerdings häufig dann, wenn wegen eines zu großen *misfits* die Möglichkeit zur Bildung einer ungeordneten Legierung nicht besteht. Ist der *misfit* jedoch klein, werden geordnete Legierungen selten beobachtet (z. B. Ag + Au). So besteht auch die Möglichkeit einer statistischen Verteilung in der Substratoberfläche.

Als weitere Ursache für das Fehlen der Überstrukturreflexe kann man den fast gleichen Atomabstand der Re- und Pd-Atome anführen. Selbst große Inseln von Pd-Atomen auf/im Substrat würden auch im Submonolagenbereich keine LEED-Überstruktur hervorrufen. Auch für dicke Lagen (hier wurde ein 10 ML-Film bei LT und HT untersucht) ist aus dem o. a. Grund keine Änderung des Re(0001)-(1 x 1)-LEED-Bildes zu verzeichnen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Fehlen von Überstrukturreflexen bei der LEED-Untersuchung des Systems Pd/Re(0001) zwar nicht die Ausbildung von geordneten Strukturen auf/in der Substratoberfläche ausschließt, aber viel mehr die Hypothese einer pseudomorphen Pd-Adlage im Bereich bis 1 ML unterstützt.

### 1.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

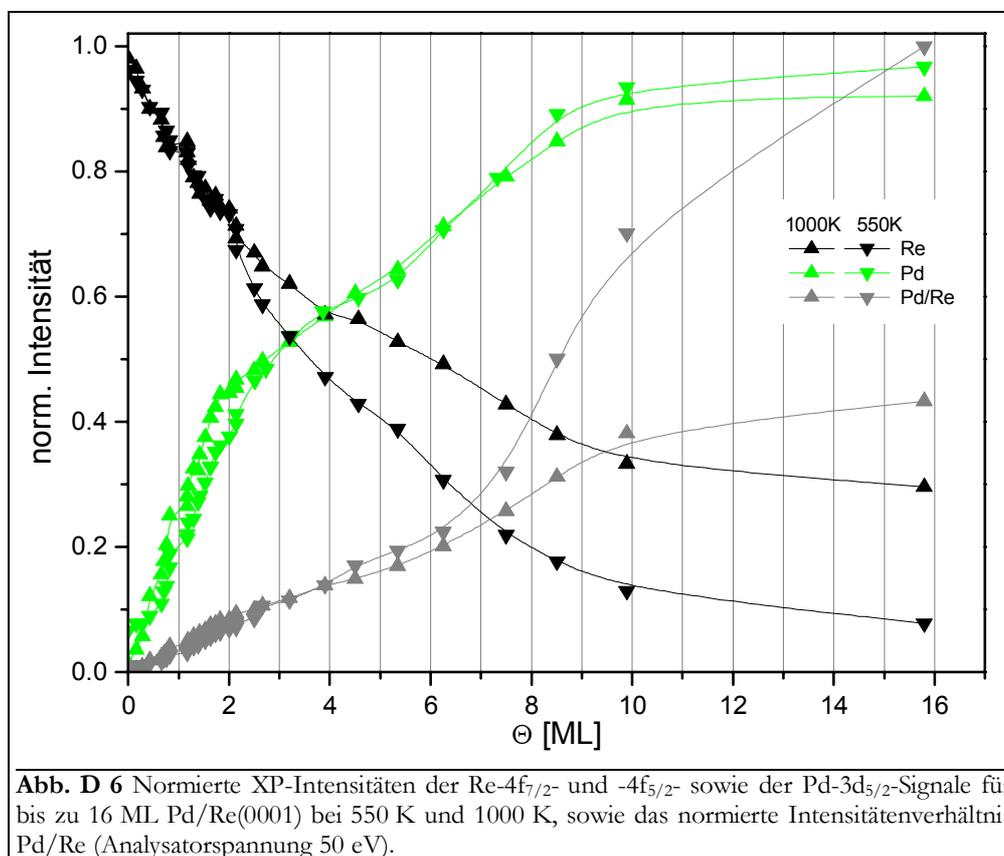
Am System Pd/Re(0001) wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt, um die elektronischen Wechselwirkungen von Adsorbat und Substrat zu untersuchen und mehr über den Aufbau der Pd-Filme zu erfahren. Insbesondere interessierte hierbei das Temperaturverhalten, das Rückschlüsse auf die Möglichkeit der Legierungsbildung verspricht. Es wurden Pd-Filme bis zu einem Bedeckungsgrad von 16 ML vermessen und zwar zunächst nach der Präparation bei 550 K (LT) und nach dem Erhitzen der Probe auf 1000 K (HT), vgl. auch Kap. B 4.3.1.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ließ sich bei allen beobachteten Proben keine Verschiebung der Bindungsenergie mit dem Bedeckungsgrad oder mit der Temperatur beobachten. Dies trifft sowohl auf die Re- als auch auf die Pd-Atome zu. Offenbar ist die elektronische Umgebung der Pd-Atome auf der Re-Oberfläche ähnlich der von Pd-Atomen, die sich auf der (111)-Oberfläche eines Pd-Kristalls befinden. Augenscheinlich ist eine zusätzliche Ladungsverschiebung zwischen Pd und Re trotz der unterschiedlichen Elektronendichten und Elektronegativitäten relativ gering.

Von RODRIGUEZ et al. konnten Verschiebungen eines 1 ML dicken Pd-Filmes (gegenüber Pd(111)) von +0,7 eV [Rod96/1, RCG94/1], +0,65 eV [RCG92/1], +0,4 eV [CRG92/1] auf Re(0001) und von 0,3 eV [Rod96/1, RCG94/1] bzw. 0 eV auf Ru(0001) beobachten. FLAPW-Rechnungen ergaben für Pd/Re(0001) eine Verschiebung von +0,6 eV und für Pd/Ru(0001) von +0,54 eV [Wuf95/1]. Diese berechnete verstärkte Wechselwirkung der Pd-Atome mit der Re-Oberfläche im Gegensatz zu Ru ist auf die größere Differenz in den Elektronendichten zurückzuführen.

Für das System Pd/Mo(110) wird von einer asymmetrischen Änderung der Pd-3d-Peakform (und gleichzeitig Pd-MNN-Auger-Peakform) als Funktion des Bedeckungsgrades berichtet

[PBP85/1], für das System La/Rh(111) von einer Verringerung der Peakbreite [KRR01/1]. Beim System Pd/W(221) entsteht sogar ein neuer Zustand als Funktion der Temperatur [KPA98/1]. Beide Effekte werden auf die Bildung einer Oberflächenlegierung zurückgeführt. Die diesbezügliche spezielle Inspektion der vom System Pd/Re(0001) aufgenommenen Spektren lieferte allerdings keinen positiven Befund für eine Oberflächenlegierung.



**Abb. D 6** Normierte XP-Intensitäten der Re- $4f_{7/2}$ - und  $-4f_{5/2}$ - sowie der Pd- $3d_{5/2}$ -Signale für bis zu 16 ML Pd/Re(0001) bei 550 K und 1000 K, sowie das normierte Intensitätenverhältnis Pd/Re (Analysatorspannung 50 eV).

Betrachtet man die Intensität der XP-Spektren als Funktion des Bedeckungsgrades, so ist erwartungsgemäß ein Ansteigen der Pd- und ein Abfall der Re-Intensitäten zu verzeichnen. Um die damit verbundenen Details, auch im Hinblick auf ihre Temperaturabhängigkeit, genauer zu untersuchen, wurden in **Abb. D 6** die normierten integrierten Re-4f- und Pd-3d-Signalintensitäten sowie deren normiertes Verhältnis als Funktion des Bedeckungsgrades dargestellt.

Verfolgt man den Verlauf der Pd-Intensität mit  $\Theta$ , kann man feststellen, daß LT- und HT-Signale sehr ähnlich ansteigen und bei etwa 2 ML einen Steigungswechsel aufweisen. Die entsprechenden Re-Signalintensitäten haben ebenfalls bis zum Wert von 2 ML einen gleichen Verlauf, der zusätzlich durch Sattelstellen bei 1 ML und 2 ML gekennzeichnet ist. Regelrechte Knik-ke im Verlauf der Adsorbat- oder Substratkurven, wie sie bei AES-Untersuchungen an vergleichbaren Systemen gefunden wurden (vgl. Literaturtabelle im Anhang), konnten jedoch nicht reproduziert werden.

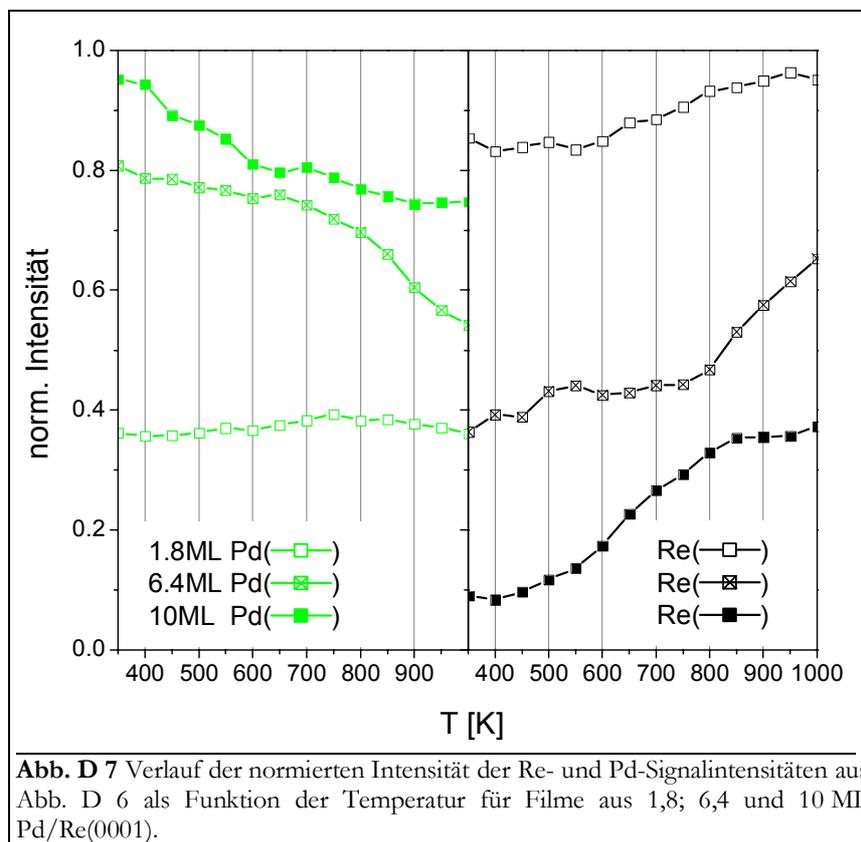
Ab 2 ML jedoch nimmt das LT-Re-Signal stärker ab als das HT-Signal. Bei 10 ML ist das LT-Signal mit einer Intensität von 13 % rund 40 % stärker gedämpft als das HT-Signal mit 33 %. Offenbar ist die Morphologie der ersten 2 ML Pd/Re(0001) im Gegensatz zu dickeren Schichten relativ temperaturunabhängig.

Während die Pd-Signalintensitäten im Bereich von 10 bis 16 ML einem Sättigungswert zuzustreben scheinen, gehen die Re-Kurven nicht auf Null zurück: Die LT-Intensität verringert sich weiter auf etwa 7 % und die HT-Intensität auf etwa 30 %. Interessanterweise weisen HT- und LT-Intensitätsverhältnisse bis 6 ML einen gemeinsamen Verlauf auf.

Um das Temperaturverhalten des Systems genauer bestimmen zu können, wurden drei Pd-Filme aus qualitativ unterschiedlichen Bereichen des Spektrums aus Abb. D 6 mit Schichtdicken von

- 1,8 ML (gleicher Verlauf jeweils von HT- und LT-Signalen),
- 6,4 ML (gleicher Verlauf von Pd- und Pd/Re-HT- und LT-Signalen, Unterschiede in den Re-HT- und LT-Signalen) und
- 10 ML (gleicher Verlauf von Pd-HT- und LT-Signalen, Unterschiede in den Re- und Pd/Re-HT- und LT-Signalen)

in 50 K-Schritten bis 1000 K untersucht. Dabei trat vor allen Dingen ein gravierender Unterschied zur Untersuchung der Bedeckungsgradabhängigkeit der XP-Signalintensitäten auf, der in **Abb. D 7** zu erkennen ist: Die Pd-Signalintensitäten dicker Filme reagierten hier deutlich auf die Temperaturerhöhung, indem sie um bis zu 25 % im untersuchten Temperaturbereich von 400 bis 1000 K abnahmen. Anscheinend bewirkt ein langsames, schrittweise durchgeführtes und damit auch länger andauerndes Tempern zusätzliche Effekte im Hinblick auf die Änderung der Morphologie des adsorbierten Pd-Films stärker als eine relativ kurzzeitige (wenige Sekunden), in einem Schritt vollzogene Erwärmung der Probe.



Während es beim Adsorbatsignal des 1,8 ML-Pd-Films zu Schwankungen im Temperaturverlauf von etwa 5 % kommt, ist beim Substratsignal ein leichter Anstieg der Intensität ab 550 K um etwa 10 % zu verzeichnen. Diese Ergebnisse liegen einerseits im Bereich der Fehlerbreite der Intensitätsmessungen und würden somit den Befund aus Abb. D 6 unterstützen, daß im Bereich bis 2 ML die HT- und LT-Signale einen etwa gleichen Verlauf haben. Der leichte Anstieg des Re-Signals könnte aber auch bereits ein Hinweis auf die einsetzende Legierungsbildung sein, die sich im TDS hauptsächlich im Bereich von 0,75 bis 2 ML dokumentiert.

Beim 6,4 ML-Pd-Film kommt es bis zu einer Temperatur von etwa 700 K zu einem leicht ansteigenden (abnehmenden) Verlauf des Substrat- (Adsorbat-) Signals. Dieser Verlauf ist durch die

Ausbildung eines kleinen Maximums (bzw. evtl. sehr kleinen Minimums) bei 550 K gekennzeichnet. Der damit verbundene Anstieg (Abfall) der Intensität könnte ein Zeichen für ein Kompakterwerden des Films sein, der damit weniger Substratelektronen streuen würde.

Ab ca. 700 K kommt es zu einem starken Anstieg des Substratsignals von ca. 45 auf ca. 65 %. Damit ist ein Abfall von ca. 80 auf ca. 55 % des Adsorbatsignals verbunden, der, wie o. a., bei kurzzeitigem Erwärmen der Probe nicht beobachtet wurde.

Solche zweistufige Intensitätsänderungen werden allgemein der Legierungsbildung im Oberflächenbereich zugeschrieben. Ähnliche zweistufige Prozesse (mit mehreren Extrema und Plateaus) wurden bei vielen legierenden Systemen beobachtet und äquivalent interpretiert: Pd/Mo(110) [PBP85/1], Ni/Mo(110) [TiB90/1], Fe;Co/Mo(110) [TiB90/1], Fe;Rh/Ru(0001) [KoB99/1], Fe;Rh/W(111) [KoB99/2].

Der Verlauf des Re- (Pd-) Signals der 10 ML-Probe ist durch einen starken Anstieg von 10 auf 35 % (Abfall von 95 auf 75 %) im Bereich von 400 bis ca. 850 K gekennzeichnet. Danach findet man im Bereich bis 1000 K die Ausbildung eines Plateaus. Der Verlauf des Pd-Signals ist im Bereich des Abfalls wiederum durch mehrere lokale Extrema (500 und 700 K) charakterisiert. Die starken Änderungen der Signalintensitäten von Re und Pd werden hier den Umwandlungen in der Filmmorphologie zugeschrieben, äquivalent zu den Extrema bei 550 K beim 6,4 ML-Pd-Film. Daß der Temperatur- und Intensitätsbereich beim 10 ML-Film größer ist als beim 6,4 ML-Film, resultiert daraus, daß mehr Material bewegt werden muß bzw. kann. Dies konstatieren auch BAUER et al. für AES(T)-Spektren des Systems Pd/Mo(110) [PBP85/1].

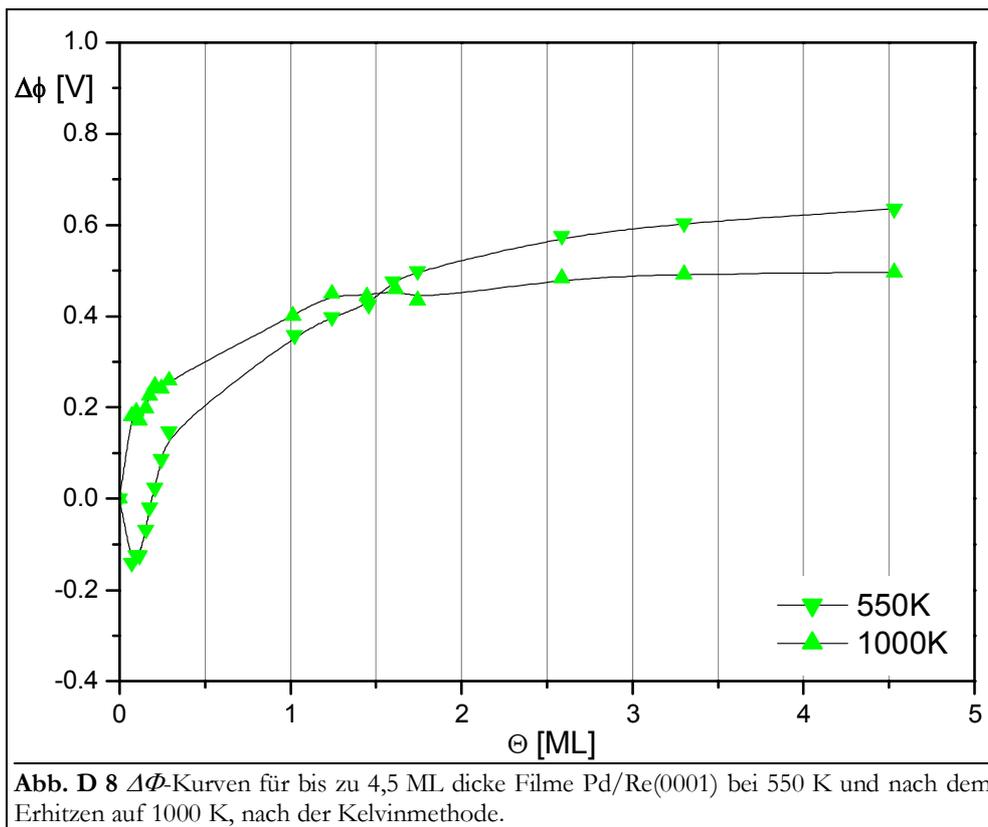
## 1.4. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Weitere Informationen über elektronische Eigenschaften und die Beschaffenheit der Pd/Re-Probe sollten aus  $\Delta\Phi$ -Messungen resultieren. Dazu wurden unterschiedlich dicke Pd-Filme untersucht (aus technischen Gründen nur bis zu einem Bedeckungsgrad von 4,5 ML). Die Meßwerte wurden einerseits direkt nach der Probenpräparation bei 550 K (LT) aufgenommen und andererseits nach dem Erhitzen der Probe auf 1000 K (HT). Die sich dabei ergebenden Verläufe für  $\Delta\Phi(\Theta)$  sind in **Abb. D 8** dargestellt.

Über den gesamten Bedeckungsgradbereich betrachtet kommt es zu einem mittleren Anstieg der Elektronenaustrittsarbeit um ca. 0,55 eV. Diese Änderung deckt sich mit dem erwarteten Wert für eine Pd(111)-Oberfläche. Bildet man nämlich die Differenz der Austrittsarbeitwerte von Pd (5,2 eV [Moe68/b], 5,55 eV [Par88/1]) und von Re (4,8 eV [Beu73/1], 4,96 eV [Wil66/1], 5,09 eV [WuF95/1], 5,39 eV [YAW00/1]), erhält man Werte von -0,2 bis +0,75 eV. (Diese große Spanne ergibt sich augenscheinlich aus der starken Streuung der Literaturwerte.)

Im Bereich bis 0,25 ML ist der Verlauf der LT- und HT-Kurven grundsätzlich verschieden. Während die HT-Kurve mit  $\Theta$  ansteigt, durchläuft die LT-Kurve nach ihrem Startwert von 0 eV ein Minimum von -0,1 eV Tiefe bei 0,1 ML. Eine solche Absenkung der Austrittsarbeit bei einem System mit insgesamt positivem  $\Delta\Phi$ -Änderungstrend erscheint ungewöhnlich. Mit einer eventuellen Glättung der Oberfläche beim Erhitzen und damit verbundener Erhöhung der Austrittsarbeit auf Grund des Smoluchowski-Effekt (s. Kap. A 2.6.2) läßt sich der  $\Delta\Phi$ -Unterschied von 0,3 eV bei 0,25 ML zumindest nicht vollständig erklären.

Eventuell könnte es bei einer bestimmten Anordnung der Adatome zu einem vermehrten Ladungstransfer kommen, der dann tatsächlich eine Verminderung von  $\Delta\Phi$  in der entsprechenden Größenordnung zur Folge haben könnte. Daß HT- und LT-Filme im Bereich bis 0,25 ML Unterschiede aufweisen, wurde ja bereits im Verlauf der Desorptionsenergie deutlich. Welcher Art diese Unterschiede sind, kann auch hier nicht geklärt werden. Beim System Pd/W(110) kommt es zur Ausbildung eines  $\Delta\Phi$ -Minimums für HT-Proben, was Legierungseffekten zugeordnet wird [PRB81/1].



Ab etwa 1 ML geht die HT-Kurve in einen Sättigungsverlauf über, der bis 2 ML noch durch geringfügige Schwankungen gekennzeichnet ist. Dieses Verhalten kann bei der LT-Kurve nicht beobachtet werden. Dort wird ein Grenzwert frühestens nach ca. 5 ML erreicht. Ein ebenfalls unterschiedlicher Verlauf der HT- und LT-Kurven wird auch beim System Ni/W(110) beobachtet und der Bildung einer Legierung erklärt [KoB84/3]. Die Schwankungen im  $\Delta\Phi$ -Verlauf zwischen 1 und 2 ML, die auch bei der LT-Kurve beobachtet werden können, korrespondieren evtl. mit den starken Änderungen von  $E_{des}$ , vgl. Abb. D 5.

## 2. Silber+Kupfer-Legierung auf Re(0001)

Wenn es um ternäre, thermodynamische Oberflächensysteme wie z. B. Ag+Cu/Re(0001) geht, sind Herstellung und Kontrolle der chemischen Systemzusammensetzung der zu untersuchenden Proben entscheidende Untersuchungsschwerpunkte.

Die Ag+Cu-Filme wurden, wie auch schon die Filme der binären Systeme, durch sukzessives Aufdampfen der Adsorbate aus Knudsenzellen hergestellt, vgl. Kap. B 3.3.2. Aufgedampft wurde bei LEED- und XPS- bzw. AES-Untersuchungen bei Raumtemperatur. Durch anschließendes Erhitzen der Probe bis 800 K, also knapp unter die Desorptionstemperatur des Silbers, konnte ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindlicher HT-Film erhalten werden, dessen Eigenschaften sich durch Temperaturveränderungen nicht mehr ändern. Da die Interdiffusionsprozesse bei diesen hohen Temperaturen abgelaufen sind, spielt es bei einem solchen Film praktisch keine Rolle, in welcher ursprünglichen Reihenfolge die Adsorbate Cu und Ag aufgetragen wurden. Dies konnte auch dadurch verifiziert werden, daß die Test-TD-Messungen getemperter Proben, bei denen erst Ag und dann Cu aufgebracht wurde, sich nicht von denen unterschieden, bei denen die Reihenfolge umgekehrt war. Bei den hier präsentierten TDS-Untersuchungen wurden durchweg solche Filme untersucht, bei denen erst Kupfer, dann Silber aufgedampft wurde.

Kontrolliert wurde die „globale“ Zusammensetzung der Filme durch sowohl Ag- als auch Cu-TDS. In TD-Voruntersuchungen an einem (2 ML Ag + 1 ML Cu)-dicken Film zeigte sich, daß bei einer Heizrate von 4,1 K/s bereits das gesamte Silber desorbiert ist, bevor überhaupt die Desorption des Kupfers einsetzt. Die beiden Desorptionsgebiete waren etwa um 25 K voneinander getrennt.

Der Bedeckungsgrad mit Silber ergab sich zwanglos aus der Auswertung (Integration) der Ag-TD-Spektren. Die Form der Cu-TD-Spektren unterschied sich erwartungsgemäß, da ja kein Ag mehr während der Cu-Desorption vorhanden war, nicht von der des Systems Cu/Re(0001) (vgl. Kap. C 1). Diese Spektren dienten lediglich zur Überprüfung des Kupfer-Bedeckungsgrades.

Es wurden stets TD-Serien von Proben mit konstanter Cu-Vorbelegung aufgenommen. Anhand der o. a. Überprüfung konnte ein sowohl systematischer als auch zufälliger Fehler von  $\theta(\text{Cu})$  von bis zu 10 % gefunden werden. Dieser sollte vor allem bei hohem Kupferanteil und damit prozentual kleinem Ag-Anteil als absolute Größe besonders stark ins Gewicht fallen.

### 2.1. TDS-Untersuchungen

#### 2.1.1. Spektrenformanalyse der Subbilagen

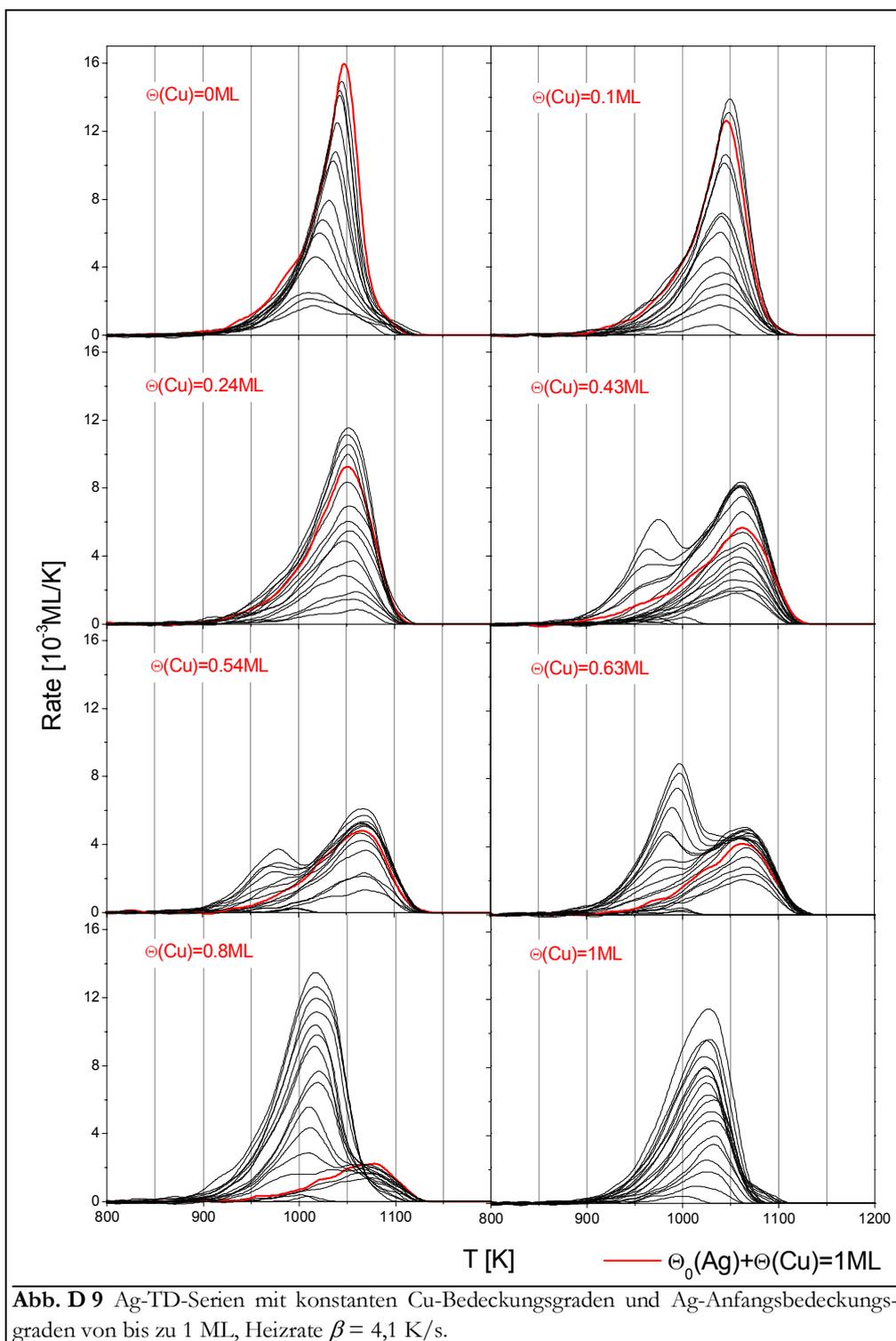
Wie mit den Untersuchungen in Kap. C 2 gezeigt werden konnte, kommt es beim TD-Experiment am System Ag/Re(0001) zur Ausbildung gemeinsamer Anstiegsflanken sowohl für die Zustände der ersten drei Lagen, als auch für den Multilagenzustand. Besonders beim Hochtemperaturzustand  $\beta_3$  kann die gemeinsame Anstiegsflanke als ein Zeichen für das Auftreten eines Phasenüberganges, der eine 0. Desorptionsordnung hervorruft, gewertet werden.

Dieser Phasenübergang vollzieht sich zwischen Teilchen, die sich innerhalb von Inseln auf der Oberfläche befinden und dazwischen frei beweglichen Teilchen, die auch schließlich desorbieren. Die Oberflächenkonzentration dieser Atome wird durch das schnelle Gleichgewicht mit den Inselteilchen konstant gehalten.

Wird nun die Homogenität oder sogar die Existenz der Inseln durch die Vermischung mit einem zweiten Adsorbat, hier Cu, verhindert, so sollte auch das Phasengleichgewicht beeinflusst werden, was im Extremfall dazu führen kann, daß es sich nur noch bedingt bzw. gar nicht mehr einstellt. Ein Indiz dafür wäre das Fehlen der gemeinsamen Anstiegsflanke in den TD-Spektren.

Um dies zu prüfen, wurden Serien von Ag-TD-Spektren von Ag+Cu/Re(0001)-Proben aufgenommen, die sich durch eine unterschiedliche Vorbelegung mit Cu im Bereich von 0 bis 1 ML unterschieden. Innerhalb der Serien änderten sich die Ag-Anfangsbedeckungsgrade von 0 bis 1 ML. Die untersuchten Filme zeichneten sich also durch Gesamtbedeckungsgrade von  $\Theta_{ges} \leq 2$  ML aus und werden als **Subbilagen** bezeichnet.

Wie in **Abb. D 9** klar zu erkennen ist, werden die gemeinsamen Anstiegsflanken bereits ab einem Cu-Bedeckungsgrad von 0,1 ML unterdrückt. Statt dessen liegen die Ag-Desorptionsmaxima, spätestens ab 0,4 ML Cu bei  $T = 1075$  K, übereinander. Das legt die Vermutung nahe, daß es zumindest in der ersten Adsorbatlage zu einer Durchmischung von Cu und Ag kommt.

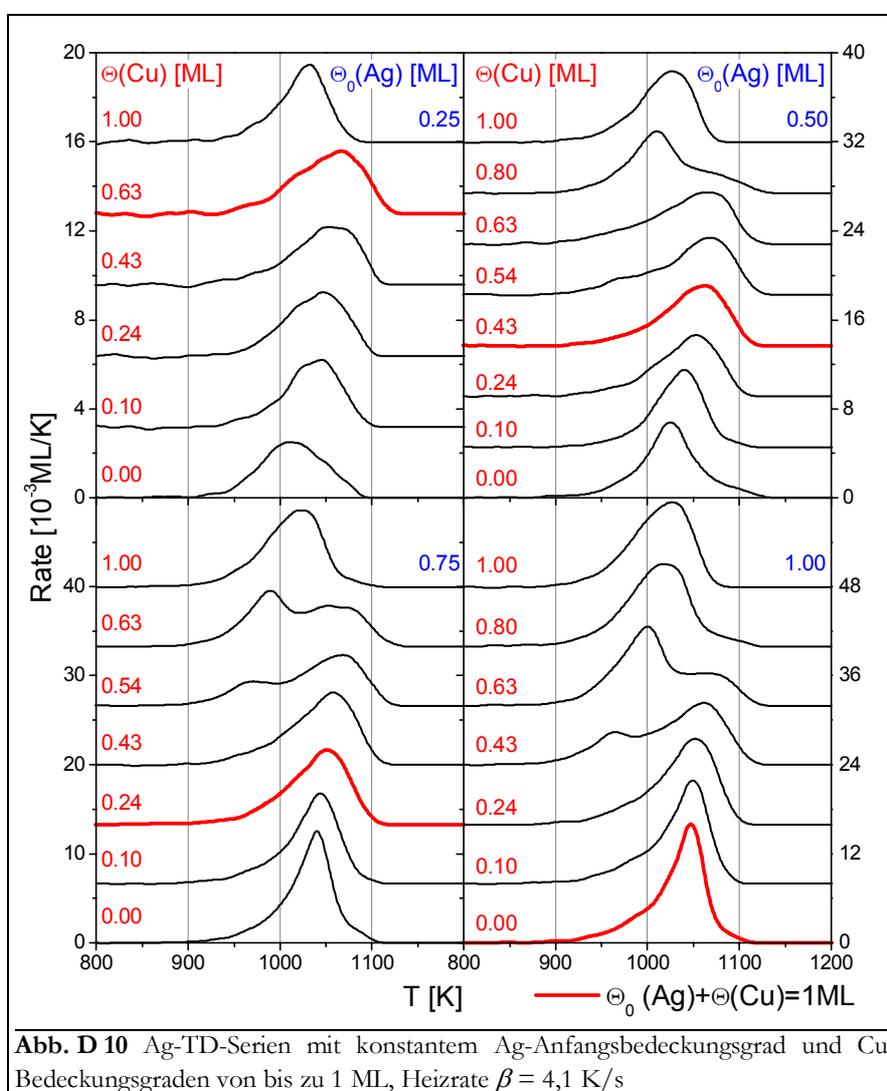


Zum gleichen Ergebnis kommen auch WANDEL et al. bei der Untersuchung des Systems Ag+Cu/Ru(0001) [SCP94/2, SCK93/1]. Sie berichten, daß sich ab  $\Theta(\text{Cu}) = 0,54 \text{ ML}$  die Spektrenform mit  $T_{max} = 1040 \text{ K}$  nicht mehr ändert.

Würden sich Cu- und Ag-Inseln ausbilden, so sollte die gemeinsame Anstiegsflanke, unabhängig von der Cu-Vorbelegung, erhalten bleiben, solange  $\Theta(\text{Ag}) > 0,1 \text{ ML}$  ist. (Dies ist die Grenzbedeckung, unterhalb derer Ag auf Re(0001) als Einkomponenten-2D-Gasphase vorliegt. In diesem Bereich erhält man TD-Spektren von erster Ordnung, vgl. Kap. C 2.1.1 und Kap. C 5.2.)

Wenn der Gesamtbedeckungsgrad, der als  $\Theta_{ges} = \Theta(\text{Cu}) + \Theta_0(\text{Ag})$  definiert sein soll, das Äquivalent von 1 ML übersteigt, kommt es zur Ausbildung eines zweiten Zustandes, der sich zuungunsten des ersten Zustandes um so stärker vergrößert, je größer die Cu-Vorbelegung ist.

Dies wird besonders in **Abb. D 10** deutlich, zu deren Erzeugung aus geeigneten TD-Spektren von Abb. D 9 eine Schar von Spektrenserien gebildet wurde, deren Hauptparameter jetzt der Bedeckungsgrad mit Silber (0,25; 0,5; 0,75 und 1,0 ML) ist. Die Cu-Vorbelegung wird damit hier zum Parameter der Einzelspektren.



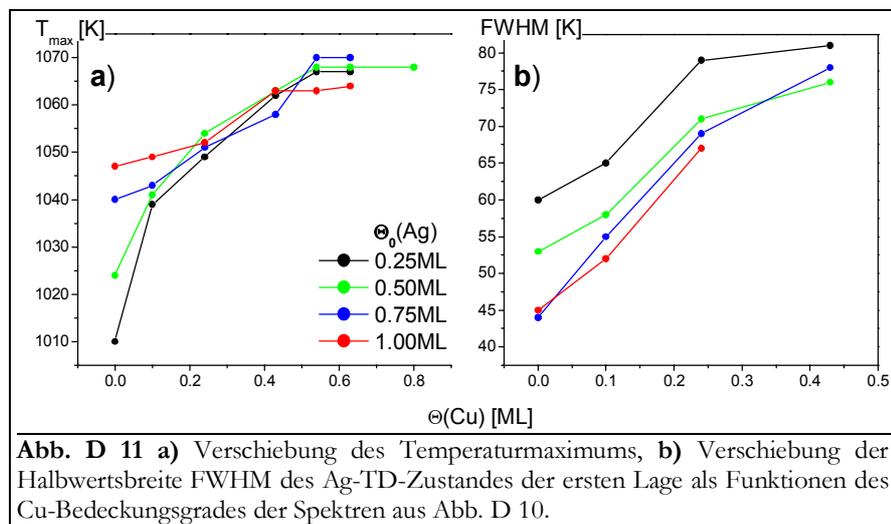
**Abb. D 10** Ag-TD-Serien mit konstantem Ag-Anfangsbedeckungsgrad und Cu-Bedeckungsgraden von bis zu 1 ML, Heizrate  $\beta = 4,1 \text{ K/s}$

In allen Serien ist mit  $\Theta(\text{Cu}) = 0 \text{ ML}$  der bekannte Monolagenzustand des Ag zu erkennen. Mit zunehmenden Cu-Bedeckungsgrad kommt es zur Verkleinerung dieses und zur Ausbildung bzw. Vergrößerung des o. a. zweiten Ag-Zustands, der mit  $\Theta(\text{Cu}) = 1 \text{ ML}$  schließlich das Spektrum dominiert.

Offenbar ist es so, daß zunächst die vom Cu „freigelassenen“ Oberflächenplätze besetzt werden. Danach wird weiteres Silber in die zweite Lage eingebaut, ohne daß das Kupfer dabei aus der ersten Lage verdrängt wird. Gleiches berichten auch WANDELT et al. vom System Au+Cu/Ru(0001) [KPS91/1]. Dieses Verhalten widerspricht nicht der Vermutung, daß Kupfer und Silber in der ersten Adsorbatlage eine statistische Mischung ausbilden. Allerdings folgt aus der stärkeren Bindung des Kupfers an die Re-Oberfläche, daß soviel Kupfer wie möglich (alles bei  $\Theta(\text{Cu}) \leq 1 \text{ ML}$ ) direkt an die Re(0001)-Oberfläche gebunden ist.

Wie aus Abb. D 10 hervorgeht, verschiebt sich das Temperaturmaximum der Ag-TD-Spektren mit zunehmendem Cu-Bedeckungsgrad zu höheren Temperaturen. Dieser Effekt ist in **Abb. D 11 a** dargestellt und kann als ein Anzeichen für eine attraktive Cu-Ag-Wechselwirkung interpretiert werden [SCK93/1], die u. U. stärker als die Ag-Ag-Wechselwirkung ist, wie an Modellrechnungen gezeigt werden konnte [SRH94/1]. Für  $\Theta(\text{Cu}) = 0 \text{ ML}$  (die 4 jeweils untersten Spektren in Abb. D 10) kann man die starke Verschiebung des Temperaturmaximums mit  $\Theta(\text{Ag})$  infolge der nullten Desorptionsordnung erkennen. Ab  $\Theta(\text{Cu}) \approx 0,3 \text{ ML}$  fallen alle Graphen zusammen. Dies unterstreicht die Änderung der Desorptionsordnung auf  $n = 1$ , wenn die Ag-Atome nicht mehr aus zusammenhängenden Ag-Inseln heraus desorbieren.

Mit ansteigendem Cu-Bedeckungsgrad erhöht sich bei der Mischung von Kupfer und Silber die Bindungsenergie des Silbers. Dieser Effekt erreicht sein Maximum, wenn jedes Silberatom ausschließlich von Kupferatomen umgeben ist, also bei einem Mischungsverhältnis von Ag:Cu = 1:2 bzw. spätestens (für  $\Theta(\text{Ag}) > 0,33 \text{ ML}$ ) bei  $\Theta(\text{Cu}) = 0,67 \text{ ML}$  (vgl. auch Abb. D 34). Das bestätigt sich in **Abb. D 11 a**. Ab etwa  $\Theta(\text{Cu}) = 0,6 \text{ ML}$  bleibt die Maximumstemperatur konstant bei 1065 K.



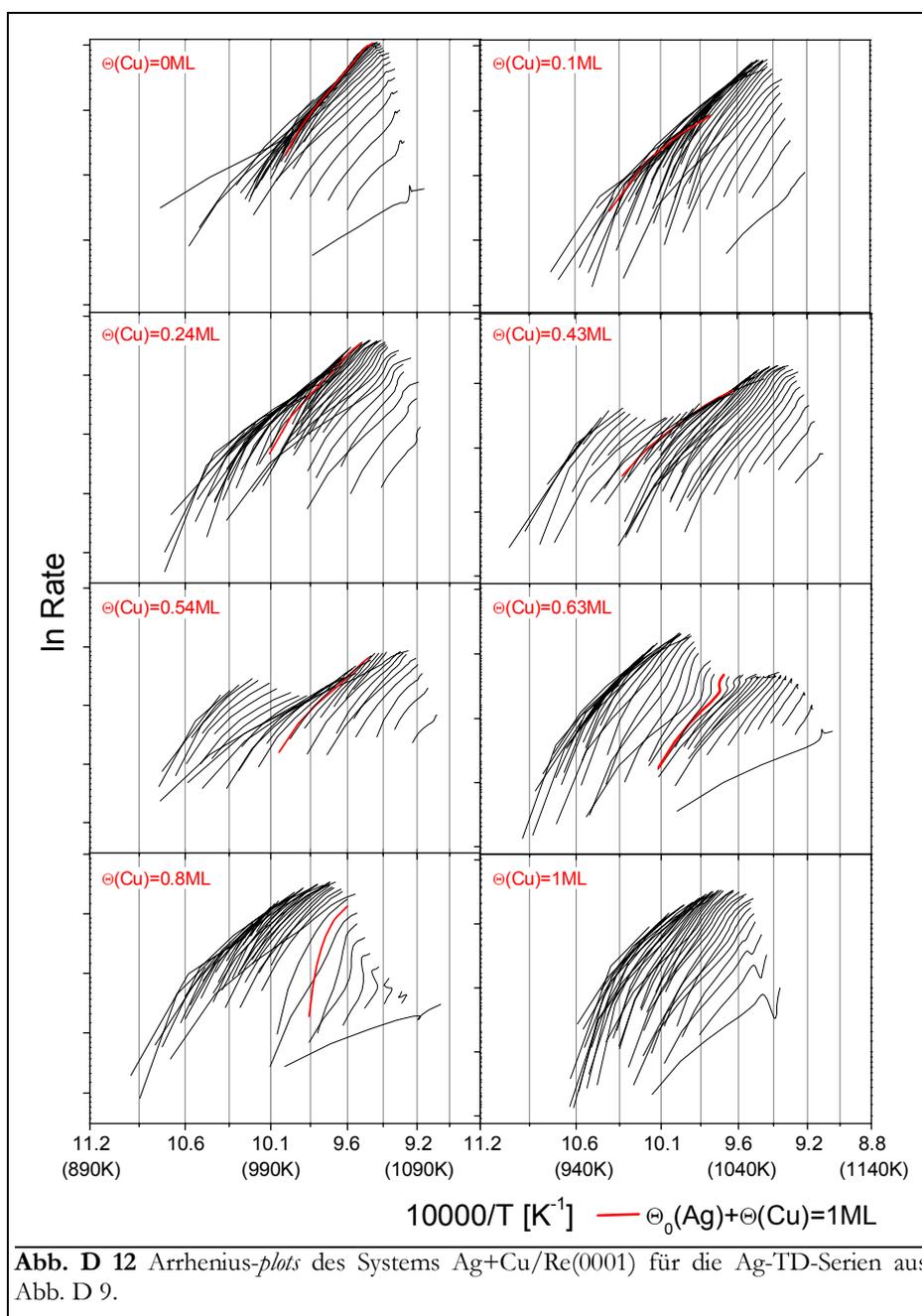
Die Halbwertsbreite (*full width at half maximum* - FWHM) der Ag-TD-Spektren des Zustandes der ersten Lage ist ebenfalls in **Abb. D 11 b** dargestellt. Man findet eine Peakverbreiterung von 20 bis 40 K im Bereich bis 0,5 ML Cu, die wiederum auf die ansteigenden attraktiven lateralen Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann [SRH94/1]. Diese können aus der Veränderung der Zahl und Art der nächsten Nachbarn resultieren und mit einer damit verbundenen kontinuierlichen Legierungsbildung korreliert werden [KPS91/1]. Gleichzeitig kann eine „kontinuierliche Superposition multipler Desorptionszustände“ ins Spiel kommen [MDN88/1], nämlich dann, wenn eine Verteilung verschiedener Koordinationszahlen für die Ag-Atome vorhanden ist. Dies sollte sich in der integralen Energieauswertung bemerkbar machen, s. u.

Die Silberatome sind in der zweiten Lage schwächer gebunden als in der ersten. Interessant ist nun, daß sich das Temperaturmaximum des Zustandes der zweiten Lage mit zunehmendem

Cu-Bedeckungsgrad zu höheren Temperaturen verschiebt, und zwar von 970 auf 1030 K. Dafür ist zunächst die erhöhte Koordination der Silberatome in der zweiten Adlage verantwortlich zu machen, die aus der vermehrten Menge an Ag-Atomen, die bei dem o. a. Verdrängungsprozeß durch das Cu in die zweite Adlage heraufgestoßen werden, resultiert. Zusätzlich wird aber auch (zumindest) die (Paar-) Wechselwirkung zur ersten Lage, die zunehmend aus Kupfer besteht, von Ag-Ag nach Ag-Cu geändert.

Aus den TD-Serien aus Abb. D 9 wurden entsprechend Kap. A 4.4 Desorptionsisothermen berechnet. Die Isothermen mit  $\Theta(\text{Cu}) > 0 \text{ ML}$  besitzen im Gegensatz zu denen des Systems Ag/Re(0001) eine konstante positive Steigung. Diese wird nur jeweils bei  $\Theta_{\text{ges}} = 1 \text{ ML}$  durch einen Bereich unterbrochen, der dem Lagenübergang zuzuordnen ist. Für die einzelnen Lagenzustände ergibt sich aus den *order plots* der doppellogarithmischen Darstellung der Isothermen nach Gl. (A77) eine Desorptionsordnung von  $n = 1$ .

### 2.1.2. Energetik der Ag+Cu-Subbilagen



Zur Ermittlung der verschiedenen Wechselwirkungsenergien des Systems wurden die TD-Spektren einer integralen Energieauswertung nach BAUER/SCHLATTERBECK unterzogen, wie es in Kap. A 4.4 beschrieben und auch in Teil C bei den binären Münzmetallsystemen bereits getan wurde. Zunächst wurden aus den TD-Serien, äquivalent zur Berechnung der Isothermen, die Desorptionsisothermen bestimmt. Diese sind in **Abb. D 12** als Arrhenius-*plots*, d. h. in der Form der logarithmierten Rate über der reziproken Temperatur dargestellt. Für den Fall, daß diese Graphen linear sind, ist deren Steigung der Desorptionsenergie proportional, andernfalls erhält man einen gemittelten Wert der Desorptionsenergie, der einer besonderen Beachtung bedarf.

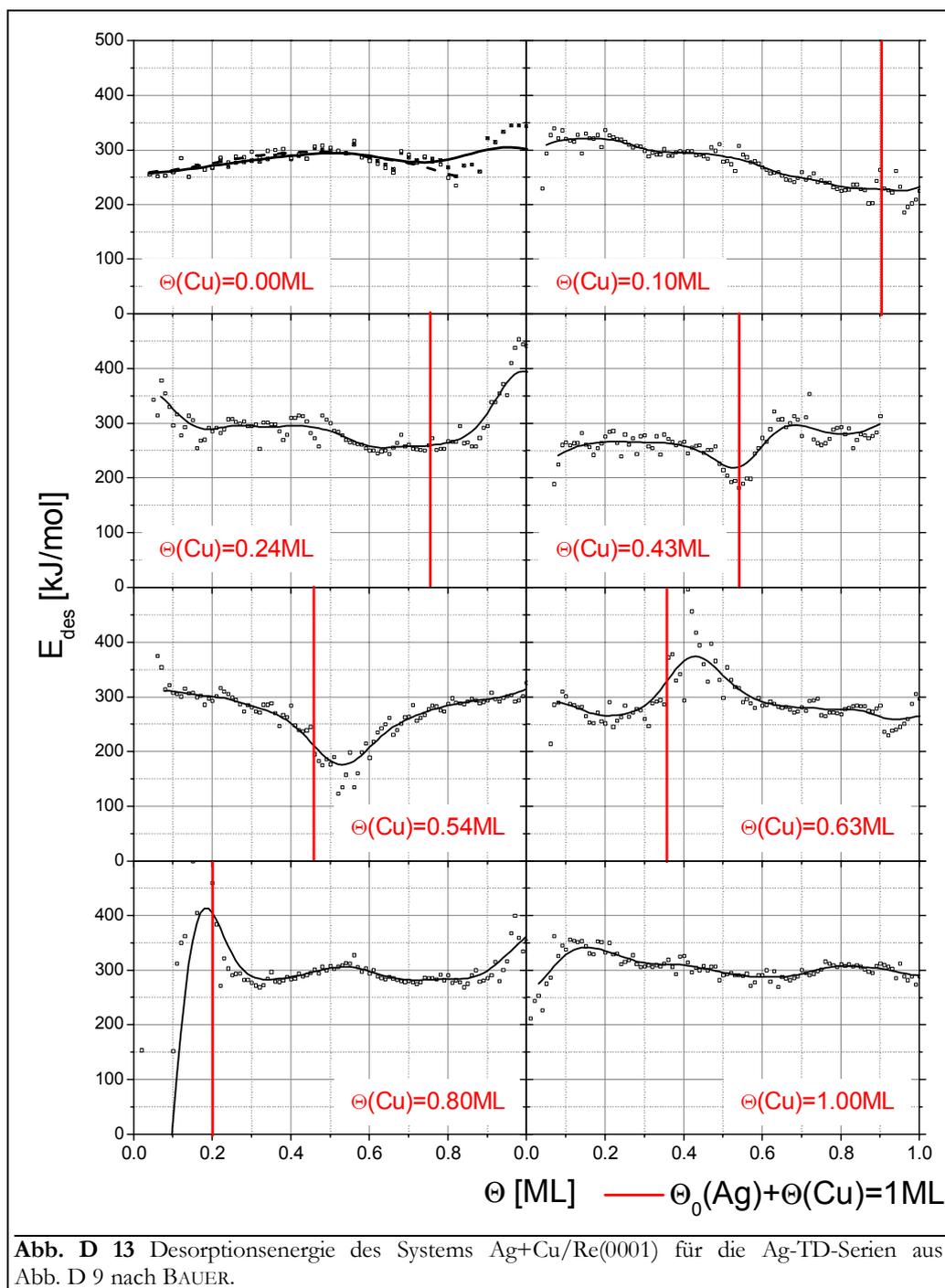
Die entsprechenden Serien der Arrhenius-*plots* mit Cu-Bedeckungsgraden bis 0,54 ML zeigen bis zu einem Gesamtbedeckungsgrad von 1 ML (roter Graph) einen fast linearen Verlauf. Die Krümmung ist bei den Arrhenius-*plots* aller Serien oberhalb dieses Wertes ( $\Theta_{\text{ges}} = 1 \text{ ML}$ ) ausgebildet und deutet auf das Vorhandensein von mehreren Desorptionszuständen hin. Bei der Serie mit  $\Theta(\text{Cu}) = 0,63 \text{ ML}$  kommt es im Bereich von ca. 0,3 bis ca. 0,5 ML Ag zu starken Abweichungen von der Linearität, wie sie auch bei den binären Systemen beim Lagenübergang beobachtet wurden. Noch stärkere Abweichungen von der Linearität sind im Gesamt-Submonolagenbereich der Serie mit 0,8 ML Cu zu beobachten.

Fazit aus der Begutachtung der Arrhenius-*plots* ist, daß die sich daraus ermittelten Energiespektren nicht in allen Bereichen tatsächlich durch konkrete Desorptionsenergiewerten gekennzeichnet sind, wie es von sehr einfachen Systemen bekannt ist. Konkrete  $E_{\text{des}}$ -Werte erhält man nur in den Bereichen möglich, die sich durch die o. a. Linearität auszeichnen. Insbesondere die Werte oberhalb des Gesamtbedeckungsgrades von 1 ML und die Spektren mit 0,63 und 0,8 ML bedürfen besonderen Überlegungen. Die in diesen Bereichen erhaltenen Energiewerte können nur als temperaturgemittelte Werte betrachtet werden, da auch die  $\ln(R) = f(1/T)$ -Verläufe der Arrhenius-*plots* linear angepaßt wurden. Weiterhin können hier Meßfehler besonders stark bemerkbar machen, die sich aus dem relativ geringen Ag-Anteil in der Mischung ergeben. Letztlich wird es im Temperaturbereich der Desorption sicher zu Interlagen-Wechselwirkungen, Mischungsvorgängen und evtl. weiteren kinetischen Prozessen kommen, die nicht vollständig durch die verwendete Auswertungsmethode reproduziert werden.

Wie in **Abb. D 13** zu erkennen ist, nimmt bei Cu-Bedeckungsgraden von bis zu 0,63 ML die Desorptionsenergie des Silbers mit der Silberbedeckung solange ab (50 bis 100 kJ/mol), bis ein Gesamtbedeckungsgrad von 1ML (rote Linie) erreicht ist.

Dieser Effekt kann damit erklärt werden, daß die ständig steigende Zahl von Silberatomen nur eine konstante Zahl von Cu-Atomen als Adsorptionspartner zur Verfügung hat. Die Chance, daß ein Ag-Atom einen Cu-Adsorptionspartner findet, wird also mit zunehmender Bedeckung kleiner. Eine stärkere Wechselwirkungsenergie zwischen Cu und Ag als zwischen Ag und Ag vorausgesetzt, sollte dies zu einer Abnahme der Desorptionsenergie führen. Offensichtlich ist dieser Effekt stärker als die zunehmende Koordination der Silberatome, die eigentlich einen Anstieg der Desorptionsenergie zur Folge hat, wie im Bereich kleiner Ag-Bedeckungsgrade der Serie mit  $\Theta(\text{Cu}) = 0 \text{ ML}$ . Wie in Kap. 4.4.1.3 dargestellt, ist die o. a. Abnahme der Desorptionsenergie aber auch ein Zeichen für eine hohe Mischungsenergie und damit für die Ausbildung einer Legierung.

Auf der hexagonalen (0001)-Fläche kann mit  $\Theta(\text{Cu}) \geq 0,67 \text{ ML}$  und bei optimaler Durchmischung jedes Ag-Atom einen Adsorptionsplatz finden, der von Cu-Atomen vollständig umgeben wird. Es sollte sich dabei ein konstanter Verlauf der Desorptionsenergie ergeben, da sich in diesem Fall die lokale Umgebung jedes Ag-Atoms (6 Cu-Nachbaratome) mit zunehmenden Ag-Bedeckungsgrad nicht ändert. Daß ein solcher Verlauf nicht beobachtet werden kann, muß mit dem hier besonders stark ins Gewicht fallendem Fehler des Cu-Bedeckungsgrades (s. o.) in Verbindung gebracht werden. Dieser dokumentiert sich auch den Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Arrhenius-*plots*.



Der Anstieg der Desorptionsenergie für Gesamtbedeckungsgrade im Bereich  $1 ML \leq \theta_{ges} \leq 1,2 ML$  (der besonders in den Spektren mit 0,24 bis 0,54 ML Cu sichtbar wird) könnte aus der zunehmenden Koordination der Ag-Atome mit bereits vorhandenen Ag-Atomen resultieren, ähnlich dem Fall mit 0 ML Cu. Der darauf folgende Abfall erfolgt auf Grund dessen, daß in der zweiten Monolage sicherlich erst die Cu-, dann die Cu-Ag-Mischadsorptionsplätze (gebildet durch die Adatome der ersten Lage) belegt werden, auf denen die Ag-Atome schwächer gebunden sind. (Reine Ag-Adsorptionsplätze sollte es bei optimaler Durchmischung nicht geben.)

Die Desorptionsenergiewerte liegen im Bereich von etwa 200 bis 350 kJ/mol. Eine quantitative Deutung dieser Beträge kann auf Grund der Kompliziertheit des Systems in Verbindung mit der Art der Auswertungsmethode nicht durchgeführt werden. WANDEL et al. haben jedoch für das System Ag+Cu/Ru(0001) mittels MC-Rechnungen Werte für die verschiedenen systembestimmenden physikalischen Größen angegeben, die in der folgenden Tabelle aufgelistet sind:

[kJ/mol]	$V_{z,o}(\text{Ag})$	$V_{z,o}(\text{Cu})$	$E_{lat}(\text{AgAg})$	$E_{lat}(\text{CuCu})$	$E_{lat}(\text{AgCu})$
[SCP94/1] [SRH94/1]	258	293	6,5	7,6	6,5
[SCK93/1]	295	360	8,5	10	10

Die Werte wurden unter Verwendung der Gittergasnäherung mit BWA-ähnlichen Ansätzen gefunden. D. h., daß die  $E_{lat}$ -Werte durchaus auf das hier betrachtete System übertragen werden können.

Als Adsorptionsenergiewerte für Ag-Atome auf einer Cu(111)-Oberfläche konnten von MOTTET et al. 253 kJ/mol (ps-Struktur), 283 kJ/mol (uniaxiale Relaxation) und 297 kJ/mol (dl- oder moiré-Struktur) errechnet werden [MTL92/1].

### 2.1.3. Multilagen

Bei der Adsorption größerer Mengen (Multilagen) von Ag und/oder Cu werden die Verhältnisse des Filmaufbaus zusehends komplizierter, da eine Vielzahl von Anordnungen sowohl im Hinblick auf die lokale Koordination (Durchmischung) der Adatome als auch auf die Filmmorphologie denkbar ist. Es wird infolgedessen mit zunehmender Filmdicke immer schwieriger, die gemessenen TD-Zustände bestimmten Bindungsplätzen oder zumindest Kategorien von derartigen Plätzen zuzuordnen, da eine Vielzahl von Zuständen auftritt, die energetisch sehr nahe beieinander liegen.

Dies wird in **Abb. D 14** deutlich. Die dort dargestellten TD-Spektren und dazugehörigen *layer plots* ergaben sich aus TD-Experimenten, die entweder mit

- größeren Mengen Ag und 1 ML Cu,
- größeren Mengen Cu und 1 ML Ag oder
- größeren Mengen Ag und Cu in etwa gleichen Anteilen

erhalten wurden. Auffällig ist zunächst, daß tatsächlich mehrere unterschiedliche TD-Zustände zu erkennen sind. Dies soll auch eine der Kernaussagen der Betrachtung der Spektren sein.

Für eine Deutung dieser einzelnen Zustände erscheint zunächst die Überlegung sinnvoll, welche Filmmorphologien und -zusammensetzungen für die Ausbildung unterschiedlicher TD-Zustände in Frage kommen. Zu diesen Überlegungen gehört natürlich auch, daß bestimmte Anordnungen auf Grund der bisherigen Erkenntnisse ausgeschlossen werden. Tatsächlich können allen beobachteten TD-Zuständen Bindungsplatz-Kategorien zugeordnet werden. (Dies kann natürlich keine stringente Beweisführung sein, da z. B. wegen der geringen Anzahl von Spektren pro Zustand keine spezifischen Desorptionskinetiken berücksichtigt werden können.)

Die Kenntnisse, die bereits in den vorangehenden Abschnitten erlangt sollen hier ohne nochmaligen Beweis vorausgesetzt werden:

**Ag und Cu mischen im Zweidimensionalen.** Dies konnte im Kap. 2.1.1 zumindest für Gesamtbedeckungsgrade bis zu 2 ML in bester Übereinstimmung mit den dort angeführten Literaturzitaten gezeigt werden. Damit kann es den  $\beta_3$ -Zustand vom „reinen“ System Ag/Re(0001) nur in völliger Abwesenheit von Cu geben. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, daß es innerhalb der jeweils obersten Lage der verschiedenen Filme zur Durchmischung von Ag- und Cu-Atomen kommt.

**Mit  $\Theta(\text{Cu}) > 1 \text{ ML}$  befindet sich Cu immer zwischen Ag und Re.** Auch dieser Umstand wurde bereits experimentell nachgewiesen, vgl. Kap. 2.1.1. Wegen der gegenüber Ag stärkeren Bindungsenergie des Cu zur Re-Oberfläche ordnen sich alle Cu-Atome so nah wie möglich an die

Substratoberfläche an und verdrängen so vorhandene Ag-Atome aus ihrem Kontakt mit dem Re in höhere Lagen.

**Ag und Cu mischen fast nicht im Dreidimensionalen.** Für genügend dicke Filme wird das Verhalten angenommen, daß sich aus dem binären, eutektischen Zustandsdiagramm Cu+Ag (mit einer sehr großen Mischungslücke) ergibt, vgl. Abb. A 1. Allerdings ist, wie in Kap. 4 gezeigt wird, die kritische Temperatur bzw. die Temperatur des Eutektikums des Zustandsdiagramms im Oberflächenbereich reduziert, was gerade bei den erhöhten Desorptionstemperaturen zu einer verstärkten Durchmischung von Ag und Cu führen kann.

**Ag-Atome sind um so fester gebunden, je näher sie der Re-Oberfläche sind.** Gleichzeitig bestimmt die zeitliche Abfolge der Desorption (z. B. desorbieren Teilchen der zweiten Lage vor solchen der ersten) die Lage der TD-Zustände auf der Temperaturskala. Dies wurde in Kap. C 2.1 demonstriert. Zustände der ersten Lage werden also bei höchsten, Zustände der Multilage bei niedrigsten Temperaturen erwartet. Diese grobe Einteilung der Abfolge der Zustände wird durch einen Abfall der Temperatur des Desorptionsmaximums mit der Reihe  $(Ag+Cu)/Cu > Ag/Cu > Ag/(Ag+Cu)$  überlagert. Hierbei spielt eine Rolle, daß die Bindung der Ag-Atome zu Cu-Nachbaratomen stärker ist als zu weiteren benachbarten Ag-Atomen, wie in Kap. 2.1.2 ausgeführt wurde. Dieser Effekt wirkt sich sowohl innerhalb einer Adlage, als auch zur darunter liegenden Lage aus.

Mit diesen vier Voraussetzungen kann man zwischen drei prinzipiellen Arten von Zuständen unterscheiden:

- Ag-Atome können aus einer gemischten Ag+Cu-Lage (oder entsprechenden Inseln) desorbieren. Diese „Legierungspeaks“ sollen grundsätzlich mit  $\gamma$  bezeichnet werden. Die zugehörigen Ag-Adatome haben als nächste Nachbarn immer Kupferatome, mit denen sie eine 2D-Legierung eingehen. Diese Legierungsschicht kann sich direkt auf der Re-Oberfläche befinden oder durch eine oder mehrere Lagen Cu von ihr getrennt sein.
- Ag-Atome können auch aus einer „reinen“ Ag-Lage (oder entsprechenden Inseln) desorbieren, die nicht unmittelbar mit dem Re-Substrat Kontakt haben, sondern durch eine oder mehrere Lagen Cu bzw. eine Mischlage Ag+Cu vom Re-Substrat getrennt sind. Die entsprechenden Zustände werden  $\delta$  genannt.
- Die dritte Art von TD-Zuständen entspricht im wesentlichen denen des Systems Ag/Re(0001), vgl. Kap. C 2.1: Die Bezeichnung  $\alpha^*$  wird hier für einen TD-Zustand eingeführt, der sich vom  $\alpha$ -Zustand des Systems Ag/Re(0001) ableitet und dort dem Multilagen-Ag-Zustand zugeordnet ist.  $\alpha^*$  ist hier aber über eine (oder mehrere) Lage(n) Cu an das Re gekoppelt.  $\beta_3$  ist der ebenfalls vom System Ag/Re(0001) her bekannte Ag-Zustand der ersten Adlage. Dieser Zustand tritt allerdings natürlich nur in den Vergleichsserien eines reinen Silberfilms auf, in denen  $\theta(Cu) = 0$  ist.

Dieser Einteilung folgend, können nun konkrete Desorptionszustände zugeordnet werden. Betrachten wir zunächst den **Fall der ersten Adlage**:  $\delta$ -Zustände und der  $\alpha^*$ -Zustand fallen per Definition aus, weil es keine „unterliegende“ Cu-Lage gibt. Mögliche Zustände wären also der  $\beta_3$ -Zustand, wenn sich kein Cu neben Ag auf der Oberfläche befindet oder ein  $\gamma$ -Zustand, hier konkret  $\gamma_3$ , wenn sich Ag und Cu auf der Re-Oberfläche in Kontakt stehen und als eine Mischung gelten. Beide Zustände sind bereits in Abb. D 9 als HT-Zustand dargestellt, wobei  $\beta_3$  mit einsetzenden Cu-Bedeckung in  $\gamma_3$  übergeht.

**Im Bereich der Subbilagen** kommen zu den vorgenannten Zuständen drei weitere mögliche Anordnungen dazu, aus denen Ag-Atome desorbieren können: Einerseits kann sich eine Legierungsschicht auf einer geschlossenen Cu-Lage ausbilden, wenn mehr als 1 ML Cu und entsprechend weniger als 1 ML Ag vorhanden sind. Der zugehörige Zustand wird mit  $\gamma_2$  bezeichnet und

stellt wegen der großen Anzahl von Cu-Bindungspartnern offenbar den stabilsten Zustand der zweiten Lage dar. Mit  $\Theta(\text{Cu}) < 1 \text{ ML}$  bzw.  $\Theta(\text{Cu}) = 1 \text{ ML}$  sind zwei  $\delta$ -Zustände denkbar,  $\delta_2$  bzw.  $\delta_3$ . Der  $\delta_2$ -Zustand ist als der LT-Zustand in Abb. D 9 sichtbar. Eventuell fallen  $\delta_2$  und  $\delta_3$  sogar zusammen. Speziell der Übergang zwischen den beiden Zuständen kann durchaus auch fließend sein (da sicherlich zwischen einer fast nur bzw. 100 % aus Cu bestehenden ersten Lage, auf der sich das desorbierende Ag-Atom befindet, kein großer Unterschied besteht).

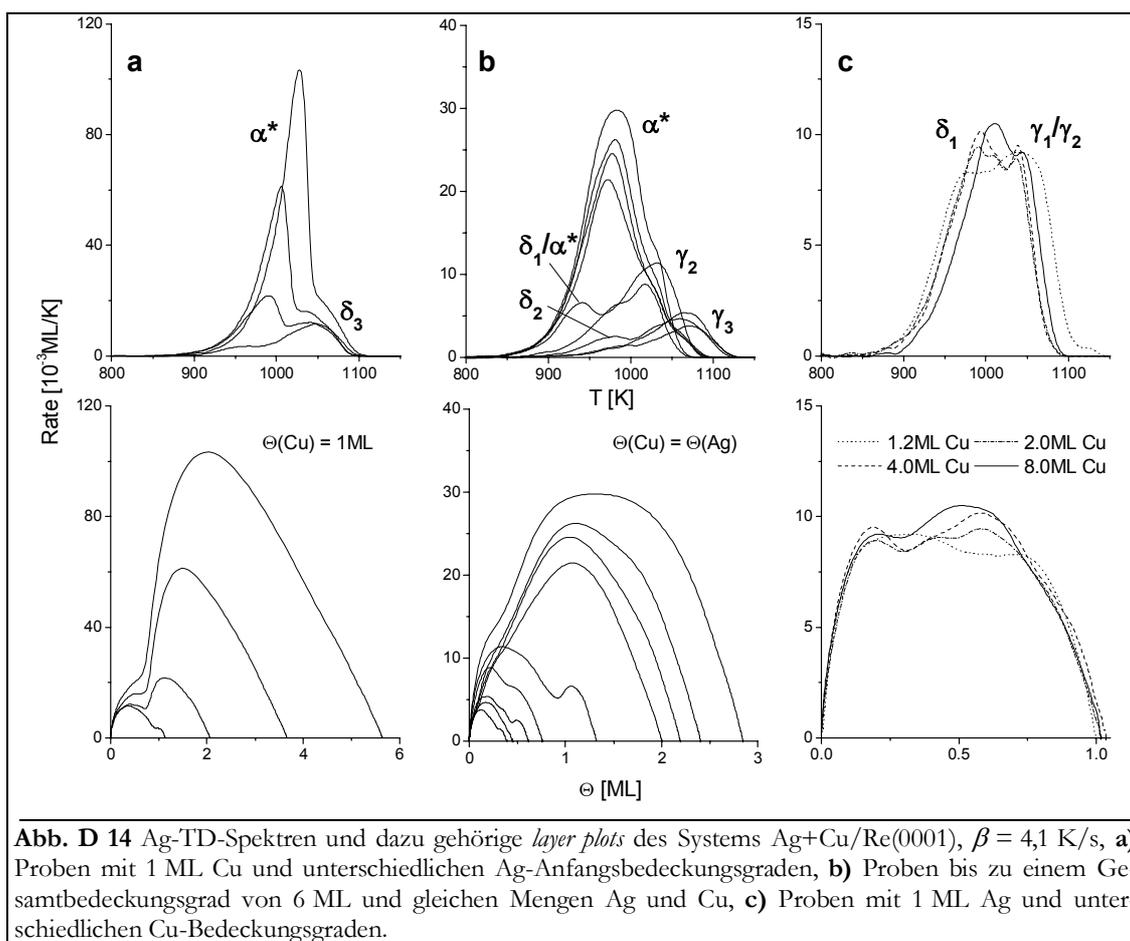
**Im Bereich der Multilagen** kommen nochmals drei neue Anordnungen dazu. Zunächst wäre der  $\gamma_1$ -Zustand zu nennen, welcher der Desorption von Ag-Atomen ( $< 1 \text{ ML}$ ) aus einer Ag+Cu-Legierungslage zuzuordnen ist, die sich wiederum auf einer dicken Cu-Schicht befindet. Ist soviel Ag vorhanden, daß sich auf einer solchen Legierungsschicht weitere Ag-Atome anordnen bzw. von dort desorbieren, resultiert daraus der  $\delta_1$ -Zustand. Befindet sich letztlich sehr viel Ag auf einer Cu-Schicht, ist bei der Desorption der  $\alpha^*$ -Zustand sichtbar.

In der folgenden Tabelle sind noch einmal die diversen Desorptionszustände mit den zugehörigen Filmzusammensetzungen und dem Bedeckungsgrad der Komponenten angegeben. M steht dabei für Multilagen und ist eine natürliche Zahl größer als 2.

Name des Zustands	Lage	Aufbau des Films, aus dem Ag desorbiert	$\Theta(\text{Cu})$ [ML]	$\Theta(\text{Ag})$ [ML] in Abhängigkeit von $\Theta(\text{Cu})$
$\gamma_3$	1	Ag+Cu/Re	$0 < \Theta(\text{Cu}) < 1$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 1 - \Theta(\text{Cu})$
$\beta_3$	1	Ag/Re	$\Theta(\text{Cu}) = 0$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 1$
$\gamma_2$	2	Ag+Cu/Cu/Re	$1 < \Theta(\text{Cu}) < 2$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 2 - \Theta(\text{Cu})$
$\delta_3$	2	Ag/Cu/Re	$\Theta(\text{Cu}) = 1$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 1$
$\delta_2$	2	Ag/Ag+Cu/Re	$0 < \Theta(\text{Cu}) < 1$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 2 - \Theta(\text{Cu})$
$\gamma_1$	M	Ag+Cu/M Cu/Re	$2 < \Theta(\text{Cu}) < M$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < M - \Theta(\text{Cu})$
$\delta_1$	M	Ag/Ag+Cu/M Cu/Re	$2 < \Theta(\text{Cu}) < M$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < M - \Theta(\text{Cu}) + 1$
$\alpha^*$	M	M Ag/(M) Cu/Re	$\Theta(\text{Cu}) = 1$	$1 < \Theta(\text{Ag}) < M$

In **Abb. D 14 a** sind Ag-TD-Spektren für Filme dargestellt, die sich bei der Adsorption unterschiedlicher Mengen Ag und 1 ML Cu ergaben. Der Hauptzustand des Spektrums ist klar der  $\alpha^*$ -Zustand. Er ähnelt dem  $\alpha$ -Zustand des Systems Ag/Re(0001), unterscheidet sich allerdings von diesem dadurch, daß sich die LT-Flanke mit zunehmendem Anfangsbedeckungsgrad zu höheren Temperaturen verschiebt. Dies könnte ein Zeichen für die vermehrte Wechselwirkung mit dem Kupfer sein, das besonders bei großen Ag-Bedeckungsgraden und den erhöhten Desorptionstemperaturen auch zumindest teilweise im gesamten Volumen des adsorbierten Films gelöst sein kann.

Der zweite Zustand (auf der HT-Seite des Spektrums) sättigt bei 1 ML Ag und hat ein Peakmaximum bei ca. 1050 K. Er muß Ag-Atomen zugeordnet werden, die sich als geschlossene Lage auf einer ebenfalls geschlossenen Lage Cu befinden, und entspricht daher dem oben eingeführten  $\delta_3$ -Zustand. Da auf Grund des Fehlers von 10 % im Cu-Monolagenbedeckungsgrad nicht ausgeschlossen werden kann, daß einzelne Adsorptionsplätze in der ersten Lage frei bleiben oder Legierungspartner in der zweiten Lage zur Verfügung stehen, könnte dieser Zustand auch Anteile von  $\gamma_2$  oder  $\gamma_3$  besitzen.



**Abb. D 14 b** zeigt Ag-TD-Spektren, die Filmen zuzuordnen sind, die aus annähernd gleichen Mengen Cu und Ag bestehen. Die Ag-Spektren mit Anfangsbedeckungsgraden  $< 1$  ML weisen die schon aus Abb. D 9 bekannten  $\gamma_3$ - und  $\delta_2$ -Zustände auf. Das Spektrum mit  $\Theta(\text{Ag}) = 1,3$  ML bezieht sich auf einen Film, der aus Ag-Atomen auf einer Legierungsschicht auf einer Kupferschicht besteht. Infolgedessen werden die Ag-Atome zunächst von dieser obersten Lage als LT-Zustand  $\delta_1$  (evtl. auch  $\alpha^*$ ) ( $T_{\max} \approx 940$  K) desorbieren und danach als HT-Zustand  $\gamma_2$  ( $T_{\max} \approx 1030$  K) aus der Legierungslage, die sich auf einer Lage Cu befindetet.

Für die weiteren Spektren dominiert der  $\alpha^*$ -Zustand, der sich hier allerdings mit einer Vielzahl anderer Zustände überlagert. Das kann einerseits daraus resultieren, daß die Desorption der Cu-Multilagen einsetzt, bevor das gesamte Ag desorbiert ist. Andererseits muß hier, insbesondere bei den Desorptionstemperaturen, mit einer erheblich stärkeren Mischkristallbildung auch im Dreidimensionalen gerechnet werden.

In **Abb. D 14 c** sind Ag-TD-Spektren dargestellt, die zu Filmen gehören, die aus 1 ML Ag und unterschiedlich großen Mengen Cu hergestellt wurden. Das Spektrum mit 1,2 ML Cu gehört dabei zu einem Film, der aus Ag-Atomen besteht, die sich auf und in einer Schicht Ag+Cu befinden, die wiederum über eine Lage Cu ans Re gekoppelt ist. Demzufolge ist dem LT-Zustand ( $T_{\max} \approx 980$  K) die Bezeichnung  $\delta_1$  zuzuordnen und dem HT-Zustand ( $T_{\max} \approx 1050$  K) die Bezeichnung  $\gamma_2$ .

Die Filme mit höheren Cu-Bedeckungsgraden entwickeln ebenfalls den LT-Zustand  $\delta_1$ , der mit zunehmendem Cu-Bedeckungsgrad bis  $T_{\max} \approx 1020$  K verschiebt, was vermutlich auf die Legierungsbildung zurückzuführen ist. Besonders beim 8 ML-Cu-Film besteht die Möglichkeit, daß

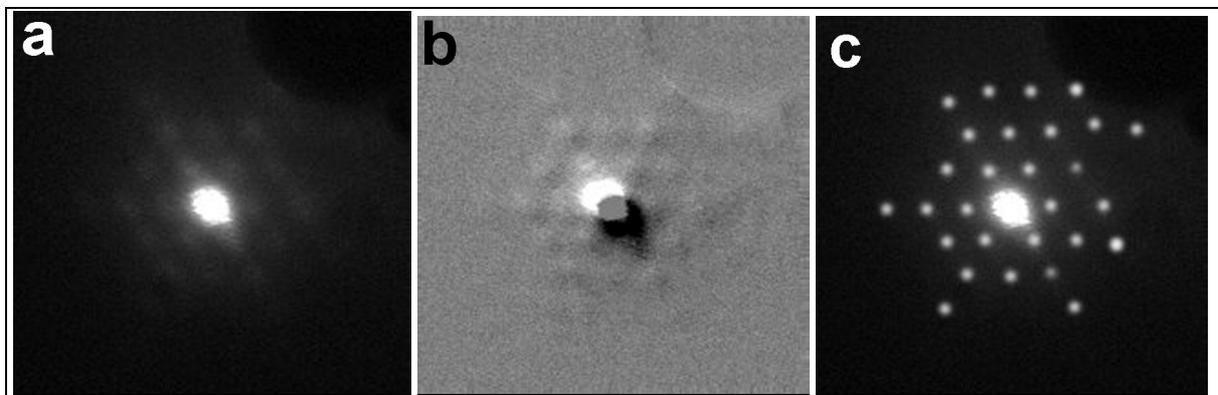
es sich bereits um eine Volumenlegierung handelt. Der zweite Zustand trägt hier die Bezeichnung  $\gamma_1$ , da die Legierungsschicht über eine Multilagenschicht Cu ans Re gekoppelt ist.

## 2.2. Beugung langsamer Elektronen

Die Gitter-*misfits* zwischen Adsorbat und Substrat der Systeme Cu/Re und Ag/Re spiegeln sich u. a. in den LEED Bildern von 0,8 ML bis etwa 5 ML dicken Cu-Filmen sowie von etwa 2 ML bis etwa 5 ML dicken Ag-Filmen wider. Es kommt hier zur Ausbildung einer (14 x 14)- bzw. (14 x 1)-Überstruktur beim Cu/Re (vgl. Abb. C 7 und Abb. C 8) bzw. zu (19 x 19) sowie (15 x 1)-Überstruktur beim Ag/Re (vgl. Abb. C 18). Diese deuten auf inkommensurable Adsorbatstrukturen hin, die durch uni- oder biaxiale Wellungen der Adlage bzw. Dislokationsdomänen induziert werden, vgl. Kap. C 1.2 bzw. Kap. C 2.2.

Man kann sich leicht vorstellen, daß dieser *misfit* durch atomare Vermischung der „zu kleinen“ Cu-Atome mit den „zu großen“ Ag-Atomen nahezu aufgehoben wird. Im LEED-Bild sollte dann weder die Cu- noch die Ag-Überstruktur zu erkennen sein. Tatsächlich sind die LEED-Bilder von 50:50-Cu/Ag-Filmen bis zu einer Dicke von etwa  $\Theta_{ges} = 3$  ML einzig durch Grundgitterreflexe in den Rheniumpositionen gekennzeichnet. Der Untergrund des LEED-Bildes nimmt dabei nicht merklich zu. Auch beim System Ag+Cu/Ru(0001) wird ab  $\Theta(\text{Cu}) > 0,07$  ML bei Submonolagenfilmen keine Überstruktur mehr beobachtet [SCP94/2].

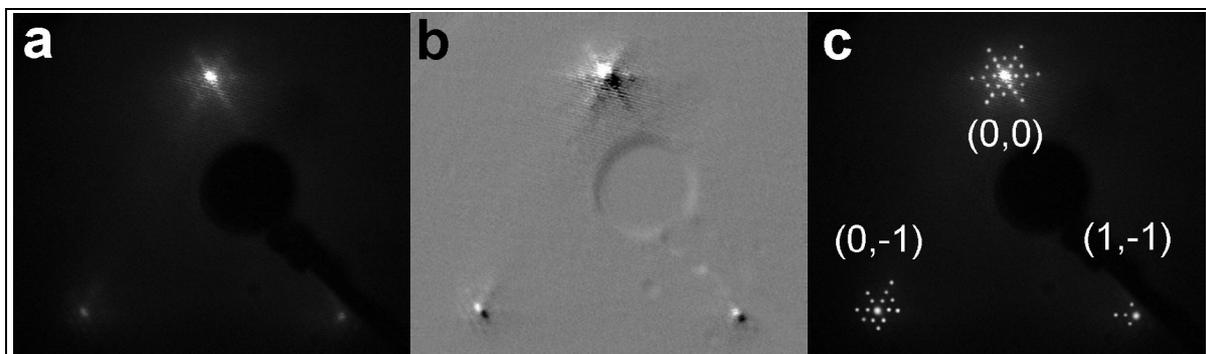
Für dickere Filme aus Cu und Ag konnten LEED-Überstrukturen gefunden werden. Es handelt sich hierbei um (25 x 25)-Überstrukturen, die weder mit den Überstrukturen des Systems Cu/Re(0001), noch mit denen des Systems Ag/Re(0001) in Verbindung gebracht werden können. Auch die in der Literatur bekannte p(9 x 9)-LEED-Überstruktur des Systems Ag/Cu(111), [EAC92/1, NaV81/1, MTL92/1, Bau67/1] hat offenbar nichts mit der (25 x 25)-Struktur zu tun.



**Abb. D 15** (25 x 25)-LEED-Überstrukturreflexe des (0,0)-Grundgitterreflexes des Systems Ag+Cu/Re(0001) (2,2 ML Ag + 2,2 ML Cu, HT-Film), 17,6 eV, **a**) Originalaufnahme, **b**) als Relief und **c**) schematisch.

Die dünnsten Filme, bei denen diese Strukturen sichtbar wurden, bestanden aus einer auf 800 K getemperten Mischung von 2,2 ML Cu und 2,2 ML Ag (HT-Film), s. **Abb. D 15**. Von WANDEL et al. konnten mittels STM-Untersuchungen an getemperten Ag+Cu-Legierungsfilmen auf der Ru(0001)-Oberfläche dreieckige Dislokationsdomänen gefunden werden, die sich bei einem Gehalt von 40 % Cu innerhalb der ersten Lage bilden [StH95/1], s. **Abb. D 33**. Die Domänen besaßen eine Ausdehnung von 100 Å x 120 Å x 130 Å, was bei dichtester Anordnung einer Anzahl von 35 bis 45 Ag-Atomen über 38 bis 49 Ru-Atomen entspricht. Bei höheren Anteilen Cu entstand laut WANDEL et al. eine ungeordnete Mischung [StH95/1]. Eine ähnlich langreichweitige Anordnung der Atome könnte auch auf der Re(0001)-Oberfläche vorliegen.

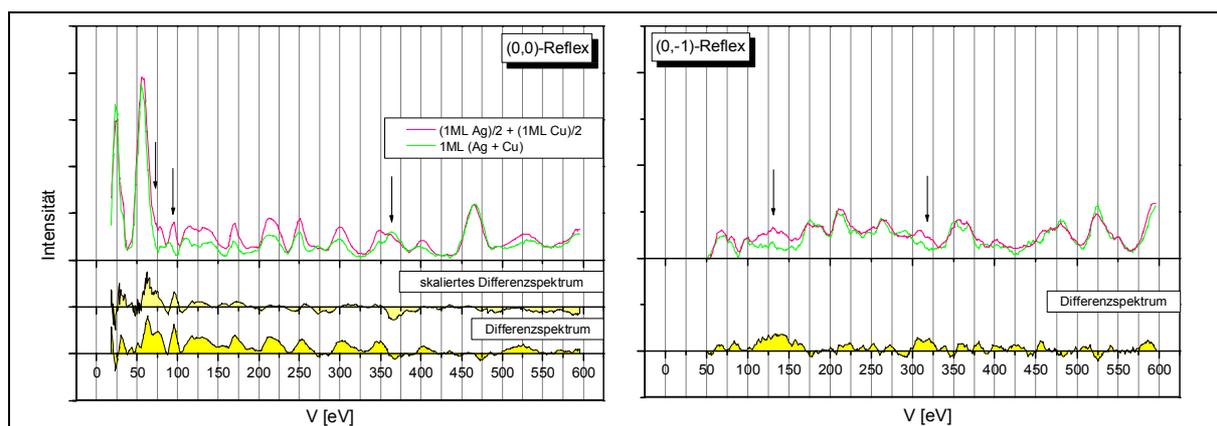
Interessant ist allerdings, daß sich beim Re-System im Gegensatz zum Ru-System die LEED-Überstrukturen bei sehr verschiedenen Mischungsverhältnissen und erst für  $\Theta_{ges} \geq 3$  ML ausbilden. Dies wird auch in **Abb. D 16** deutlich, die ebenfalls die (25 x 25)-Struktur zeigt, allerdings für einen HT-Film, der aus 4,2 ML Cu und 2,8 ML Ag besteht.



**Abb. D 16** (25 x 25)-LEED-Überstrukturreflexe des Systems Ag+Cu/Re(0001) (2,8 ML Ag + 4,2 ML Cu, HT-Film), 54,7 eV, a) Originalaufnahme, b) als Relief und c) schematisch

### 2.3. LEED-(I,V)-Messungen

Um mehr über die Zusammensetzung gerade der gemischten ersten Monolage zu erfahren, wurden LEED-(I,V)-Messungen durchgeführt. In **Abb. D 17** ist einerseits das LEED-(I,V)-Spektrum einer Mischschicht aus 0,5 ML Ag und 0,5 ML Cu auf Re(0001) dargestellt. Andererseits wurden zwei LEED-(I,V)-Spektren arithmetisch gemittelt, die von einer 1 ML Ag/Re(0001)- bzw. von einer 1 ML Cu/Re(0001)-Probe aufgenommen wurden. Das resultierende Spektrum, das dem einer Probe entsprechen sollte, bei der 0,5 ML Ag und 0,5 ML Cu in sehr großen Inseln auf der Substratoberfläche angeordnet ist, ist ebenfalls abgebildet. Außerdem enthalten die Darstellungen auch die aus dem Vergleich der beiden LEED-(I,V)-Spektren (des gemessenen und des errechneten Mischfilmspektrums) erhaltenen Differenzspektren. Diese wurden teilweise auf die Intensität der höherenergetischen Peaks skaliert, um auch kleine Unterschiede sichtbar zu machen.



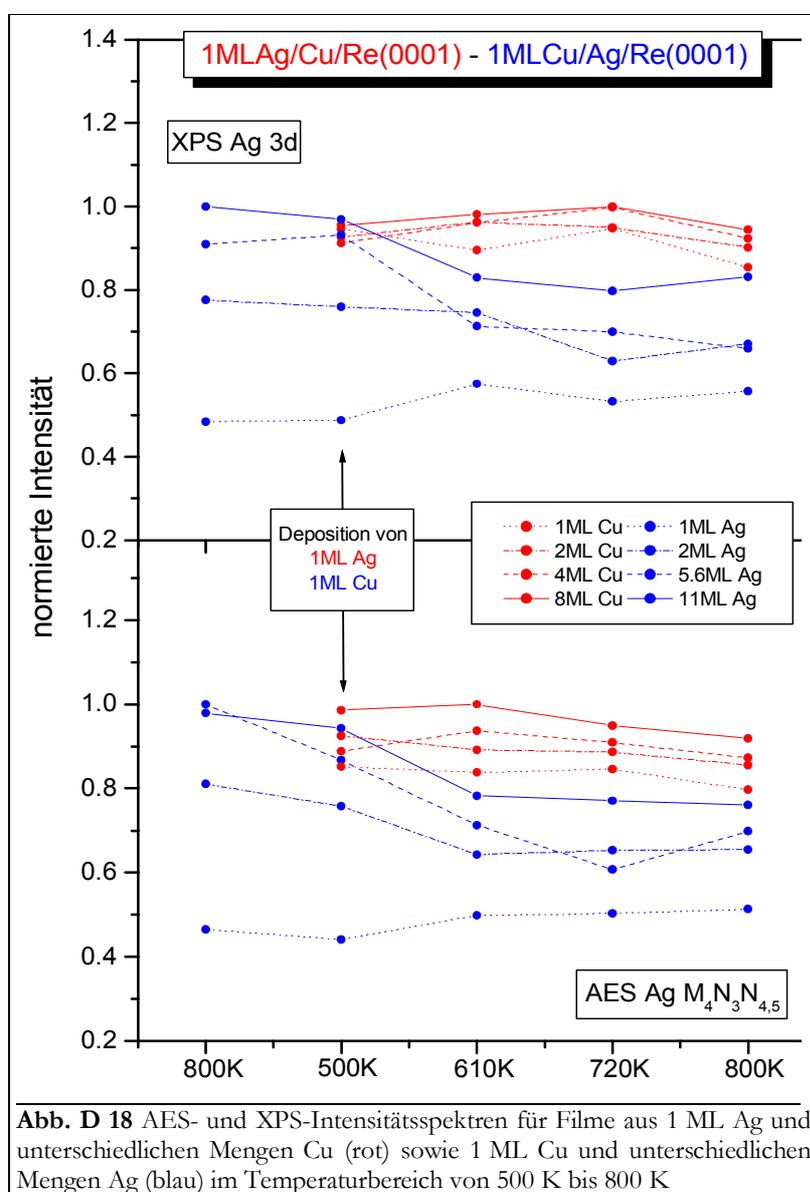
**Abb. D 17** LEED-(I,V)-(Differenz-) Spektren des Systems Ag+Cu/Re(0001). Es sind Spektren des (0,0)- und des (0,-1)-Reflexes gegenübergestellt, die sich für einen Film ergaben, der aus 0,5 ML Ag + 0,5 ML Cu bestand, im Vergleich zum arithmetischen Mittel eines 1 ML Ag- mit einem 1 ML Cu-Film. Das Differenzspektrum der beiden LEED-IV-Spektren des (0,0)-Reflexes wurde zusätzlich auf die Intensitäten der höherenergetischen Peaks skaliert.

Würde die (50:50) gemischte Schicht aus separaten Cu- und Ag-Inseln bestehen (die zumindest größer als die Kohärenzweite des anregenden Elektronenstrahls, etwa 100 Å sind), so sollte sich ein LEED-Spektrum ergeben, daß sich additiv aus den Spektren einer 0,5 ML Cu- und einer 0,5 ML Ag-Schicht zusammensetzt. (Der Beitrag der unbedeckten Oberfläche darf dabei nicht

mit berücksichtigt werden. Dies wurde dadurch gewährleistet, daß 1 ML dicke Schichten untersucht worden sind.) Besteht die Cu+Ag-Schicht jedoch aus einer statistischen Mischung, so entspricht dies einer einheitliche, andersartigen Anordnung der Adsorbatatome auf der Oberfläche. Wie in **Abb. D 17** besonders an den mit den Pfeilen markierten Stellen zu erkennen ist, unterscheidet sich deren LEED-(I,V)-Spektrum von dem arithmetisch gemittelten.

Auf Grund seiner Orientierung zur Oberfläche und des damit verbundenen Impulsübertrags  $k_{||}$  sollte der (0,1)- im Gegensatz zum (0,0)-Strahl (der m. o. w. senkrecht auftrifft) empfindlicher auf laterale Veränderungen reagieren. Aus den Differenzspektren ist zu ersehen, daß es sowohl bei der Untersuchung des (0,0)- als auch des (0,1)- Reflexes zu Unterschieden in den Spektren der gemessenen und der errechneten Mischschicht kommt. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich tatsächlich um eine gut durchmischte Schicht aus Cu und Ag handelt.

## 2.4. XPS- und AES-Messungen



gelten (vgl. auch die Ergebnisse der TD-Untersuchung der Subbilagen).

Die Intensitäten der anderen Filme (mit größerem Ag-Gehalt) verringern sich mit zunehmender Temperatur. Dies ist insofern erstaunlich, als daß zumindest ein Teil der Kupferatome bei

Das Verhalten von dicken Cu+Ag-Filmen (2 ... 12 ML) wurde weiterhin mittels Augerelektrenspektren (AES) der Ag-MNN-Elektronen sowie Röntgen-Photoelektronenspektren (XPS) der Ag-3d-Elektronen untersucht. In **Abb. D 18** sind die Peak-Peak-Abstände des stärksten Ag-Signals für zwei Experimente dargestellt.

Die blau dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf ein Experiment, bei dem zunächst 1 ML, 2 ML, 5,6 ML oder 11 ML starke HT-Ag-Filme präpariert wurden. Auf diese wurde anschließend ein 1 ML starker Cu-Film aufgebracht und das ganze jeweils 1 min auf 610 K, 720 K und 800 K erhitzt. Mit der Deposition des Kupfers nehmen die Intensitäten vor allem der AES-Signale geringfügig ab, was mit der Ausbildung der Kupferschicht erklärt werden kann. Ein „Aufschwimmen“ des 1 ML-Ag-Films könnte als Erklärung des anschließenden Anstiegs des zugehörigen Signals

Temperaturerhöhung in das Silber eindringen sollte. Damit müßten mehr Ag-Atome an die Oberfläche gelangen, und die Signalintensität müßte steigen. Offenbar spielt bei den hier gezeigten Untersuchungen der Filme mit größerem Ag-Gehalt das Cu nur eine untergeordnete Rolle. Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit des Ag-Signals mit den entsprechenden Ergebnissen des Systems Ag/Re(0001) aus Abb. C 21 wird deutlich, daß sich die hier untersuchten Filme hinsichtlich dieser Messungen wie „reine“ Silberfilme verhalten.

Die rot dargestellten Ag-Signalintensitäten gehören zu 1 ML-Ag-Filmen, die auf HT-Cu-Filme mit Bedeckungsgraden von 1; 2; 4 und 8 ML aufgebracht und wie im ersten Experiment erhitzt wurden. Die Intensitätsverläufe sind im Rahmen des Fehlers recht konstant. Offenbar ist Silber im betrachteten Temperaturintervall nicht oder nur sehr begrenzt in der Lage, aus der obersten Lage mit dem Kupfer zu mischen.

### 3. Silber+Gold-Legierung auf Re(0001)

Ebenso wie die Ag+Cu-Filme wurden Ag+Au-Filme durch kumulatives Aufdampfen der Adsorbatmetalle aus separaten Knudsenzellen hergestellt. Die LT-Filme, die in den LEED-, AES- und  $\Delta\Phi$ -Messungen untersucht worden sind, wurden bei 300 K präpariert und im Laufe der Messungen bis kurz unter die Desorptionstemperatur des Silbers auf 800 K erhitzt, um HT-Filme zu erhalten. Es wird davon ausgegangen, daß sich solche Filme im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und ihre Eigenschaften nicht mehr von der Temperatur abhängen (was, wie schon beim Ag+Cu-System durch Test-TD-Spektren von Proben verifiziert werden konnte, bei denen erst Ag und dann Au aufgedampft wurde). Deshalb war es auch bei diesen Filmen nicht entscheidend, in welcher Reihenfolge die Adsorbate aufgebracht wurden, und es wurde immer zuerst Au, dann Ag adsorbiert.

Die Tatsache, daß die Desorptionstemperaturbereiche von Ag und Au bei der gewählten Heizrate von 4,1 K/s immerhin etwa 50 K voneinander getrennt liegen, ermöglichte es, eine komplette Ag-TD-Serie von etwa 20 Spektren mit einem nur einmal präparierten Goldfilm durchzuführen. Bei TDS-Kontrollmessungen im Desorptionsbereich des Ag konnte kein Au nachgewiesen werden. Trotzdem kam es zu einem Verlust an Gold von etwa 10 % während der Messung einer TD-Serie. (Deshalb beziehen sich die Angaben zum Gold-Bedeckungsgrad auf die Situation, die sich nach der Messung einer halben Serie, also ca. 10 Spektren, eingestellt hatte.)

Der Ag-Bedeckungsgrad wurde mittels TDS anhand von mitgemessenen Vergleichsspektren des Systems Ag/Re(0001) ermittelt. Die Gold-TD-Spektren der untersuchten Proben unterscheiden sich nicht von denen des „reinen“ Systems Au/Re(0001), was zeigt, daß die Au-Desorption nicht durch (ursprünglich) koadsorbiertes Silber beeinflusst wird.

#### 3.1. TDS-Untersuchungen

##### 3.1.1. Spektrenformanalyse der Subbilagen

Wie schon in Kap. 2.1 angeführt und in Kap. C 2 beschrieben, ist das System Ag/Re(0001) in seinem Desorptionsbereich durch ein zweidimensionales Phasengleichgewicht zwischen kondensierten und zweidimensional frei beweglichen Ag-Atomen gekennzeichnet. Dies hat zur Folge, daß die Desorptionskinetik der Adteilchen der ersten Lage von diesem Phasengleichgewicht beeinflusst wird. Solange das Gleichgewicht besteht, wird eine Desorptionsordnung von Null beobachtet, die sich in der Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke des zugehörigen Ag-Desorptionszustandes  $\beta_3$  äußert.

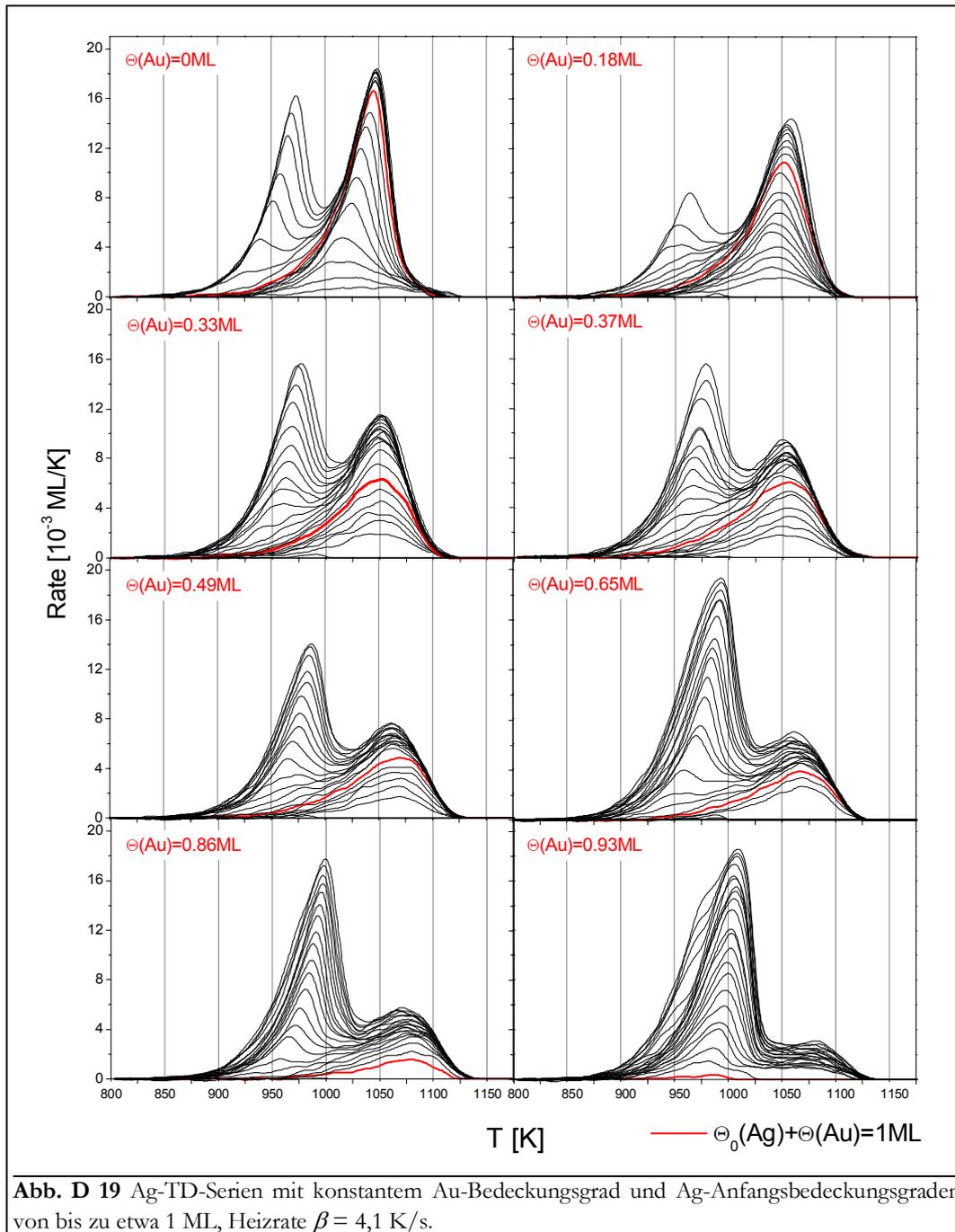
Das zweidimensionale Phasengleichgewicht ist natürlich von der Konzentration der entsprechenden Ag-Phasen (2D-Gas und 2D-Inseln) abhängig, und sollte damit empfindlich auf die Existenz und Reinheit dieser beiden Komponenten reagieren.

Durch die Beimengung eines zweiten Stoffes, im hier untersuchten Fall Gold, wird das chemische Potential dieser Phasen stark verändert. Dies hat zur Folge, daß auch der aus dem Gleichgewicht resultierende Phasenübergang, die zweidimensionale Verdampfung des Silbers, verändert oder sogar inhibiert wird. Das beeinflusst wiederum die Desorptionskinetik. Bei fehlendem 2D-Phasengleichgewicht sollte sich eine Desorptionsordnung von  $n = 1$  einstellen, was bedeutet, daß die Rate proportional zur Konzentration der desorbierenden Teilchen ist. Das verändert natürlich die Form der Desorptionsspektren, die nun nicht mehr eine gemeinsame Anstiegsflanke besitzen, sondern Temperaturmaxima aufweisen, die bei einer konstanten Temperatur liegen.

Insofern kann die Form der TD-Spektren als Mittel benutzt werden, um zu entscheiden, ob Silber und Gold auf der Re(0001)-Oberfläche im Temperaturbereich der Ag-Thermodesorption mischen oder separate reine Inseln ausbilden. Zu diesem Zweck wurden Ag-TD-Serien mit

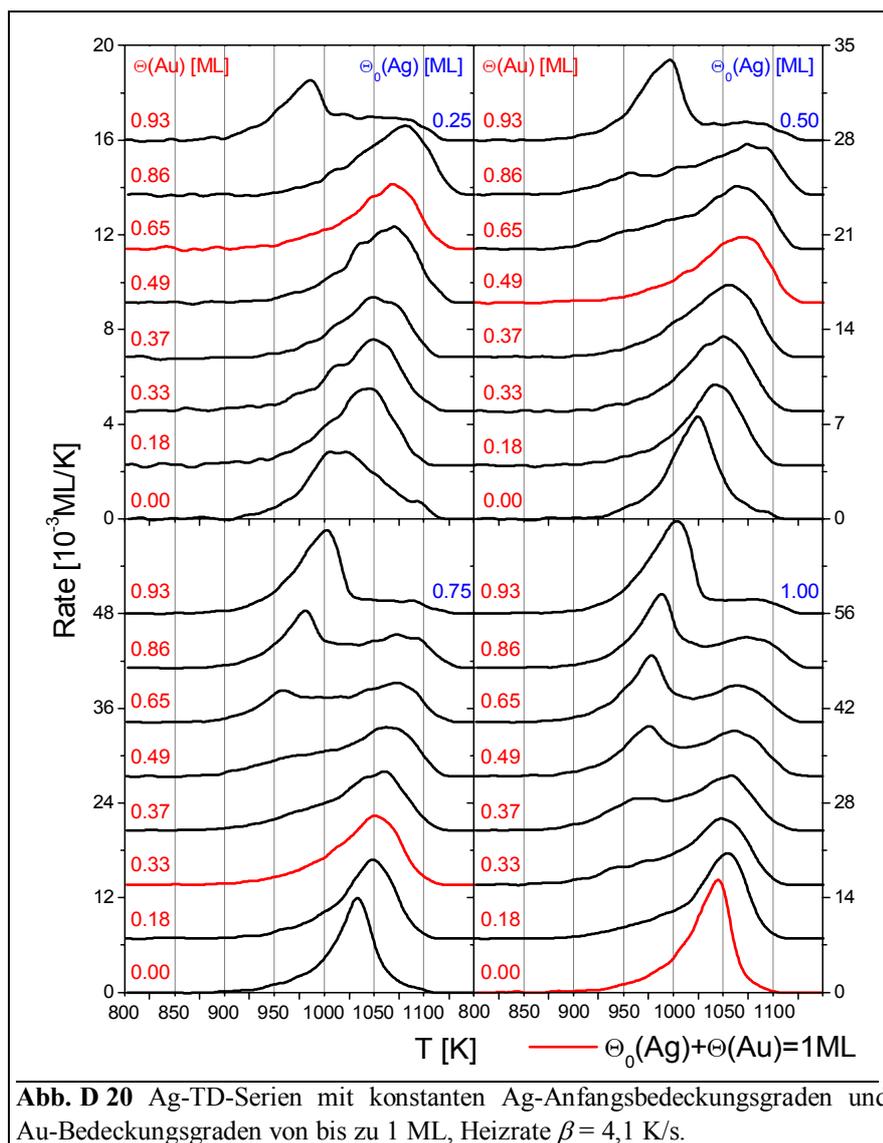
Anfangsbedeckungsgraden von bis zu 1 ML von solchen Proben aufgenommen, die mit unterschiedlichen Mengen Gold (0 ... 1 ML) vorbelegt waren. Die Ergebnisse der Messungen der Ag-Desorption sind in **Abb. D 19** dargestellt.

Bereits in der Serie mit dem kleinsten Goldbedeckungsgrad von 0,18 ML ist zu erkennen, daß es nicht mehr zur Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke kommt, sondern daß innerhalb einer Serie alle Temperaturmaxima des HT-TD-Zustandes in einem recht engen Temperaturintervall (von 1050 bis 1080 K) liegen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen WANDELT et al. bei Untersuchungen am System Ag+Au/Ru(0001) [MDN88/1]. Das Temperaturmaximum liegt dort im Bereich von 990 bis 1030 K.



Wie schon mehrfach ausgeführt, sollte eine gemeinsame Anstiegsflanke (zumindest ab etwa 0,1 ML Ag) die Existenz von Ag-Inseln widerspiegeln, wie dies ja auch in der Serie mit

$\Theta(\text{Au}) = 0$  ML tatsächlich der Fall ist. Wie anhand der rot eingezeichneten Spektren, die einen Gesamtbedeckungsgrad (mit Ag und Au) von  $\Theta_{\text{ges}} = 1$  ML kennzeichnen sollen, zu erkennen ist, kommt es bei Proben mit Filmdicken  $\Theta_{\text{ges}} > 1$  ML zur Entstehung eines zweiten Desorptionszustandes. Dessen Maxima verschieben sich innerhalb einer Serie um jeweils ca. 50 K zu höheren Temperaturen. Allerdings bildet sich auch bei diesem Zustand nie eine gemeinsame Anstiegsflanke aus. Daß sich noch ein dritter Zustand als LT-Schulter des zweiten entwickelt, kann bei den Serien mit 0,86 und 0,93 ML erkannt werden. Dieser Zustand bildet sich ab einem Gesamtbedeckungsgrad von 2 ML.

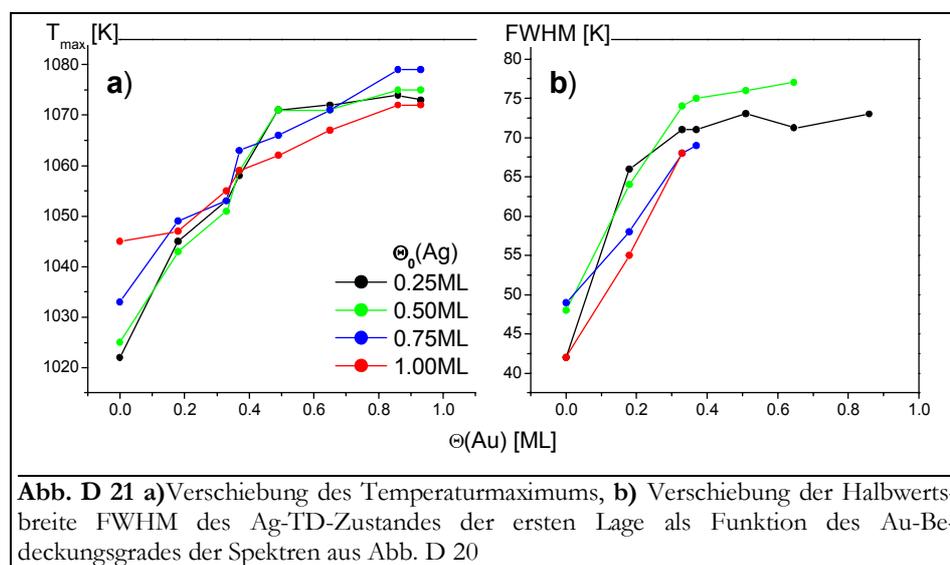


Wie schon bei den Systemen Ag+Cu/Re(0001) (Kap. 2.1), Ag+Au/Ru(0001) [MDN88/1] und Au+Cu/Ru(0001) [KPS91/1] vergrößert sich der zweite, der LT-TD-Zustand quantitativ zuungunsten des HT-Zustandes, wenn der Goldbedeckungsgrad vergrößert wird. In **Abb. D 20** ist dieser Effekt dadurch verdeutlicht worden, daß aus den Daten von Abb. D 19 neue Spektrenserien gebildet wurden, die jeweils einen konstanten Silber-Bedeckungsgrad besitzen (0,25; 0,5; 0,75 und 1,0 ML) aber unterschiedliche Gold-Bedeckungsgrade.

Wie schon beim Ag+Cu-System scheinen auch hier lediglich die vom Gold frei gelassenen Adsorptionsplätze der ersten Lage von Ag-Atomen besetzt werden zu können. Wird weiteres Silber adsorbiert, so daß ein Gesamtbedeckungsgrad von 1 ML überschritten wird, kommt es

nicht zum Austausch von Silber und Gold, sondern das überschüssige Silber wird allein in die zweite Lage eingebaut. Im Extremfall, mit  $\Theta(\text{Au}) = 1 \text{ ML}$ , kommt es zur völligen (Lagen-) Separation der beiden Metalle, wie es von WANDEL et al. auch beim System Au+Cu/Ru(0001) beobachtet wird [KPS91/1].

Auffällig in Abb. D 20 ist, daß sich die Temperaturmaxima vergleichbarer Ag-Spektren in den verschiedenen TD-Serien mit zunehmendem Au-Bedeckungsgrad zu höheren Temperaturen verschieben. Dieser Effekt ist in **Abb. D 21 a** noch einmal separat dargestellt und mag auf attraktive Au-Ag-Wechselwirkung hinweisen [SCK93/1], deren Betrag die Ag-Ag-Wechselwirkung u. U. übertrifft. Die starke Verschiebung des Temperaturmaximums bei  $\Theta(\text{Au}) = 0 \text{ ML}$  kann auf die Form der Spektren der Desorption des „reinen“ Silbers (mit nullter Desorptionsordnung) zurückgeführt werden. Die Änderung der Desorptionsordnung auf  $n = 1$  ist in dem Zusammenfallen aller Graphen im Bereich von 0,2 bis 0,4 ML zu erkennen.



Besonders bei den Ag-Bedeckungsgraden von 0,25 und 0,5 ML kommt es zu einem konstanten Verlauf des Temperaturmaximums ab etwa 0,5 ML Au. Diese Beobachtung könnte darauf hinweisen, daß ab 0,67 ML (beim Auftreten von Inseln und freier Substratoberfläche schon früher) und einer optimalen, d. h. atomaren Durchmischung von Ag und Au jedes Ag-Atom nur Au-Atome als nächste Nachbarn hat. Eine stärkere Au-Ag-Bindung als die Ag-Ag-Bindung vorausgesetzt, wäre dies der für die Ag-Atome energetisch günstigste Zustand, der sich auch mit zunehmendem Au-Bedeckungsgrad nicht mehr ändert.

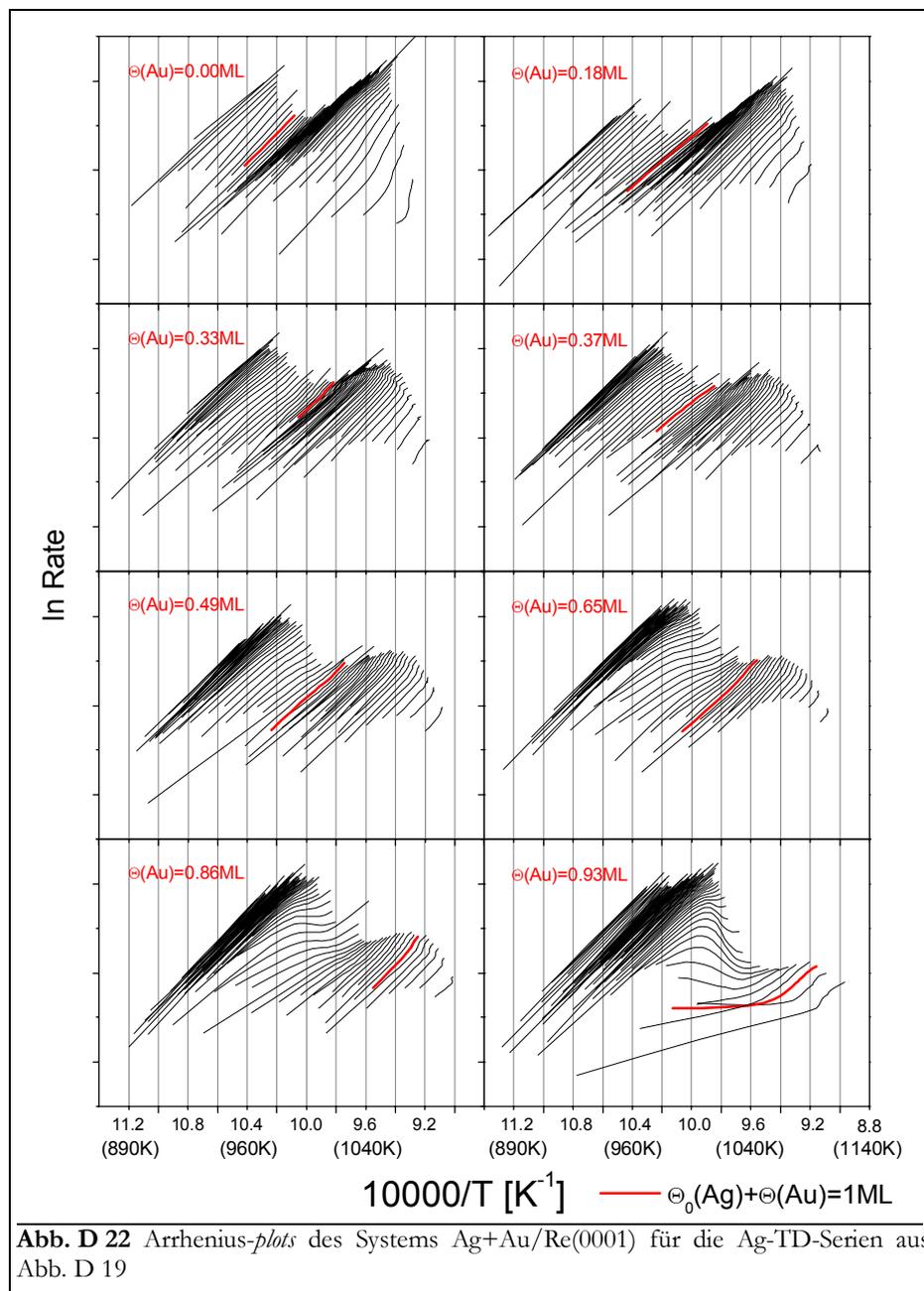
In der Darstellung der Halbwertsbreite (*full width at half maximum* - FWHM) der Ag-TD-Spektren des Zustandes der ersten Lage in **Abb. D 21** kann eine Peakverbreiterung von etwa 30 K im Bereich bis 0,4 ML Au beobachtet werden. Auch dieser Effekt spiegelt die ansteigenden attraktiven lateralen Wechselwirkungen mit zunehmender Zahl an Au-Nachbaratomen für das Silber [SRH94/1] durch eine kontinuierliche Legierungsbildung [KPS91/1] sowie das Vorhandensein mehrerer Desorptionszustände [MDN88/1] bzw. eine zunehmende energetische Heterogenität wider.

Daß sich das Temperaturmaximum des Zustandes der zweiten Lage mit zunehmendem Au-Bedeckungsgrad zu höheren Temperaturen verschiebt, nämlich von 950 auf 1060 K, ist vermutlich auf die erhöhte Koordination der Silberatome in der zweiten Adlage zurückzuführen. Aber auch die (Paar-) Wechselwirkung von Ag-Atomen in der zweiten zu Adatomen der ersten Lage, die (mit dem Ansteigen von  $\Theta(\text{Au})$ ) immer mehr aus Gold besteht, erhöht sich.

Die Desorptionsisothermen, die aus den TD-Serien aus Abb. D 19 entsprechend Kap. A 4.4 berechnet wurden, unterscheiden sich in der Form nicht von denen des Systems Ag+Cu/Re(0001). Sie besitzen ebenfalls eine konstante positive Steigung, die nur jeweils bei  $\Theta(\text{Cu+Ag}) = 1 \text{ ML}$  durch einen Bereich des Lagenübergangs unterbrochen wird. Aus den daraus errechneten *order plots* kann für die einzelnen Bereiche eine Desorptionsordnung von  $n = 1$  entnommen werden.

### 3.1.2. Energetik der Ag+Au-Subbilagen

Obwohl die integrale Energieauswertung der TD-Spektren nach BAUER/SCHLATTERBECK auf Grund der multiplen TD-Zustände beim System Ag+Au/Re(0001) nicht trivial ist (wie bereits beim System Ag+Cu/Re(0001) bemerkt), ist es doch möglich, durch sie Informationen über physikalische Eigenschaften zu erhalten. Zur Anwendung auf das Ag+Au-System wurden zuerst aus den TD-Serien, äquivalent zur Berechnung der Isothermen, die Desorptionsisothermen bestimmt. Diese sind in **Abb. D 22** als Arrhenius-plots, d. h. in der Form der logarithmierten Rate über der



reziproken Temperatur dargestellt. Bis zu einem Au-Bedeckungsgrad von 0,5 ML sind die sich ergebenden Graphen ausgesprochen linear. Es sollte also möglich sein, aus deren Anstieg relativ aussagekräftige Werte für die Desorptionsenergie zu erhalten.

Eine interessante Analogie ergibt sich zwischen den Serien mit 0,65 und 0,86 ML Au zu der Serie mit 0,63 ML Cu des Systems Ag+Cu/Re(0001) (**Abb. D 12**). Der Bereich von 0,3 bis 0,5 ML ist durch Abweichungen vom linearen Verlauf gekennzeichnet, die eventuell dem Interlagen-Übergang zugeordnet werden können, da es sich in etwa um den Bereich handelt, bei dem der Gesamtbedeckungsgrad von  $\Theta_{ges} = 1$  ML überschritten wird.

Allerdings spielt hier sicherlich auch der schon oben erwähnte systematische Fehler bei dem hier kleinen (und damit ungünstigen) Verhältnis von  $\Theta(\text{Ag}) / \Theta(\text{Cu})$  eine Rolle. In der Serie mit 0,93 ML Au ist der Bereich bis 0,4 ML Ag für die energetische Auswertung wegen des Auftretens dieses Fehlers überhaupt nicht geeignet, was sich auch in den sehr starken Schwankungen der Arrhenius-*plots* dokumentiert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für Gesamtbedeckungsgrade unterhalb 1 ML (bis auf die Serie mit 0,93 ML) relativ aussagekräftige Werte erhalten werden können. Oberhalb 1 ML gilt dies nur für die Serien bis 0,5 ML Au.

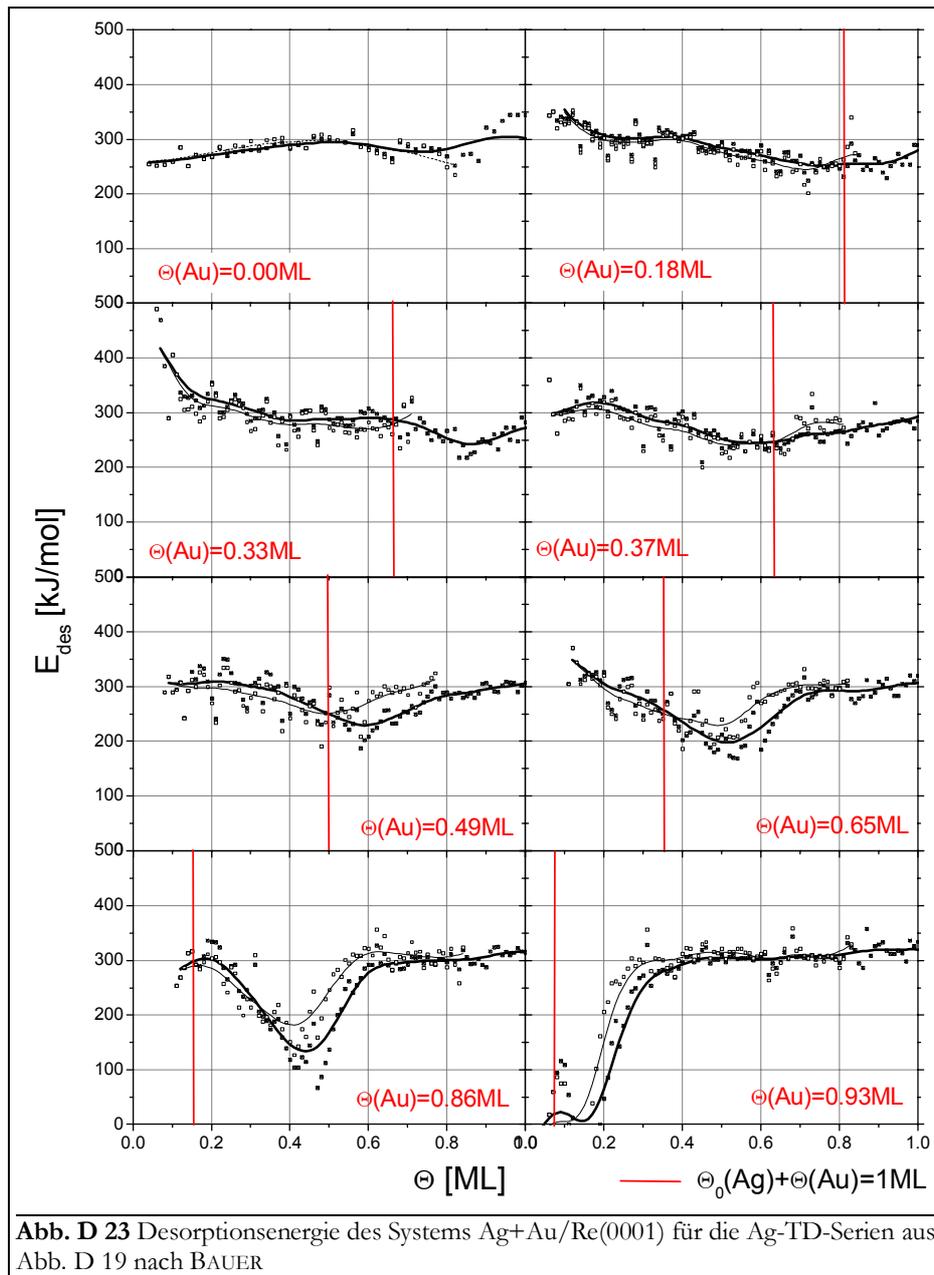
In völliger Analogie zum System Ag+Cu/Re(0001) läßt sich der Verlauf der Desorptionsenergie mit dem Ag-Bedeckungsgrad im Bereich bis 0,65 ML Au und bis zu einem Gesamtbedeckungsgrad von 1 ML beschreiben. Wie in **Abb. D 23** zu erkennen ist, nimmt in den Spektren mit diesem Au-Bedeckungsgradbereich die Desorptionsenergie des Silbers als Funktion des Silberbedeckungsgrades solange ab, bis ein Gesamtbedeckungsgrad von 1 ML, der durch eine rote Linie gekennzeichnet ist, erreicht wird. Die Änderung von  $E_{des}$  beträgt dabei ca. 100 kJ/mol.

Dies kann wiederum damit erklärt werden, daß die Möglichkeit, daß ein Ag-Atom einen Au-Adsorptionspartner findet, mit zunehmender Bedeckung kleiner wird. Dies resultiert, wie schon in Kap. 2.1 beschrieben, daraus, daß die ständig steigende Zahl von Silberatomen nur eine konstante Zahl von Au-Atomen als Adsorptionspartner zur Verfügung hat. Wie schon beim Cu+Ag-System scheint auch hier der zunehmenden Koordination der Silberatome (die beim System Ag/Re(0001) zu einem leichten Anstieg der Desorptionsenergie führen sollte, vgl. Spektrum mit  $\Theta(\text{Au}) = 0$  ML) nur eine untergeordnete Rolle zuzukommen. Einen viel größeren Einfluß scheint der Gesamtenergiegewinn bei der Legierungsbildung zu haben, vgl. Kap. 4.4.1.3 bzw. der Umstand, daß zunehmend Au-Koordinationspartner durch Ag-Atome ersetzt werden (eine stärkere Bindung der Paare AgAu im Hinblick auf AgAg vorausgesetzt).

Daß die Minima nicht immer genau bei  $\Theta(\text{Ag+Au}) = 1$  ML liegen, kann (oder wird wahrscheinlich) am Fehler im Au-Bedeckungsgrad liegen. Für die dünnen durchgezogenen Linien ist er berücksichtigt worden. Der Anstieg der Desorptionsenergie nach dem Durchlaufen des Minimums bei der Gesamtbedeckung von 1 ML läßt sich wie bei Kap. 3.1.2 mit der zunehmenden Ag-Ag-Koordination in der zweiten Lage erklären.

Ab einem Au-Bedeckungsgrad von 0,67 ML ist bei einer homogenen Mischung auf atomarer Ebene wieder jedes Ag-Atom vollständig von Au-Atomen umgeben. Diese Konfiguration sollte energetisch besonders günstig sein, wenn man voraussetzt, daß die Wechselwirkung der Ag-Atome mit den Au-Atomen stärker ist als die Ag-Ag-Wechselwirkung.

Für die Energiespektren mit 0,86 ML bzw. 0,93 ML Au beträgt ab einem Gesamtbedeckungsgrad von 1,45 ML bzw. 1,35 ML aufwärts die Desorptionsenergie konstant 300 kJ/mol. Dies scheint der Wert zu sein, der der Desorption der Ag-Atome zuzuordnen ist, die sich in der zweiten Lage auf einer fast nur aus Gold bestehenden ersten Adlage befinden. (Im anfänglichen Ag-Bedeckungsgradbereich kann der Verlauf von  $E_{des}$  wegen des zu großen, inhärenten Fehlers in der Bestimmung des Au-Bedeckungsgrades und auch wegen Komplikationen durch den Lagenübergang nicht interpretiert werden.)



Zum Vergleich können Literaturangaben für das System Ag+Au/Ru(0001) von WANDEL et al. herangezogen werden, die durch MC-Rechnungen Werte für die verschiedenen systembeschreibenden Größen (laterale Wechselwirkungsenergien und Bindungspotentiale) gefunden haben. (Wegen der verwendeten Gittergasnäherung mit BWA-ähnlichen Ansätzen können die  $E_{lat}$ -Werte durchaus auf das hier betrachtete System übertragen werden.)

- $E_{lat}(AgAg) = 8,3 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_{lat}(AuAu) = 11 \text{ [kJ/mol]}$ ,  $E_{lat}(AgAu) = 8,5 \text{ kJ/mol}$  [MiW98/1],
- $V_{z,0}(Ag, 1 \text{ ML}) = 258 \text{ kJ/mol}$ ,  $V_{z,0}(Au, 1 \text{ ML}) = 380 \text{ kJ/mol}$  [MiW98/1]
- sowie  $E_{lat}(AgAu) = 4,3 \text{ kJ/mol}$  [KPS91/1].

### 3.1.3. Multilagen

Werden größere Mengen (Multilagen) Ag oder Au adsorbiert, kommt es zur Ausbildung mehrerer neuer Bindungsplätze, die aus der zunehmenden Durchmischung von Au und Ag sowie aus möglichen morphologischen Änderungen des Films resultieren. Die zugehörigen Zustände können in den TD-Untersuchungen z. T. aufgelöst werden, und man erhält Spektren, die eine Vielzahl solcher Zustände beinhalten.

Um einen Überblick zu erhalten, wurden TD-Spektren unterschiedlicher Ag+Au-Legierungsfilme aufgenommen, die in **Abb. D 24** mit den dazugehörigen *layer plots* dargestellt sind. Dabei wurden drei verschiedene Serien untersucht, in denen das Verhältnis der Mengen von Ag und Au variierte: Es handelte sich um Filme, die entweder mit

- größeren Mengen Ag und 1 ML Au,
- größeren Mengen Au und 1 ML Ag oder
- größeren Mengen Ag und Au in etwa gleichen Anteilen erhalten wurden.

Um die Vielzahl der einzelnen Zustände deuten zu können soll zunächst überlegt werden, welcher Filmaufbau für die Ausbildung unterschiedlicher TD-Zustände in Frage kommt. Dabei können bestimmte Anordnungen auf Grund der bisherigen Erkenntnisse ausgeschlossen werden. Mit diesen Vorüberlegungen, die z. T. schon in vorangehenden Abschnitten erläutert wurden und hier ohne nochmaligen Beweis vorausgesetzt werden sollen, wird es möglich sein, allen beobachteten TD-Zuständen Bindungsplatz-Kategorieen zuzuordnen.

Wie bereits beim Ag+Cu-System konnten wegen der geringen Anzahl von Spektren pro Zustand z. B. keine spezifischen Desorptionskinetiken berücksichtigt werden, so daß sich aus den gewonnenen Erkenntnissen bei jeder Zuordnung eines Zustandes zu einem Bindungsplatz zwar sehr konkrete Hinweise, aber nicht zwingend ein 100%-iger Beweis ergibt.

**Ag und Au mischen im Zwei- und im Dreidimensionalen.** Aus dem Zustandsdiagramm des Systems Au+Ag, vgl. Abb. A 1, wird klar, das Gold und Silber im Volumen unbegrenzt mischbar sind. Auch im Bereich bis zu einem Gesamtbedeckungsgrad von 2 ML konnte die Mischung der beiden Stoffe auf atomarer Ebene im Kap. 3.1.1 nachgewiesen und durch Literaturzitate bestätigt werden.

**Mit  $\Theta(\text{Au}) > 1$  ML bildet sich eine Au-Lage in direktem Kontakt zum Re aus,** die das Ag von der Re-Oberfläche distanziert. Auch dieser Umstand wurde experimentell in Kap. 3.1.1 nachgewiesen. Genau wie die Cu-Atome beim System Ag+Cu ordnen sich so viele Au-Atome direkt auf der Substratoberfläche an, bis diese vollständig mit Gold bedeckt ist. Dies resultiert aus der gegenüber Ag stärkeren Bindungsenergie des Au zur Re-Oberfläche und hat zur Folge, daß Ag-Atome in höhere Lagen verdrängt werden.

**Ag-Atome sind um so fester gebunden, je näher sie der Re-Oberfläche sind.** Dies läßt sich in völliger Analogie zum System Ag+Cu/Re(0001) aussagen. Ebenfalls gilt, daß die Zustände der ersten Lage bei höchsten, die der Multilage bei niedrigsten Temperaturen erwartet werden. Wegen der stärkeren Bindung der Ag-Atome zu Au-Nachbaratomen als zu weiteren benachbarten Ag-Atomen, wird diese erste Einteilung der Abfolge der Zustände durch einen Abfall der Temperatur des Desorptionsmaximums mit der Reihe  $(\text{Ag+Au})/\text{Au} > \text{Ag}/\text{Au} > \text{Ag}/(\text{Ag+Au})$  überlagert. Dieser Effekt wirkt sich sowohl innerhalb einer Adlage, als auch zur darunter liegenden Lage aus.

Die drei Voraussetzungen ermöglichen die Unterscheidung in drei prinzipielle Zustandsarten:

- Ag-Atome können aus einer gemischten Ag+Au-Lage (oder entsprechenden Inseln) desorbieren. Die zugehörigen „Legierungspeaks“ werden mit  $\gamma$  bezeichnet. Die desorbierenden Ag-Atome haben als nächste Nachbarn stets Goldatome, mit denen sie eine 2D-Legierung eingehen. Diese Legierungsschicht kann sich direkt auf der Re-Oberfläche befinden oder durch eine Lage Au von ihr getrennt sein.
- Zusätzlich können zwei  $\delta$ -Zustände definiert werden, die Ag-Atomen zuzuordnen sind, die nur Ag-Nachbarn besitzen und sich als „reine“ Ag-Lage (oder entsprechenden Inseln) auf einer geschlossenen Lage Au bzw. eine Mischlage Ag+Au befinden und somit nicht direkt ans Re gebunden sind.
- Weiterhin können TD-Zustände auftreten, die im wesentlichen denen des Systems Ag/Re(0001), vgl. Kap. C 2.1 entsprechen:  $\alpha^*$  soll einen TD-Zustand bezeichnen, der sich

vom  $\alpha$ -Zustand des Systems Ag/Re(0001) ableitet und dort dem Multilagen-Ag-Zustand zugeordnet ist.  $\alpha^*$  ist hier aber über eine Lage Au an das Re gekoppelt.  $\beta_3$ , der vom System Ag/Re(0001) her bekannte Ag-Zustand der ersten Adlage ist nur in den Vergleichsserien eines reinen Silberfilms auf, in denen  $\Theta(\text{Cu}) = 0$  ist, zu beobachten.

Mit dieser Einteilung können den drei Kategorien nun konkrete Desorptionszustände zugeordnet werden. Im **Fall der ersten Adlage** können  $\delta$ -Zustände und der  $\alpha^*$ -Zustand per Definition nicht auftreten, weil es keine „unterliegende“ Au- bzw. Ag+Au-Lage gibt. Möglich ist somit bei Abwesenheit von Au der  $\beta_3$ -Zustand, sowie der  $\gamma_3$ -Zustand, bei einer Mischung aus Ag und Au auf der Re-Oberfläche. Beide Zustände sind bereits in Abb. D 19 als HT-Zustand dargestellt, wobei  $\beta_3$  mit einsetzender Au-Bedeckung in  $\gamma_3$  übergeht.

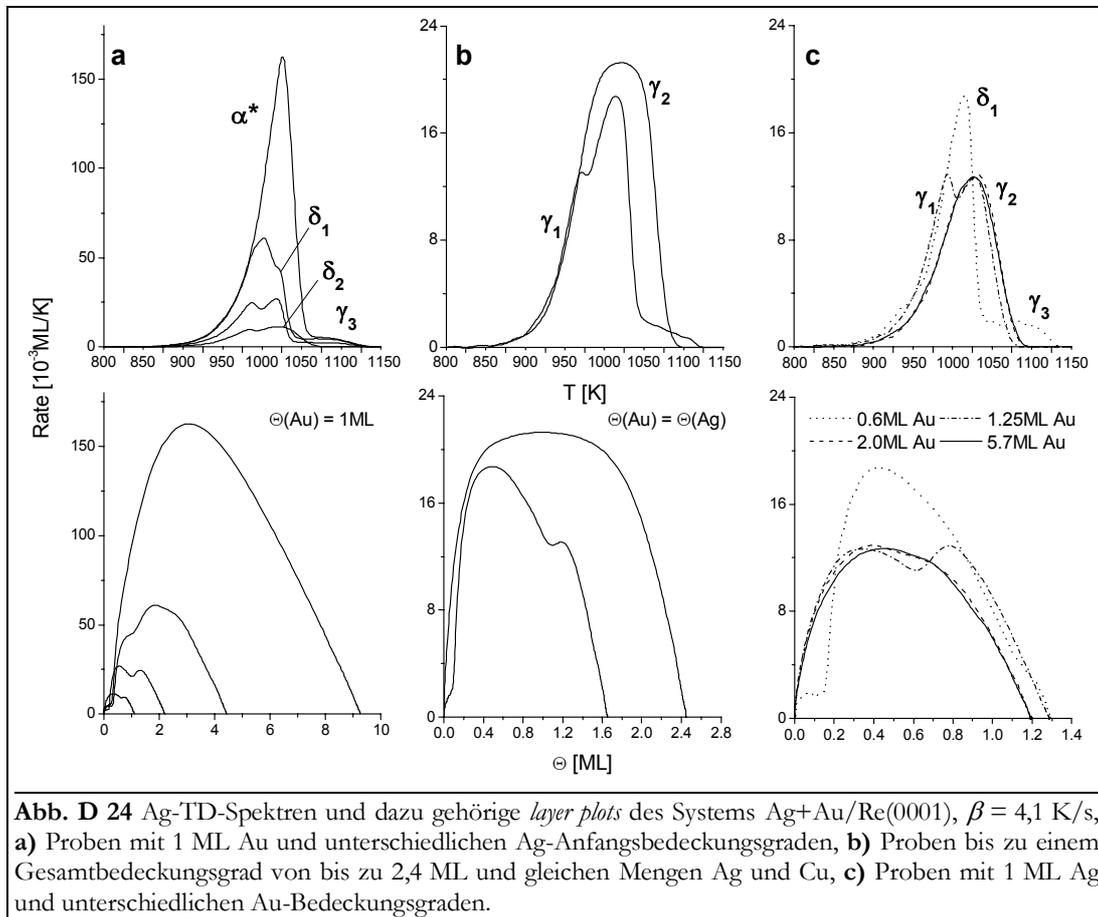
Im **Bereich der Subbilagen** kommen zu den vorgenannten Zuständen drei weitere mögliche Anordnungen dazu, aus denen Ag-Atome desorbieren können: Für die Desorption von Ag-Atomen, die sich auf einer ersten Legierungslage aus Ag und Au bzw. auf einer reinen Au-Lage befinden, sind zwei  $\delta$ -Zustände denkbar,  $\delta_1$  bzw.  $\delta_2$ . Der  $\delta_1$ -Zustand ist als der LT-Zustand in Abb. D 19 sichtbar. Auf einer geschlossenen Au-Lage kann sich weiterhin eine Legierungsschicht ausbilden, wenn mehr als 1 ML Au und entsprechend weniger als 1 ML Ag vorhanden sind. Dieser Zustand wird mit  $\gamma_2$  bezeichnet und stellt wegen der großen Anzahl von Au-Bindungspartnern offenbar den stabilsten Zustand der zweiten Lage dar.

Geht man in den **Bereich der Multilagen** über, sollte der Legierungszustand  $\gamma_2$  auch weiterhin sichtbar sein. Wegen der dreidimensionalen Mischbarkeit von Ag und Au ist dieser Zustand jetzt kein Lagen- sondern ein Multilagenzustand. Bei dem zugehörigen Film handelt es sich um eine dicke Legierungsschicht ( $\geq 2$  ML). Dieser Multilagen-Legierungszustand weist mit Sicherheit andere Eigenschaften auf, als der  $\gamma_2$ -Zustand und wird deshalb mit  $\gamma_1$  bezeichnet. Nicht auszuschließen ist, daß sich innerhalb des Legierungsfilms ein Konzentrationsgefälle aufbaut, was zur zusätzlichen Unterscheidung von  $\gamma_2$  und  $\gamma_1$  führt. Ganz deutlich wird dieser Unterschied bei der Desorption aus dem Multilagenfilm, wo durch die Entfernung von Ag den verbleibenden Ag-Atomen immer mehr Au-Koordinationspartner zur Verfügung stehen. Letztlich kann im Multilagenbereich der  $\alpha^*$ -Zustand sichtbar sein, wenn sich sehr viel Ag auf einer Au-Lage befindet.

In der folgenden Tabelle sind noch einmal die diversen Desorptionszustände mit den zugehörigen Filmzusammensetzungen und dem Bedeckungsgrad der Komponenten angegeben. M steht dabei für Multilagen und ist eine natürliche Zahl größer als 2. Die fett gekennzeichneten Bestandteile überwiegen in der Mischung.

Name des Zustands	Lage	Aufbau des Films, aus dem Ag desorbiert	$\Theta(\text{Au})$ [ML]	$\Theta(\text{Ag})$ [ML] in Abhängigkeit von $\Theta(\text{Au})$
$\gamma_3$	1	(Ag+Au)/Re	$0 < \Theta(\text{Au}) < 1$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 1 - \Theta(\text{Au})$
$\beta_3$	1	Ag/Re	$\Theta(\text{Au}) = 0$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 1$
$\gamma_2$	2/M	(Ag+ <b>Au</b> )/(M) Au/Re	$1 < \Theta(\text{Au}) < M$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < M - \Theta(\text{Au}) + 1$
$\delta_2$	2	Ag/Au/Re	$\Theta(\text{Au}) = 1$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 1$
$\delta_1$	2	Ag/(Ag+Au)/Re	$0 < \Theta(\text{Au}) < 1$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < 2 - \Theta(\text{Au})$
$\gamma_1$	M	M ( <b>Ag+Au</b> )/Au/Re	$1 < \Theta(\text{Au}) < M$	$0 < \Theta(\text{Ag}) < M - \Theta(\text{Au}) + 1$
$\alpha^*$	M	M Ag/Au/Re	$\Theta(\text{Au}) = 1$	$1 < \Theta(\text{Ag}) < M$

In **Abb. D 24 a** sind Ag-TD-Spektren für Filme dargestellt, die sich bei der Adsorption unterschiedlicher Mengen Ag und 1 ML Au ergaben. Man kann sagen, es handelt sich um unterschiedlich dicke Ag-Filme auf Au/Re(0001) (Eingangs wurden ja schon die Entmischungsvorgänge bei Ag+Au-Mischungen mit  $\Theta(\text{Au}) \leq 1$  ML beschrieben.). Der Hauptzustand des Spektrums ist der  $\alpha^*$ -Zustand, der große Ähnlichkeit zum  $\alpha$ -Zustand des Systems Ag/Re(0001) aufweist.



An dessen HT-Schulter bildet sich bei den Spektren mit  $\Theta(\text{Ag}) > 1$  ML ein weiterer Zustand aus, der sein Maximum bei etwa 1 ML Ag hat und somit einem Film aus Ag-Atomen zugeordnet werden müßte, der sich auf einer Lage Au befindet. Im Vergleich mit dem Spektrum mit 1 ML Ag lassen sich jedoch Unterschiede in der Temperaturlage erkennen. Offenbar kommt es während der Desorption doch zu einer Durchmischung der ersten Lage Gold mit dem Silber, was sich auch in der Ausbildung des  $\gamma_3$ -Zustandes ab 0,3 ML Ag dokumentiert. Es muß sich also um eine Silberschicht auf einem Ag+Au-Film handeln, der mit  $\delta_1$  bezeichnet wird.

Ein reiner Ag-Film auf der Au-Schicht wird nur durch das Spektrum mit 1 ML Ag repräsentiert, was zusätzlich noch eine  $\alpha^*$ -Schulter an der LT-Seite aufweist. Es kann hier kein Anteil des  $\gamma_3$ -Zustandes beobachtet werden.

**Abb. D 24 b** zeigt zwei Ag-TD-Spektren von Filmen, die aus fast gleichen Mengen Au und Ag bestehen. Das TD-Spektrum mit Anfangsbedeckungsgraden von 1,6 ML Ag bzw. Au weist zwei Zustände auf. Beide sind Ag-Atomen zuzuordnen, die aus einem Ag+Au-Legierungsfilm desorbieren, der über eine Goldlage an das Re gekoppelt ist. (Wie an der HT-Schulter zu erkennen ist, kann man auch hier von einer geringfügigen Durchmischung der ersten Goldlage und Silberatomen ausgehen.) Die beiden Zustände unterscheiden sich in der Filmstärke und in der Filmzusammensetzung. Der LT-Zustand  $\gamma_1$  gehört zu Ag-Atomen, die sich in der zweiten Lage des Legierungsfilmes (3. ML) befinden, der einen Anteil von 27 bis 67 % Au enthält. Der

HT-Zustand  $\gamma_2$  hingegen kann Ag-Atomen aus der ersten Lage des Legierungsfilmes (2. ML) zugeordnet werden, der einen Anteil von 67 bis 100 % Au aufweist.

Das Spektrum mit 2,4 ML Ag bzw. Au ist durch eine Überlagerung von verschiedenen Zuständen gekennzeichnet. Alle drei Zustände des Spektrums mit je 1,6 ML (hauptsächlich  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , evtl. auch  $\gamma_3$ ) tragen auch mit zu diesem Zustand bei, der durch seine Breite auffällt. In erster Näherung könnte einem Film vorliegen, der aus einer 3,8 ML dicken Legierung mit 40 bis 100 % Au besteht und über eine Au-Lage an das Re gekoppelt ist.

In **Abb. D 24 c** sind Ag-TD-Spektren dargestellt, die zu Filmen gehören, die aus 1,2 bis 1,3 ML Ag und unterschiedlich großen Mengen Au hergestellt wurden. Das Spektrum mit 0,6 ML Au weist wie die Spektren aus **Abb. D 19** und **Abb. D 20** den  $\delta_1$ - als LT- und den  $\gamma_3$ - als HT-Zustand auf.

Bei den Spektren mit höheren Au-Bedeckungsgraden kommt es wie schon in **Abb. D 24 b** zur Ausbildung der  $\gamma_1$ - und  $\gamma_2$ -Zustände, die Legierungsfilmern zugeordnet werden, die auf einer Lage Au auf Re adsorbiert sind. Diese sind beim Spektrum mit 1,25 ML Au noch recht gut getrennt.  $\gamma_1$  resultiert aus einem 16 bis 45 %-Au-Legierungsfilm in der 3. ML. Nach der Desorption dieser Lage bleibt ein Legierungsfilm der 2. ML übrig, der aus 45 bis 100 % Au besteht und dem der  $\gamma_2$ -Zustand zugeordnet wird.

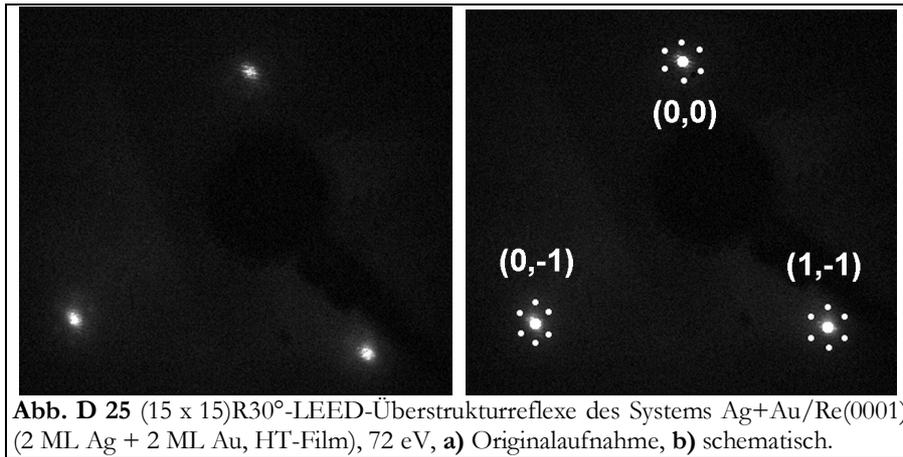
Die Spektren mit 2,0 und 5,7 ML Au haben ungefähr den gleichen verbreiterten Verlauf. (Eventuell zeichnet sich an der LT-Flanke eine Schulter ab.) Sie werden allerdings durch den  $\gamma_2$ -Zustand dominiert. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß sich  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  nicht hauptsächlich in der Schichtdicke als viel mehr im Au-Gehalt der Legierungsschicht unterscheiden. Diese besteht beim Spektrum mit 2,0 ML Au aus 45 bis 100 % Au und beim Spektrum mit 5,7 ML Au aus 80 bis 100 % Au.

### 3.2. LEED- und LEED-(I,V)-Messungen

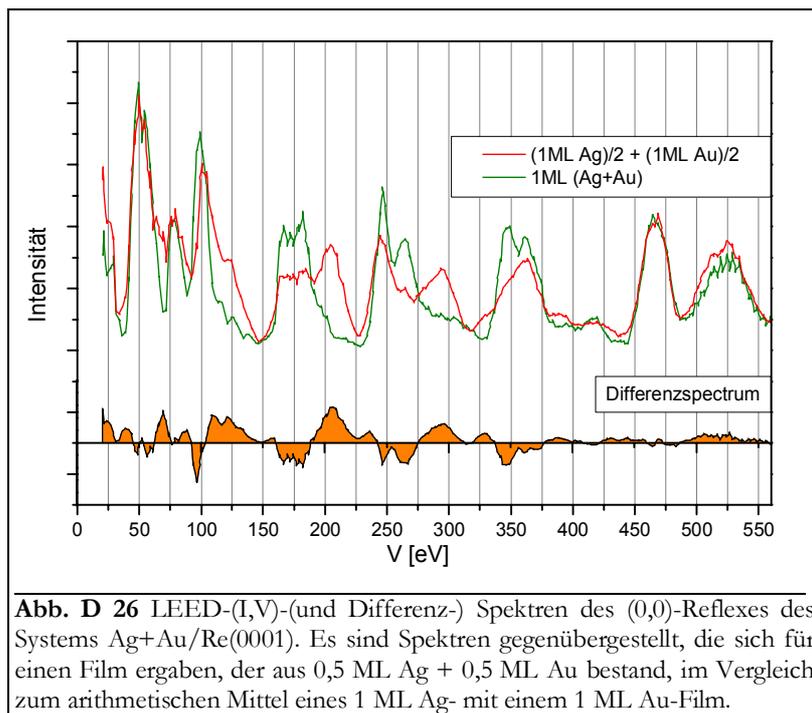
Wie in Teil C beschrieben, erhält man zwar für Submono- und Monolagenfilme der Systeme Ag/Re(0001) (Kap. C 2.2.1) und Au/Re(0001) (Kap. C 3.2.1) keine LEED-Überstrukturreflexe wohl aber für dickere Ag- bzw. Au-Filme: Für  $1 \text{ ML} < \Theta(\text{Ag}) < 10 \text{ ML}$  bzw.  $\Theta(\text{Au}) \approx 8 \text{ ML}$  werden Überstrukturen sichtbar, deren Periodizität etwa  $1/18$  ( $1/15$ ) der Re-Grundgitterreflexe entspricht. Sie werden auf ein- oder zweidimensionale Wellungen sowie auf Dislokationsstrukturen der Ag- bzw. Au-Adsorbatschicht zurückgeführt.

Bei Au+Ag-Filmen wird bis zu einem Gesamtbedeckungsgrad von 1 bis 3 ML im LEED-Bild keine Überstruktur beobachtet. Es kommt lediglich zu einer Aufhellung des Untergrundes und zu einer Verbreiterung der Grundgitterreflexe des Rheniums. Bei einem Bedeckungsgrad von 4 ML eines 1:1-Ag+Au-Legierungsfilmes entsteht jedoch aus diesen unscharfen Grundgitterreflexen eine unscharfe  $(15 \times 15)R30^\circ$ -Überstruktur, s. **Abb. D 25**, die sich von der Symmetrie her mit der Ag- $(15 \times 15)R30^\circ$ -Überstruktur aus **Abb. C 18 b** und von der Qualität her mit der Au- $(19 \times 1)R30^\circ$ -Überstruktur aus **Abb. C 28** vergleichen läßt.

Inwieweit es sich um die gleiche Überstruktur wie aus **Abb. C 18 c** handelt, bei der die  $(18 \times 18)$ -Überstrukturreflexe nicht aufgelöst werden können, bleibt fraglich. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß die Morphologie des Ag+Au-Legierungsfilmes ein Intermediat von der Silber- auf die des Goldfilmes widerspiegelt. Wie dort können entweder ein- oder zweidimensionale Strukturen vorliegen. Der Film ist möglicherweise relativ zerklüftet und weist eine schlechte Fernordnung auf. Dem gegenüber stehen STM-Untersuchungen, in denen innerhalb der ersten Lage Ag/Au(111) diffusionsbestimmtes Wachstum zu einer flachen Oberfläche führt [ChW91/1] und sich ein FM-Film bildet [CFS81/1].



Weitere Informationen über die Zusammensetzung der gemischten Monolage sollten LEED-(I,V)-Messungen liefern. Die in **Abb. D 26** dargestellten LEED-(I,V)-Spektren (und Differenzspektren) beziehen sich auf eine Legierungsschicht aus 0.5 ML Ag und 0.5 ML Au sowie das arithmetische Mittel einer 1 ML Ag- und einer 1 ML Au-Schicht. (An dieser Stelle wird auf die Überlegungen verwiesen, die schon im Zusammenhang mit den LEED-Messungen am Ag-Cu-System angestellt wurden, vgl. Kap. 2.3.)



Bei einer Adsorbatschicht, die aus reinen Au- und Ag-Inseln besteht, sollte sich ein LEED-Spektrum ergeben, das dem arithmetischem Mittel der Spektren einer 1,0 ML Au- und einer 1,0 ML Ag-Schicht entspricht. Handelt es sich jedoch bei der Au+Ag-Schicht um eine statistische Mischung, so sollte sich eine einheitliche, neue Verteilung der Adsorbataatome auf der Oberfläche ergeben, deren LEED-(I,V)-Spektrum sich von dem der „entmischten“ Schicht unterscheidet. Genau dies ist in **Abb. D 26** der Fall. Im Differenzspektrum sind starke Unterschiede der beiden o. a. Spektren sowohl im unteren als auch im Energiebereich bis 400 eV verdeutlicht. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß es sich um eine gut durchmischte Schicht aus Au und Ag handelt.

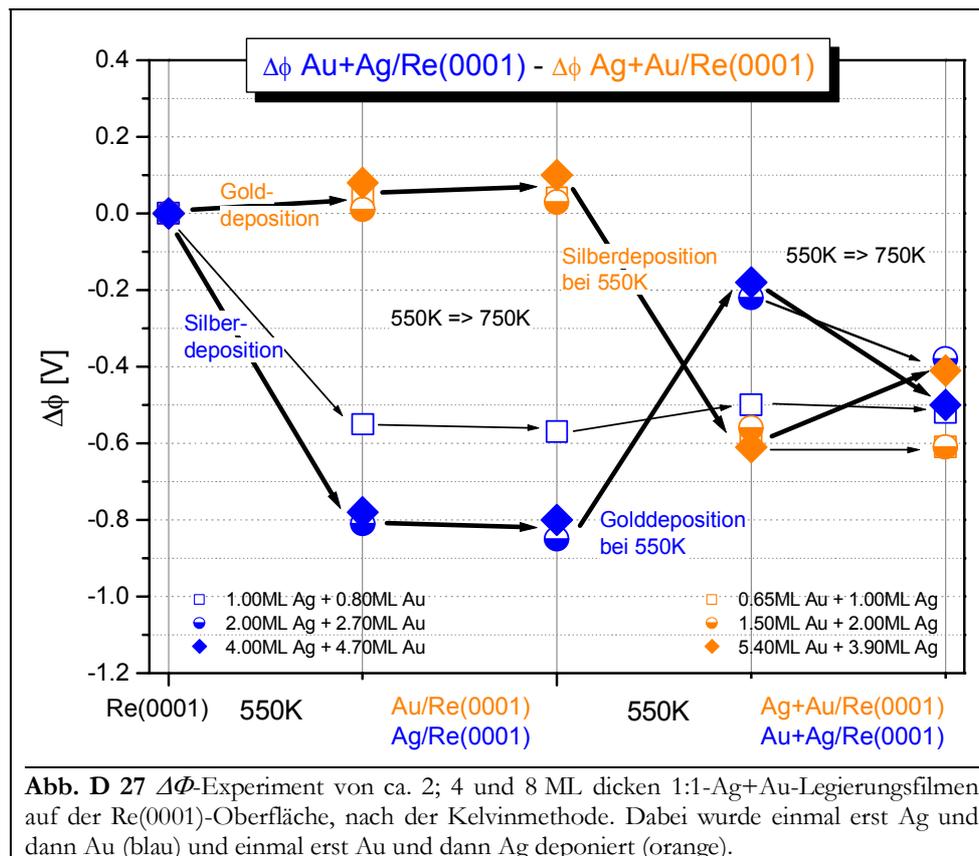
### 3.3. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Wie schon bei der TDS-Untersuchung der Subbilagen angeführt, scheint es so zu sein, daß es zwar in der ersten Lage Ag+Au zur Legierungsbildung kommt. Ab  $\Theta$  (Au) = 1 ML entmischen sich die Systeme jedoch derart, daß Au, als das Element mit der größeren Bindungsenergie zur Unterlage, die erste Lage füllt. Dies ist besonders interessant, da Ag und Au im Dreidimensionalen unbegrenzt mischbar sind.

Zur weiteren Untersuchung dieses Effektes wurde die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit des Systems Au+Ag als Funktion des Mischungsverhältnisses, des Bedeckungsgrades und der Temperatur gemessen. Diese Messungen boten sich deshalb an, weil die Adsorption von Silber auf Rhenium die Austrittsarbeit erniedrigt (vgl. Abb. C 21), die Adsorption von Gold auf Rhenium die Austrittsarbeit jedoch erhöht (vgl. Abb. C 31).

Die Änderung der elektronischen Struktur bei der Wechselwirkung zwischen Silber und Gold sind gering bis vernachlässigbar. Eventuelle Beeinflussungen der Austrittsarbeiten könnten aus einer Ladungskompensation zwischen beiden Elementen [BKS94/1] oder aus der unterschiedlichen Elektronegativität (Ag: 1,93; Au: 2.54) erwachsen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abb. D 27** dargestellt. Hier ist auf der Ordinatenachse die Änderung der Austrittsarbeit gegenüber der reinen Re(0001)-Fläche aufgezeichnet und auf der Abszissenachse der Fortgang des Experimentes.



Dieses wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde eine bestimmte Menge (ca. 1; 2 oder 4 ML) des einen Adsorbats bei 550 K aufgedampft und der erste  $\Delta\phi$ -Meßwert erhalten. Hierauf wurde die Probe auf 750 K etwa 1 min erhitzt und ein weiteres Mal gemessen. Dann wurde dieselbe Prozedur mit der gleichen Menge des anderen Adsorbats wiederholt. Dieses Verfahren wurde sowohl in der Reihenfolge Ag dann Au, als auch Au dann Ag durchgeführt. In

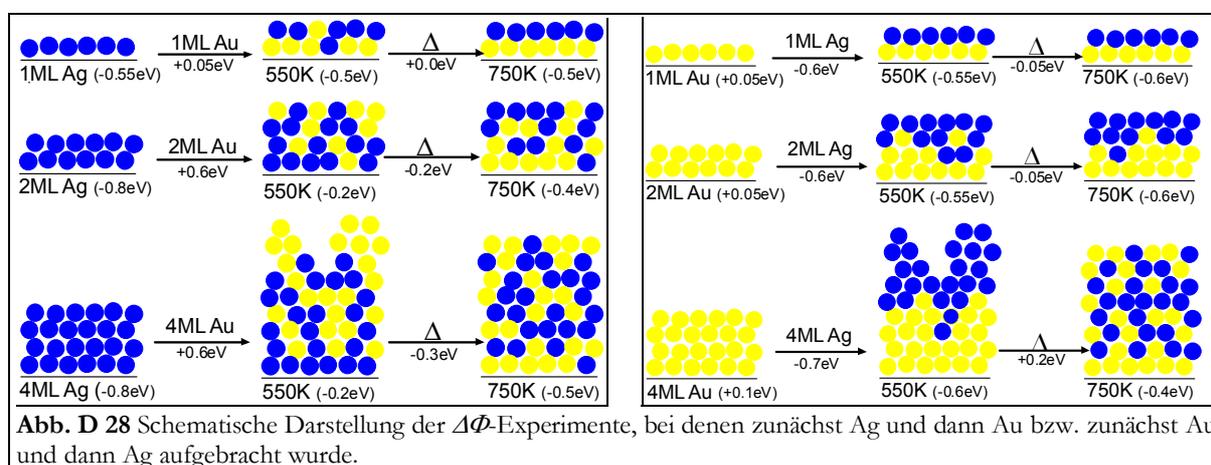
**Abb. D 27** sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. **Abb. D 28** zeigt mögliche Filmmorphologien zur Erklärung der auftretenden Effekte.

Die **Adsorption von 1 ML Ag** erniedrigt erwartungsgemäß die Austrittsarbeit. Ein Erhitzen der Probe glättet diesen wie auch alle anderen Filme und führt zu einer leichten Verstärkung der Erniedrigung. Wird jetzt 1 ML Au aufgedampft, so erhöht sich der Wert nur wenig, was den Schluß zuläßt, daß Ag gewissermaßen oben aufschwimmt und das Au direkt den Kontakt mit der Re-Oberfläche sucht. Das Erhitzen verstärkt den Effekt noch etwas.

Das **Aufbringen von dickeren Ag-Filmen** (2 ML und 4 ML) führt zu einer starken Absenkung der Austrittsarbeit (-0,8 eV), entsprechend der Ergebnisse des Systems Ag/Re(0001), vgl. Kap. C 2.4. Die Adsorption von Au auf diesen Schichten führt nun zu einem Anstieg dieses Wertes um 0,6 eV, was auf eine Durchmischung des Systems und eine jetzt vorliegende Oberfläche hindeutet, die sowohl Ag- als auch Au-Atomen enthält. Werden die Proben erhitzt, verringert sich die Austrittsarbeit wieder etwas, was auf eine Wanderung der Au-Atome aus der obersten Lage zur Re-Oberfläche hinweisen könnte.

Wie im Kap. C 3.4 ausgeführt, erhöht die Adsorption von **1 ML Au** auf Re(0001) die Austrittsarbeit um etwa 100 meV. Wird jetzt Ag aufgedampft, sinkt die Elektronenaustrittsarbeit wieder auf den Wert, den die Adsorption einer Lage Ag hervorruft und bleibt auch während des Erhitzens etwa konstant. Es scheint, als ob Ag auch unter diesen Bedingungen oben aufschwimmt.

Bei den Versuchen, bei denen zunächst **dickere Au-Schichten** adsorbiert wurden, bevor Ag aufgedampft wurde, kommt es jeweils zunächst zu einer leichten Durchmischung, die beim Erhitzen der Probe verstärkt wird. Bei den Versuchen mit 4 ML Ag + 4 ML Au glätten sich beim Erhitzen der Proben die anfänglich wahrscheinlich eher offenen Filme, was sich in einem leichten Anstieg von  $\Delta\Phi$  äußert. Ursache ist die Verminderung des Smoluchowski-Effektes (vgl. Kap. A 2.6.2), die die Austrittsarbeit erhöht.

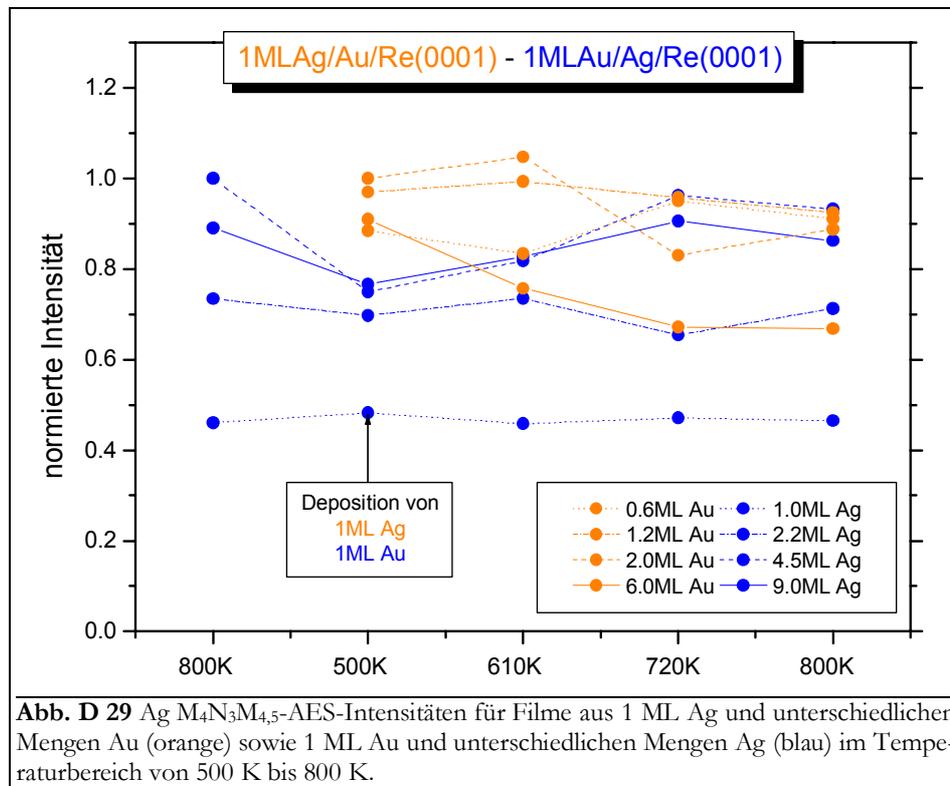


### 3.4. Auger-Elektronenspektroskopie

Das Verhalten von bis zu 9 ML dicken Au+Ag-Filmen wurde auch mittels Auger-Elektronenspektroskopie (AES) untersucht. In **Abb. D 29** sind die Signalintensitäten des stärksten Ag-Signals ( $M_4N_3M_{4,5}$ ) für zwei Experimente dargestellt.

Die blau dargestellten Kurven beziehen sich auf ein Experiment, bei dem zunächst ein etwa 1; 2; 4 oder 8 ML starker Ag-Film, danach ein 1 ML starker Au-Film aufgebracht und das Ganze dann auf 610 K, 720 K und 800 K erhitzt wurde. Besonders die Messungen der 4 bzw. 8 ML starken Ag-Filme lassen durch ein Absinken der Intensität eine Bedeckung des Ag-Films mit Au

vermuten. Wird dieser Film erhitzt, dringt das Au in das Ag ein (bzw. evtl. durch das Ag bis auf die Re-Oberfläche), und die Ag-Intensität steigt dadurch wieder an.



Orange ist das Experiment dargestellt, bei dem zunächst unterschiedlich dicke Au-Filme vorgelegt wurden, auf die dann 1 ML Ag aufgedampft wurde. Hier zeigen ebenfalls die Signale der dicken Filme (2,0 und 6,0 ML Au) an, daß es zu einem Eindringen des Silbers in das Gold kommt. Aus den Signalen der dünnen Filme (0,6 und 1,2 ML Au) kann man, sicherlich durch die erhöhte Meßgenauigkeit bedingt, keine Aussage über eine eventuelle Entmischung des Systems treffen.

Für beide Experimente kann man von einer thermisch aktivierten Durchmischung nacheinander aufgedampfter Ag- und Au-Filme mit  $\Theta > 2$  ML ausgehen, wie es in **Abb. D 28** dargestellt ist. Offenbar wird das dreidimensionale Legierungsverhalten dicker Filme aus einer Mischung beider Elemente durch die Gegenwart der Re-Oberfläche nicht gestört.

## 4. (2D-) Oberflächenlegierungen

### 4.1. Vorbemerkung

Befaßt man sich mit Oberflächenlegierungen, stellt sich zunächst die Frage, wie der Begriff „Legierung“ bzw. „Oberflächenlegierung“ überhaupt definiert ist. Beispielsweise könnte eine Legierung durch eine statistische oder geordnete Verteilung der Legierungspartner gekennzeichnet sein. Man könnte auch auf Grund der Ausbildung gemeinsamer elektronischer Zustände, die sich beispielsweise im Leitungsverhalten für Elektronen oder auch in einer gegenüber isolierten Molekülen abgesenkten Bindungsenergie äußert, Aussagen darüber treffen, ob eine Legierung vorliegt oder nicht.

Im Falle von Oberflächenlegierungen ist zu berücksichtigen, wie weit die Legierungsbildung ins Volumen hineinreicht – daß also zumindest im Grenzgebiet Substrat/Adsorbat die Dimensionalität des Systems reduziert ist. Für die vorliegende Betrachtung wollen wir die Ausbildung einer Legierung durch folgende Punkte als bestätigt ansehen:

- eine Mischung der Legierungspartner auf atomarer Ebene,
- interne Paar-Wechselwirkungsenergien der Legierungspartner in der Größenordnung der derer innerhalb der Einzelkomponenten selbst.

Im folgenden soll an drei unterschiedlichen, letztlich aber doch miteinander in Beziehung stehenden Fällen beschrieben werden, wie sich der Einfluß

1. der verringerten Dimensionalität und
2. der Morphologie der Substratoberfläche

auf die Legierungsbildung auswirkt.

Es werden die Zweikomponentensysteme Pd/Re(0001), Ag/Au(111), Ag/Cu(111) bzw. Cu/Au(111) sowie die Quasidreikomponentensysteme Ag+Cu/Re(0001) und Ag+Au/Re(0001) beschrieben. (Der Begriff der Quasi-n-Komponentensysteme wurde bereits in Kap. A 3.5 für Systeme eingeführt, die neben n-1 stofflichen Komponenten leere Gitterplätze als n-te Quasikomponente auf einer Substratoberfläche besitzen.) Die ersten drei Systeme stimmen in der Anzahl ihrer Legierungskomponenten überein, die letzten vier haben eine ähnliche stoffliche Zusammensetzung.

Eine zentrale Stellung nimmt dabei die Verringerung des *misfits* ein, der im zwei- gegenüber dem dreidimensionalen Fall auf Grund der geringeren Zahl nächster Nachbarn reduziert wird, vgl. Kap. C 6. Durch den Einfluß der Substratoberfläche mit einem Abstand der nächsten Nachbarn, der (im Falle des Systems Ag+Cu/Re(0001)) zwischen denen der Adsorbate liegt, kommt es zu einer weiteren Stabilisierung der Legierung.

### 4.2. Das Zweikomponentensystem Pd/Re(0001)

Pd und Re sind im Volumen fast nicht mischbar [HaA58/b]. Warum dies trotz der ähnlichen Gittertypen (Pd: fcc und Re: hcp) und des verschwindend geringen *misfits* von 0,4 % der Fall ist, ist unklar. Wie allerdings in Kap. 1 beschrieben wurde, kommt es zumindest im oberflächennahen Bereich des Systems Pd/Re(0001) zur Durchmischung.

Die nachfolgende Tabelle gibt über die Mischbarkeit von Systemen Auskunft, die in bezug auf das dreidimensionale Legierungsverhalten dem Pd/Re-System ähnlich sind [HaA58/b]:

max. Mischbarkeit	Ta	Mo	W	Re	Ru
Ni	70 %	100 %	47 %	k. A.	12 %
Pd	72 %	48 %	14 %	4,4 %	2,6 %
Pt	84 %	40 %	100 %	100 %	80 %

Wie in Kap. A 2.5.1 dargestellt, kann nach NORSKOV und BESENBACHER aus thermodynamischen Daten auf die Mischungs- und Segregationstendenz von Oberflächensystemen geschlossen werden [CRS97/1]. Eine solche thermodynamische Betrachtung erscheint einleitend als sinnvoll.

Es ergeben sich sowohl für die Wechselwirkungen von Ni, Pd, Pt und Co mit Re(0001), als auch für Pd mit Ru(0001) negative Segregationsenergien (s. Kap. A 2.5.1), was bedeutet, daß die betreffenden Adsorbate eigentlich nicht in die Substratoberfläche eindringen sollten. Für die Entmischungstendenz von Pd/Re spricht auch die um  $-1,6 \text{ J/m}^2$  geringere Oberflächenenergie von Palladium. (Hinsichtlich dieser thermodynamischen Größe ist eine Oberfläche aus Pd (anstatt aus Re) der für das Gesamtsystem energetisch günstigere Zustand.)

Ni, Pd und Co auf Re(0001) sowie Pd auf Ru(0001) weisen mit negativen Mischungsenergiewerten (s. Kap. A 2.5.1) keine Mischungstendenz auf, eine Ausnahme bildet Pt/Re(0001).

Bei den Untersuchungen des Pd-Wachstums auf der Re(0001)-Oberfläche hat sich herausgestellt, daß es zu einer thermisch aktivierten Legierungsbildung zwischen Pd und Re an der Substratoberfläche kommt. Bei den LT-Filmen (550 K) bilden sich, wie z. B. auch bei der Münzmetalladsorption (vgl. Teil C) Pd-Filme auf der Oberfläche aus. Wird die Probertemperatur jedoch auf über 1000 K erhöht (HT-Filme), kommt es zur Ausbildung einer Oberflächenlegierung, wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird.

## 4.2.1. Lagenwachstum der LT-Filme

### 4.2.1.1. Der Submonolagenbereich

Das LT- $\Delta\Phi(\Theta)$ -Spektrum weist im Bereich der ersten Monolage Besonderheiten auf: Zunächst kommt es zur Abnahme der Elektronen-Austrittsarbeit um ca. 0,15 eV. Nach dem Durchlaufen des darauf folgenden Minimums bei etwa 0,1 ML kommt es zu einem starken Anstieg auf 0,2 eV bei 1 ML, der mit der höheren Austrittsarbeit des Pd gegenüber dem Re zu erklären ist. Der Abfall von  $\Delta\Phi$  könnte einen verstärkten Elektronentransfer vom Pd zum Re widerspiegeln, der bei höheren Bedeckungsgraden (ca. 0,5 ML und bei HT-Filmen) nicht mehr auftritt.

Eine ungewöhnliche Abnahme von  $\Delta\Phi$  um 0,6 eV bei 1 ML Pd/W(110) wird von BAUER et al. beschrieben [Bau82/1] und von RODRIGUEZ et al. dem verstärkten Ladungstransfer zwischen Pd und W zugeschrieben [RCG94/1]. Für das System Pd/W(100) beobachten BAUER et al. bei etwa 0,3 ML und Temperaturen allerdings oberhalb von 510 K die Ausbildung eines Minimums in den  $\Delta\Phi$ -Kurven, das bei den LT-Kurven nicht auftritt [PRB81/1]. Dies erklären sie mit der Rekonstruktion der W(100)-Oberfläche, die bedingt, daß Pd-Atome ungeordnet in die oberste Substratlage inkorporiert werden. Inwieweit eine solche Erklärung auch hier möglich ist, konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht geklärt werden.

Daß es in diesem Bedeckungsgradbereich zu starken Wechselwirkungen zwischen Pd und Re kommt, wurde allerdings auch aus dem Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades deutlich. Hier kommt es bei den LT-Proben des Systems Pd/Re(0001) im Bereich bis 0,25 ML zu einem Verlauf, der oberhalb dessen liegt, der den HT-Proben zuzuordnen ist.

Der weitere Verlauf der Desorptionsenergie im Bereich bis etwa 0,75 ML ist durch einen Anstieg um etwa 50 bis 80 kJ/mol gekennzeichnet. Wie beim System Au/Re(0001) (vgl. Kap. C 3.1.2) kann dieser Anstieg mit der vermehrten attraktiven Wechselwirkung der Adteilchen

erklärt werden, weil mit steigendem Bedeckungsgrad die Koordination der Pd-Atome immer mehr zunimmt.

Es darf aber nicht vergessen werden, daß sich das System (bei Desorptionstemperaturen  $T > 1350$  K) in einem Zustand befindet, bei dem sich Adsorbatinseln bereits aufgelöst haben. Die kritische Temperatur für diesen Phasenübergang sollte also unterhalb von 1350 K liegen. Für das System Pd/W(110) wurde durch  $\Delta\Phi$ -Messungen ein Wert von  $T_c = 1170$  K [KoB85/1] und durch TD-Messungen ein Wert von 1360 K bestimmt [ScB80/1], vgl. auch Literaturtabelle im Anhang. Nach den Gleichungen (C2) bzw. (C3) ergeben sich daraus Paar-Wechselwirkungsenergien, je nach verwendeter Näherung, von  $\leq 7,5$  kJ/mol (BWA) bzw.  $\leq 9,1$  kJ/mol (QCA).

Über die Submonolagenmorphologie des Systems Pd/Re(0001) kann auf Grund des geringen Informationsgehaltes der Meßwerte in diesem Bereich wenig ausgesagt werden. Ein Grund dafür ist der schon in Kap. 1.2 äußerst geringe *misfit* des Systems von 0,4 %.

Wie aus den LEED-Untersuchungen hervorgeht, bildet sich keine ungeordnete Struktur. Offenbar kommt es zum Wachstum von ausgedehnten Adsorbatinseln auf der Oberfläche, die im LEED-Bild scharfe (1 x 1)-Reflexe hervorrufen. Dieses Ergebnis wird auch von CAMPBELL et al. gefunden (und leider nicht weiter diskutiert) [CRG92/1] sowie vom System Pd/Ru(0001) berichtet [CRG92/1, Par88/1, KoB99/1]. Es ist anzunehmen, daß es sich um eine pseudomorphe Anordnung der Pd-Atome auf der Oberfläche handelt, weil bei Pd/Re(0001) keine Überstrukturreflexe beobachtet werden, wie z. B. bei den Systemen (mit größerem *misfit*) Ni/Re(0001) [KoB99/1], Ni/W(110) [KoB84/3] oder Ni/Mo(110) [TiB90/1] ab etwa 0,5 ML. Aus den STM-Aufnahmen des Systems Ni/Re(0001) [SFR97/1] geht hervor, daß dort bei 300 K große, kompakte Inseln erscheinen und die erste Adlage bis zu 90 % gefüllt wird, bevor Nukleation in der zweiten Adlage einsetzt.

Beim System Pd/Mo(110) kommt es bei 0,9 ML zu einem cp-ps-Übergang, was ein Hinweis auf sehr starke attraktive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen ist [PBP85/1]. Die Ausbildung kompakter Inseln (s. o.) spricht aber gleichzeitig für eine hohe Mobilität der Adatome auch schon bei Raumtemperatur. Beim System Co/Re(0001) kommt es bei 300 K ebenfalls zur Ausbildung eines ps-Filmes, der jedoch aus sehr vielen kleinen, fraktalen Inseln aufgebaut ist. Dies konnte von PARSCHAU et al. durch STM- und LEED-Aufnahmen gezeigt werden [PaC99/1]. Auch hier wird die zweite Adlage bevölkert, bevor die erste vollständig gefüllt ist (etwa bei 0,8 ML).

Im Hinblick auf die elektronischen Wechselwirkungen der Pd-Atome der ersten Lage mit dem Rhenium lassen die Meßergebnisse unterschiedliche Schlüsse zu. Bei den XPS-Messungen konnten innerhalb der Fehlertoleranz keine Verschiebungen der energetischen Lage der untersuchten Pd- und Re-Rumpfniveaus beobachtet werden. Verschiedentlich wird allerdings in der Literatur von einer chemischen Verschiebung der Pd-Rumpfniveaus des Monolagenfilms im Gegensatz zur Oberfläche des Pd-Kristalls auf verschiedenen Substraten berichtet. Insbesondere für Re als Substrat veröffentlichten RODRIGUEZ et al. Werte von +0,4 bis +0,7 eV [Rod96/1, RCG94/1, RCG92/1, CRG92/1]. Sie erklären dies mit einem Ladungstransfer vom Pd zum Re hin, auf Grund des Gefälles in der Elektronendichte. Für Substrate, die eine höhere bzw. geringere Elektronendichte als Re haben, konnten geringere bzw. stärkere Verschiebungen beobachtet werden, vgl. Kap. A 2.6.1.

#### 4.2.1.2. Ausbildung von Lagen und Multilagen

Wie aus den TD-Spektren hervorgeht, kommt es beim Palladium zur Ausbildung von zwei Lagenzuständen,  $\beta_1$  und  $\beta_2$ . Außerdem entwickelt sich bei höheren Anfangsbedeckungsgraden ein Multilagenzustand  $\alpha$ , dessen Desorptionsenergie ab 4 ML im Bereich der Sublimationsenthalpie des Pd liegt. Mit den Erfahrungen zur Münzmetall-desorption (vgl. Kap. C 1.1, C 2.1 und C 3.1) kann aus einem solchen Verlauf der TD-Spektren auf einen Wachstumsmechanismus

SK<sub>2</sub> geschlossen werden, bei dem auf zwei geschlossenen Lagen dreidimensionale Kristallite aufwachsen.

Dieses Ergebnis wird durch die Erkenntnisse aus den XP-Spektren gestützt. Im Bereich bis 2 ML ist der Verlauf der Pd- und besonders der Re-Intensitäten mit dem Bedeckungsgrad für HT- (1000 K) und LT-Proben (550 K) nahezu identisch. Bei 1 ML ist sowohl in den HT- als auch den LT-Re-Kurven die Ausbildung einer Schulter zu beobachten. Diese Schulter kann man als Zeichen für den Abschluß einer Lage ansehen. Sie ist wahrscheinlich deshalb nicht in den Adsorbatkurven sichtbar, weil in diesem Bedeckungsgradbereich viel mehr Re- als Pd-Atome spektroskopiert werden. Weiterhin ist zu bemerken, daß sich der Verlauf der LT-Pd-Kurven im Gegensatz zu den HT-Kurven doch bei etwas höheren Bedeckungsgraden (bzw. kleineren Intensitäten) befindet, was ein Hinweis auf einen unterschiedlichen Füllungsgrad der zweiten Lage der HT- und LT-Proben sein kann.

Bei 2 ML schließlich kommt es sowohl bei den Re- als auch (besonders ausgeprägt) bei den Pd-Kurven zur Ausbildung eines Knickes im Intensitätsverlauf mit einem anschließenden nahezu exponentiellen Verlauf. Sowohl die Signale der HT- als auch der LT-Proben sind temperaturabhängig. Der XPS(T)-Verlauf (vgl. auch Kap. 4.2.2) beinhaltet einerseits die generelle Vergrößerung des Substratsignals mit zunehmender Temperatur und kann auf die Glättung des Filmes zurückgeführt werden, wie es auch bei den Münzmetallen in Teil C getan wurde. Zusätzlich sind komplizierte Details sichtbar, die in Kap. 1.3 und Kap. 4.2.2 beschrieben werden.

Der gesamte XPS( $\theta$ )-Verlauf spricht wieder für einen SK<sub>2</sub>-Wachstumsmechanismus, der auch für die Systeme Pd/Mo(110) [PBP85/1], Ni/Ru(0001) [KoB99/1], Ni/W(110) [KoB84/1, CRG90/1], Ni/Mo(110) [TiB90/1], Pt/W(110) [MSD91/1, KoB94/1] und Co/Re(0001) [PaC99/1, Sch98/d] gefunden wurde. Für das Pd-Wachstum auf glatten Übergangsmetalloberflächen wurden durchweg SK-Mechanismen angegeben: Pd/Ru(0001) SK<sub>4</sub> [Par88/1] und SK<sub>3</sub> [KoB99/1], Pd/W(110) SK<sub>3</sub> [ScB80/1], Pd/Ta(110) SK<sub>1</sub> [KSB90/1].

Daß im gesamten Bedeckungsgradbereich keine LEED-Überstrukturreflexe bei relativ scharfen Grundgitterreflexen auf einem nicht aufgehellten Untergrund beobachtet werden konnten, ist ein Zeichen dafür, daß es sich durchweg um ps-Filme handelt, wobei natürlich wegen verschwindend geringen *misfits* die Unterscheidung in ps oder cp bedeutungslos wird.

#### 4.2.2. Legierungsbildung bei den HT-Filmen

Der deutlichste Hinweis auf eine Oberflächenlegierung zwischen Pd und Re(0001) ist die veränderte Spektrenform des  $\beta_1$ -Zustandes der HT- (1000 K) gegenüber den LT-TD-Spektren (550 K) des Palladiums. Wie schon in Kap. 1.1.1 angeführt, ist der HT- $\beta_{1a}$ -Zustand durch eine Desorptionsordnung von  $n = 1$  gekennzeichnet, was der Desorption aus einer Mischphase zugeordnet werden kann. Beim LT-Film wird eine Desorptionsordnung von  $n = 0$  beobachtet und könnte auf den Phasenübergang der zweidimensionalen Verdampfung zurückzuführen sein, der auch bei den Systemen Cu;Ag/Re(0001) auftrat, vgl. Kap. C 1.1 und C 2.1. Allein durch das Aufwachsen von Lagen, die sich physikalisch auf der Substratoberfläche befinden, kann die Verbreiterung des  $\beta_{1a}$ -Zustandes nicht erklärt werden. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen Cu;Ag;Au/Re(0001) werden für unterschiedlich präparierte Proben im Bereich bis 2 ML auch keine neuen Zustände beobachtet.

Die Verbreiterung der LT-Flanke des HT- $\beta_2$ -Zustandes und die verstärkte Ausbildung des HT- $\beta_{1b}$ -Zustandes (jeweils gegenüber LT) sind weitere Hinweise auf Legierungsbildung. Auch beim System Sn/Mo(110) [TiB88/1] und beim System V/W(110) [KoB00/1] wird das Auftreten eines neuen Desorptionszustandes zwischen denen der ersten und zweiten Lage bzw. einer LT-Schulter des HT-Zustandes beobachtet und der Legierungsbildung zugeschrieben.

Der Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades reflektiert die Legierungsbildung insofern, als daß  $E_{des}$  ab 0,75 ML bis weit unter den Wert der Sublimationsenthalpie

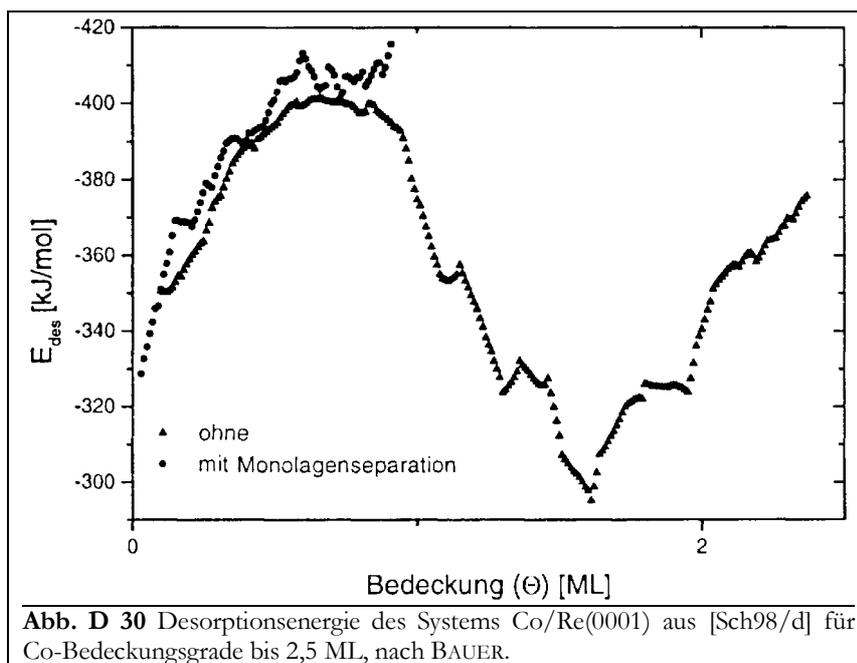
des Pd abnimmt. Diese Abnahme erscheint zunächst ungewöhnlich, wenn man mutmaßt, daß die Legierung energetisch begünstigt sein sollte. Die aus einfacher thermodynamischer Sicht neben der Energie wichtigste Triebkraft zur Bildung einer Legierung ist die Entropie. Gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (D1)$$

wächst der Beitrag der Entropie zur Triebkraft der Legierungsbildung gegenüber dem enthalpischen Beitrag proportional zu  $T$  an, was das bevorzugte Eintreten der Legierungsbildung bei der HT-Probe erklären kann. (Daß es beispielsweise beim System Co/Re(0001) bei erhöhten Temperaturen zur Ausbildung von geordneten Legierungsphasen kommt [PaC99/1, Sch98/d], zeigt aber auch, daß der Einfluß der Entropie nicht so groß wie beim Pd ist.)

Bei den Systemen Ni/Mo(110) und Co/Mo(110), bei denen Legierungsbildung für  $\Theta \geq 1$  ML angenommen wird, kommt es nach einem anfänglichen Anstieg von  $E_{des}$  ab etwa 0,1 ML zu einer Abnahme der Desorptionsenergie um etwa 50 kJ/mol (Ni) bis 30 kJ/mol (Co) [TiB90/1]. Dieser Abfall wird von den Autoren nicht diskutiert, könnte aber als Zeichen für die bereits hier einsetzende Legierungsbildung gelten. Diesbezüglich kann die  $\Theta$ -Abhängigkeit der Desorptionsenergie mit derjenigen der Systeme Ag+Cu/Re(0001) und Ag+Au/Re(0001) verglichen werden. In den letztgenannten Fällen wird die Funktion  $E_{des}(\Theta)$  von der Ag-Cu- bzw. Ag-Au-Wechselwirkungsenergie bestimmt, deren Einfluß größer ist als die Summe der Ag-Ag- und Cu-Cu- bzw. Au-Au-Wechselwirkungsenergien, s. auch Kap. 4.4.1.3.

Ein ähnlicher Verlauf der Desorptionsenergie mit  $\Theta$  kann beim System Co/Re(0001) beobachtet werden, s. **Abb. D 30**. SCHLATTERBECK erklärt das Auftreten des Minimums bei 2 ML und 300 kJ/mol (80 kJ/mol unterhalb der Sublimationsenthalpie des Co) mit der Entmischung der Legierung innerhalb der ersten Lage beim Aufwachsen der zweiten Lage bzw. dem umgekehrten Prozeß bei der Desorption [Sch98/d]. Es soll zum Verlust von Bindungspartnern für die Atome der zweiten Lage kommen und damit zum Abfall von  $E_{des}$ . Für einen komplizierten Desorptionsmechanismus sprechen auf jeden Fall die *order plots* des Systems Co/Re(0001), die den hier gezeigten (vgl. Abb. D 3) ähneln.



Die Überwindung des *misfits* des Systems Co/Re(0001) kann als Erklärung der Triebkraft der Legierungsbildung natürlich auf das Pd/Re-System nicht übernommen werden. Ebenso ist der

von SCHLATTERBECK vorgeschlagene Desorptions- und Legierungsbildungsmechanismus nicht auf das hier betrachtete System übertragbar. Offenbar muß der Abfall der Desorptionsenergie von einem Bedeckungsgrad von 0,75 ML an eine andere Ursache haben, die allerdings mit der Bildung einer Oberflächenlegierungsphase zwischen Pd und Re(0001) in Zusammenhang zu bringen ist:

So gibt es mannigfaltige Ergebnisse von CO-TD-Spektren, bei denen aus der Änderung des Adsorbatverhaltens auf eine sehr stark geänderte elektronische Struktur geschlossen werden kann. Verschiedene Autoren berichten davon, daß Submonolagen Pd im Gegensatz zur jeweils reinen Substratoberfläche kein CO adsorbieren: Pd/Ru(0001) [Par88/1], Pd/Mo(110) [PBP85/1], Pd/Ta(110) [RMS86/1] (und Ni/Rh(111) [WBM93/1]). Für das System Pd/Ta(110) wird weiterhin von einer Abnahme der Bindungsenergie für CO von 140 auf 60 kJ/mol bei Ausbildung der Lage Pd berichtet [KSB90/1]. Bei den Systemen Pd/Re(0001)-st [RCG94/1], Pt/Ru(0001) [MSG98/1] und La/Rh(100) [KRR01/1] erscheint ein neuer CO-TD-Zustand (der zwischen den thermischen Positionen des CO-Zustandes auf reinem Substrat (Re, Ru, Rh) als auch auf reinem Adsorbat (Pd, Pt, La) liegt).

Beim La/Rh-System dokumentiert sich die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Metallen zusätzlich durch eine Verschiebung der Bindungsenergie der La5p-Elektronen im XPS. Rechnungen für das System Pd/Ta(110) [Wu95/1] ergeben einen starken Ladungstransfer vom Pd zum Ta mit der damit verbundenen positiven Aufladung und Änderung der elektronischen Eigenschaften des Pd, etwa bezüglich der Lage der Bindungs- und Valenzbänder. Für das Pd/Re-System könnte etwas ähnliches vermutet werden.

Daß die neu gebildete Pd/Re(0001)-Phase Fernordnung aufweist (z. B.  $c(2 \times 2)$  wie beim La/Rh(100) bzw. Co/Re(0001) [PaC99/1, Sch98/d] oder  $p(3 \times 1)$  wie beim Pd/Mo(110) [PBP85/1] bzw. Pd/W(110) [ScB80/1]) oder eine ungeordnete Struktur besitzt (wie bei den restlichen o. a. Literatursystemen), kann auf Grund der  $(1 \times 1)$ -LEED-Struktur zwar nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch unwahrscheinlich.

Eventuelle elektronische Verschiebungen der XP-Signale konnten einerseits wegen der ungenügenden Energieauflösung des verwendeten Analysators leider nicht empfindlich genug detektiert werden. Andererseits könnte ein kleiner Anteil an XP-Elektronen aus verschobenen Rumpfniveaus aber auch ein Hinweis darauf bzw. eine Bestätigung dafür sein, daß nur ein relativ geringer Prozentsatz der adsorbierten Teilchen an der Legierungsbildung beteiligt ist. (Immerhin ist das Minimum der Desorptionsenergie bereits 0,25 ML nach dem Einsetzen des Abfalls von  $E_{des}$  erreicht. Offenbar ist die Bildung einer Oberflächenlegierung energetisch günstiger als die einer Volumenlegierung [KJL00/1].

Der Abfall der Desorptionsenergie ab 0,75 ML könnte nun damit erklärt werden, daß diese neu gebildete Legierungsphase (mit veränderter elektronischer Struktur) einen Adsorptionsplatz für Pd-Atome auf der Oberfläche zur Verfügung stellt, der energetisch ungünstiger ist, als ein solcher der reinen Re-Oberfläche. Offenbar ist die elektronische Wechselwirkung der auf diesen Plätzen adsorbierten Teilchen mit der PdRe-Oberfläche gegenüber der mit der Re-Oberfläche geschwächt, äquivalent der o. a. CO-Adsorption. Die verminderte Bindung der Adsorbate an die Oberfläche ist bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. 4 ML beobachtbar, da erst dort der Wert der Sublimationsenthalpie des Pd erreicht wird.

Daß Legierungsbildung nicht bereits unterhalb von 0,75 ML eintritt und daß die Legierungsschicht mit einer Pd-Lage bedeckt ist, kann mit der etwa nur halb so großen Oberflächenenergie des Pd im Hinblick auf das Re erklärt werden, die bei Pd-Terminierung dem System zu einer geringeren Gesamtenergie verhilft. Ein solches Verhalten kann häufig auch bei anderen Systemen beobachtet werden: La/Rh(100) [KRR01/1], Pd/Cu(100) [MSL95/1, MSL96/1, YSC93/1], Pd/Al(100) [SSS96/1], Pd/Al(111) [SGV90/1] aber auch Ag/AgCu/Re(0001) bzw. Ag/AgAu/Re(0001), vgl. Kap. 2 und Kap. 3.

Pd-Wachstum auf der neu gebildeten Legierungsphase könnte sich auch in der  $\Delta\Phi(\Theta)$ -Abhängigkeit widerspiegeln. Diese Vermutung fußt darauf, daß die Elektronenaustrittsarbeit bei der LT-Probe (550 K), bei der keine Legierungsbildung auftritt, im gesamten untersuchten Bedeckungsgradbereich weiter ansteigt. Das gleiche Verhalten beobachten BAUER et al. beim System Ni/W(110) und erklären dies ebenfalls mit dem Auftreten einer Oberflächenlegierung [KoB84/3]. Eine Abnahme von  $\Delta\Phi$  bei Temperaturerhöhung von 600 auf 1100 K wird auch beim System 8 ML Pd/W(211) durch das Auftreten einer Legierung induziert [KPA98/1].

Insbesondere kann durch den  $(\Theta)$ -Verlauf der XP-Spektren bei höheren Bedeckungsgraden (z. B. 10 ML) nicht ausgeschlossen werden, daß die Legierungsschicht auch aus mehr als nur einer Lage besteht.

Der XPS(*T*)-Verlauf ist besonders für Bedeckungsgrade > 2 ML durch mehrere Steigungswechsel gekennzeichnet. Diese könnten thermisch aktivierte Änderungen der Filmmorphologie widerspiegeln, aber auch auf die Legierungsbildung hinweisen. Der Versuch der genaueren Zuordnung wurde bereits in Kap. 1.3 unternommen. In der Literatur wird zumeist ein einziger Steigungswechsel oder der Steigungswechsel bei geringer Temperatur morphologischen Änderungen der Adlage(n) zugeordnet. Weitere Steigungswechsel oder Minimum/Maximumstrukturen im XPS(*T*)-Verlauf werden oft als Zeichen einer Legierungsbildung angesehen.

In der folgenden Tabelle wird dies deutlich. Hier ist für verschiedene potentielle Legierungssysteme angegeben, wie von den Autoren aus dem XPS(*T*)-Verlauf auf das Auftreten von morphologischen Änderungen und/oder von Legierungsbildung geschlossen wird. Hierzu sind die Anzahl der Steigungswechsel (# starker  $\Delta I$ ) sowie das Vorhandensein einer Minimum/Maximumstruktur (Min/Max?) angegeben:

Systeme	# starker $\Delta I$	Min/Max?	Legierung?	Literatur
Pt/W(110), Ni/Ru(0001), Ni;Pd/W(111)	1	nein	nein	[MSD91/1], [KoB99/1], [KoB99/2]
Pd/Ru(0001), Pd/W(110), Pd/W(100)	2	nein	nein	[Kob99/1], [ScBb80/1], [PRB81/1]
Pd/W(221), Pd/Mo(111)	1	nein	ja	[KPA98/1], [GCM95/1]
Pd/Ta(110), Fe; Co/Mo(110)	1	ja	ja	[RMS86/1], [TiB90/1]
Pd/Mo(110), Ni/Mo(110), Rh/W(111)	2	nein	ja	[PBP85/1], [TiB90/1], [KoB99/1]
Rh;Fe/Ru(0001)	2	ja	ja	[KoB99/1]

### 4.3. Zweikomponentensysteme aus Cu, Ag und Au

Die drei Metalle Cu, Ag und Au bilden im Volumen drei unterschiedliche Formen von Legierungssystemen, vgl. Kap. A 1.8. Das Cu+Ag-System weist eine Mischungslücke von  $\geq 81\%$  auf, während das Ag+Au-System eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ausbildet. Beim Au+Cu-System werden sogar geordnete Legierungsphasen wie Au<sub>3</sub>Cu, AuCu oder Cu<sub>3</sub>Au beobachtet. Es stellt sich die Frage, warum nicht auch beim Cu+Ag-System eine dreidimensionale Mischung vorliegt und ob bzw. wie es erreicht werden kann, daß auch hier die Schwelle zur Mischbarkeit überschritten wird.

In diesem Zusammenhang erscheint eine thermodynamische Betrachtung sinnvoll. Nach NORSKOV und BESENBACHER kann aus der Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Zusammensetzung des Systems (für jeweils dicht gepackte Lagen) auf deren Mischungs- und Segregationstendenz geschlossen werden [CRS97/1], vgl. Kap. A 2.5.1. Danach sollte es bei allen möglichen Kombinationen der drei Metalle zur Ausbildung von Mischkristallen auf der Oberfläche kommen. Segregierende Systeme sind dementsprechend Au/Cu, Ag/Cu und Ag/Au. Bei Cu/Au, Cu/Ag und Au/Ag sollte es umgekehrt möglich sein, daß aufgebracht Adsorbat ins Substrat eindringt.

#### 4.3.1. Segregations- und Adsorptionssysteme

Oberflächenlegierungen können auf unterschiedlichen Wegen gebildet werden. Eine Möglichkeit wäre, in einem Kristall, der aus einer definierten Legierung zweier Komponenten besteht, durch Temperaturerhöhung Segregationsprozesse auszulösen, die dann zur Anreicherung der einen Komponente an der Oberfläche führen und eine neue Legierungsphase bilden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, auf einen Kristall, der aus nur einer Komponente besteht, die zweite Komponente zu adsorbieren und evtl. ebenfalls nach Temperaturerhöhung die Legierungsphase zu erhalten.

Bei Systemen, bei denen die Oberflächenlegierung als Folge der Segregation gebildet wird, handelt es sich im Gegensatz zu Adsorptionssystemen immer um Gleichgewichtsprozesse. Bei letzteren muß nämlich damit gerechnet werden, daß das Adsorbat ins Volumen diffundiert und damit völlig von der Oberfläche verschwindet [BCT01/1]. Da Oberflächenkinetiken meistens viel schneller ablaufen als die Volumendiffusion, kann man zumindest von der Bildung eines Quasigleichgewichtes bzw. einer metastabilen Phase ausgehen [CRS97/1].

Durch STM- und MEIS-Messungen [RCF92/1, RCF93/1] sowie Rechnungen [CBH92/1] konnte gezeigt werden, daß es beim System Ag/Au auf Grund der gegenüber der Ag-Ag-Bindung stärkeren Ag-Au-Bindung zur Ausbildung einer Oberflächenlegierung kommt.

Eine geordnete Legierungsphase bildet sich beim System Au/Cu(100), wie durch STM-Messungen gezeigt werden konnte [ChC92/1]. Die Cu<sub>3</sub>Au-Legierungsphase liegt auf der Cu(100)-Oberfläche als eine c(2 x 2)-Lage mit Oberflächendefekten vor.

Der Bildung einer Legierungsphase zwischen Cu und Ag im Volumen steht vor allem der relativ große Radienunterschied von 13 % entgegen. Bezieht man diesen *misfit* auf drei Dimensionen, ergeben sich bereits 44 % Unterschied in den Einheitszellenvolumina, die sich bei der Betrachtung zweidimensionaler Einheitsmaschen, also wie bei einer Oberflächenlegierung wieder auf 28 % erniedrigen.

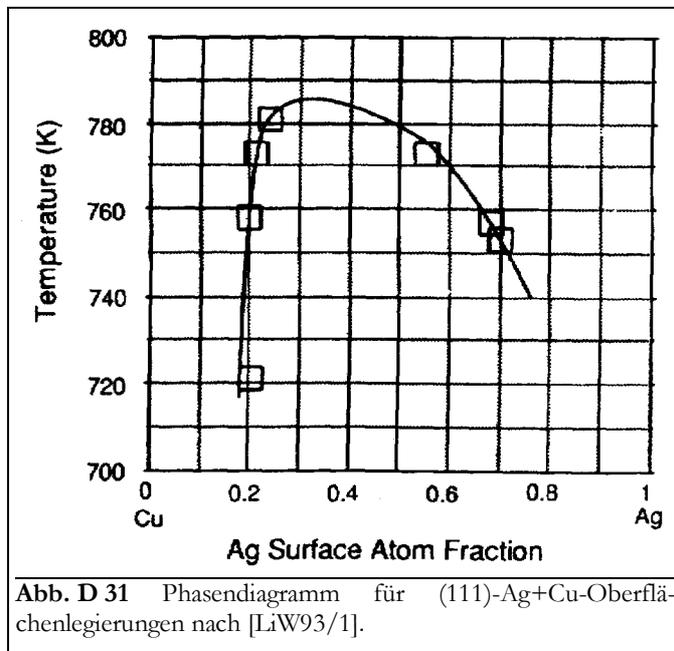
Diese Erniedrigung sehen auch HWANG et al. als den Hauptgrund für die Bildung einer Oberflächenlegierung an [StH95/1]. Der positive Einfluß der *misfit*-Verringerung auf die Fähigkeit zur Legierungsbildung mit dem Übergang vom Volumen (3D) zur Oberfläche (2D) wird auch von BESENBACHER et al. konstatiert [CRS97/1] und von LIU und WYNBLATT auf die verminderte Koordination mit nächsten Nachbaratomen (12 → 9 für fcc(111)) und die damit verbundenen Verringerung der Paar-Wechselwirkungsenergie und der kritischen Temperatur der Phasentrennung zurückgeführt [LiW90/1, LiW93/1].

In Cu(Ag)(111)-Systemen, bei denen der Ag-Gehalt  $X_V(\text{Ag}) < 1\%$  ist, kann ein diskontinuierlicher Phasenübergang in der Oberfläche beobachtet werden, bei dem es zur Separation der Volumen-Legierungspartner Cu und Ag kommt ( $X_{OF,1}$  gibt dabei den Anteil an Ag-Atomen in der obersten Lage vor dem Phasenübergang bei der angegebenen Temperatur  $T_G$  an,  $X_{OF,2}$  den Ag-Anteil danach):

	$X_V$ [% Ag]	$X_{OF,1}$ [% Ag]	$X_{OF,2}$ [% Ag]	$T_G$ [K]	Lit.
WANG et al.	0,2	15	75	730	[WPT99/1, WPT99/2]
EUGENE et al.	0,24	20	90	720	[EAC92/1]
LIU et al.	0,3	24	50	780	[LiW91/1]

Von LIU und WYNBLATT konnte durch Rechnungen der diesen Phasenübergang betreffenden Zusammenhang klargestellt werden [LiW93/1]: Ab einem kritischen Ag-Gehalt von  $X_{V,C}(Ag) \leq 0,13\%$  kommt es zur Ausbildung eines Zweiphasengebietes an der Oberfläche, d. h. es tritt Entmischung der Komponenten auf. Dieses Zweiphasengebiet  $T/T_C = f(X_{OF})$  hat die Form wie in Abb. A 12 und ist durch das Erreichen der jeweiligen kritischen Temperatur bei  $T/T_C = 1$  nach oben begrenzt.

Für die quadratisch dichte (100)- oder gar die offene (110)-Oberfläche ist das Phasengebiet kleiner, was sich sowohl in der Temperatur als auch in der Größe der Mischungslücke widerspiegelt [EAC92/1, BCT01/1].



Geht man zum Adsorptionssystem Ag/Cu mit  $X_V = 0$  über, ist der Zustand der Oberfläche stets durch die Ausbildung des Phasendiagramms  $T = f(X_{OF})$  gekennzeichnet. Die diesbezüglichen kritischen Parameter konnten LIU und WYNBLATT anhand von SAM-Messungen und darauf aufbauenden Rechnungen bestimmen [LiW93/1], s. **Abb. D 31**. Für die (111)-Fläche gilt  $T_C = 788$  K und  $X_{OF,C} = 30\%$ . Durch STM-Messungen wurde ein Wert von  $T_C = 650$  K gefunden [MRJ97/1], mittels TEM von  $T_C = 670$  K [VHM75/1]. Der errechnete Wert für die (100)-Oberfläche ist mit  $T_C = 385$  K deutlich kleiner und steht den STM-Ergebnissen  $T_C = 540$  K [MRJ97/1] und  $T_C = 475$  K [SLB96/1] gegenüber.

Auf Grund des linearen Zusammenhangs zwischen  $T_C$  und der Mischungsenthalpie  $\Delta\Omega$  (der sich schon in den Gl. (A53) bzw. (C2) sowie (C3) dokumentierte) ist es möglich,  $\Delta\Omega$  aus den kritischen Parametern zu bestimmen:

$$\Delta\Omega = c \cdot \Delta E \quad (D2)$$

mit  $c$  ... Koordinationszahl und

$$\Delta E = E_{AgCu} - \frac{1}{2}(E_{AgAg} + E_{CuCu}), \quad (D3)$$

(vgl. Gl. (A37)). Es ergeben sich für die Paarwechselwirkung  $\Delta E$  auf der (111)-Oberfläche 2,18 kJ/mol [LiW93/1] bzw. 2,3 kJ/mol [WPT99/1, WPT99/2] sowie für die (100)-Oberfläche 1,60 kJ/mol [LiW93/1].

Die Ursache für die Absenkung der kritischen Temperatur scheint nach Gl. (D2) hauptsächlich die verminderte Koordination an der Oberfläche im Verhältnis zum Volumen zu sein. Nach [LiW90/1] gilt:

$$T_{C,OF} = \frac{c_{\parallel}}{c_{\parallel} + c_{\perp}} \cdot T_{C,V} \quad (D4)$$

Aber auch die geringfügigen Unterschiede von  $\Delta E_{OF}$  und  $\Delta E_V$  spielen eine Rolle [LiW93/1]. Mit der Absenkung von  $T_C$  wird aber auch die Legierungsbildung an der Oberfläche begünstigt. Diese ist im vorliegenden Fall bereits bei unter 650 ... 780 K (s. o.) möglich.

### 4.3.2. Morphologie

Anhand des in Kap. 4.3.1 beschriebenen Phasenüberganges läßt sich ableiten, daß es für das System Ag/Cu zwei Gruppen von Oberflächenfilmen gibt, nämlich für die separierte und die legierte Phase.

Für die Cu(111)-Oberfläche konnte im Bereich der Phasenseparation ( $T \leq 690$  K) eine  $p(9 \times 9)$ -Struktur mittels LEED nachgewiesen werden [EAC92/1, NaV81/1, Bau67/1], die durch Molekular-dynamikrechnungen als Moiré- [MTL92/1], bzw. als Dislokationsstrukturen [MTG99/1] bestätigt werden konnten. Es bilden sich so bis zu zwei Ag-Lagen aus, auf denen dann Ag-Kristallite aufwachsen [VHM75/1].

Für eine 80 %-Ag-Legierungsphase auf der Cu(111)-Oberfläche konnten dreieckige Dislokationsstrukturen errechnet werden, die sich aus der Überlagerung der Anordnungen der Ag-Atome in der ersten und zweiten Lage ergeben [LiW90/1]. Diese Dislokationen haben eine Größe von  $8 \times 8$  Ag-Atomen, und es ergibt sich eine Periodizität von 15 Substrat-Atomen. Die Legierungsfilme bilden bis zu einer Gesamtsilbermenge von 5 ML Ag Inseln aus, die danach zusammenwachsen [VHM75/1].

Auf der Cu(100)-Oberfläche kommt es bei der Adsorption von Ag unterhalb von 540 K zur Bildung eines  $c(10 \times 2)$ -Filmes [EAC92/1, PaR68/1], der durch LEED- [NAS94/1] und STM-Messungen [MNJ97/1, SLB96/1] nachgewiesen und durch Rechnungen [MTL92/1, BCT01/1, CRS97/1] bestätigt werden konnte. Der Film besteht im Submonolagenbereich aus kompakten Inseln und wächst bei 300 K im  $SK_1$ -Modus bzw. bei 575 K im FM-Modus [SLB96/1].

Auf der Cu(110)-Oberfläche bildet sich bei  $T < 500$  K ein  $SK_1$ -Film ([MNJ97/1] - STM), der durch eine  $c(4 \times 2)$ -Struktur gekennzeichnet ist ([TaH86/1] - LEED). Nach molekulardynamischen Rechnungen sollten aber auch  $(8 \times 8)$ - und  $(8 \times 1)$ -Anordnungen möglich sein [MTL92/1].

Beim System Cu/Ag(111), das bei 300 K im  $SK_2$ -Modus wächst, bilden sich innerhalb der Lagen Dislokationsdomänen aus, bei 480 K ist jedoch VW-Wachstum mittels RHEED, TEM und TED zu beobachten [HoV73/1].

## 4.4. Quasidreikomponentensysteme aus Ag, Cu, Au auf Re(0001)

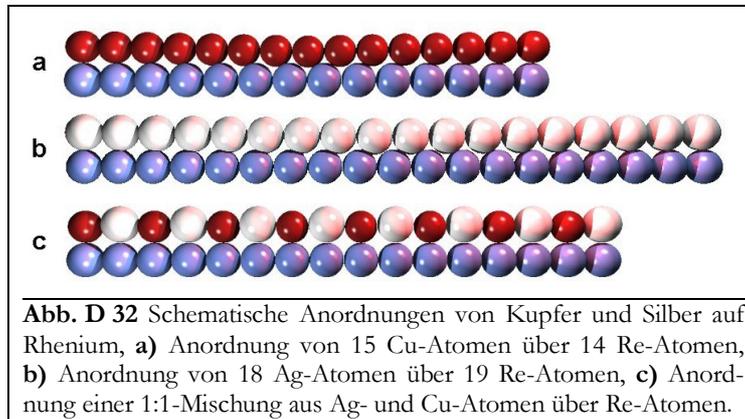
### 4.4.1. Submonolagen CuAg und AuAg

Daß die Wechselwirkung der Adteilchen mit den Gitterplätzen des Substrates eine sehr große Rolle im Adsorptionsverhalten spielt, konnte in der Untersuchung der Systeme Cu/Re(0001) (Kap. C 1), Ag/Re(0001) (Kap. C 2) und Au/Re(0001) (Kap. C 3) gezeigt werden.

Auf dieser Grundlage könnte die Ausbildung einer Oberflächenlegierung dadurch begünstigt werden, daß es infolge der innigen Durchmischung der Adsorbatmetalle zu einer Verkleinerung des *misfits* einer Adlage Cu+Ag kommt. (Bei einem Anteil von 55,5 % Ag gilt  $f(\text{Ag+Cu/Re}) = 0$ , während  $f(\text{Cu/Re}) = -6,75$  % bzw.  $f(\text{Ag/Re}) = +5,4$  %, s. **Abb. D 32**). Durch die Verringerung des *misfits* können die besonders günstigen Substrat-Muldenplätze von den Adteilchen besetzt

werden [StH95/1], was als weitere Triebkraft für die Bildung einer 2D-Legierung des Systems Ag+Cu/Re(0001) angesehen werden kann.

Beim System Ag+Au/Re(0001) wird diese Triebkraft nicht wirksam, da keine *misfit*-Verringerung mit der Bildung der Legierung auftritt. Dies resultiert aus den etwa gleichen (im Hinblick auf das Substrat zu großen) Atomabständen von Ag und Au.



Sowohl beim System Ag+Cu/Re(0001) als auch beim System Ag+Au/Re(0001) kommt es innerhalb der ersten Adlage zur Bildung einer statistisch durchmischten Anordnung der Adatome, also einer Oberflächenlegierung. Insofern gleichen sich die beiden Systeme.

#### 4.4.1.1. Morphologie

Zur Beantwortung der Frage, ob es zur Bildung einer Legierungsphase zwischen den beiden Admetallen Cu und Ag bzw. Au und Ag kommt, kann man sich an dem Fehlen der charakteristischen Phasen der reinen Adsorbate orientieren. Hier können die Ergebnisse der TDS-, LEED- und LEED-(I,V)-Messungen sowie Literaturwerte aus STM-, PAX- und XE-TDS-Messungen helfen.

Die **TD-Spektren** der beiden Legierungssysteme zeigen keine qualitativen und nur geringfügige quantitative Unterschiede und ähneln stark denen der gut vergleichbaren Systeme von Ag+Cu [SCK93/1, SCP94/1], Ag+Au [MDN8871] und Cu+Au [KPS91/1] auf der Ru(0001)-Oberfläche, die in der Gruppe von WANDELDT ausführlich studiert wurden.

Die TD-Spektren des Systems Ag/Re(0001) sind (insbesondere bei der gewählten Heizrate von 4,1 K/s) durch die Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke gekennzeichnet. Dieser gemeinsame exponentielle Anstieg der Spektren ab einem gewissen (Grenz-) Anfangsbedeckungsgrad kennzeichnet bekanntlich eine Desorptionsordnung von Null. Diese resultiert aus dem Phasenübergang der zweidimensionalen Verdampfung, vgl. Kap. D 5.2. Zum Ablauf dieses Phasenüberganges und zur Ausbildung des damit verbundenen Phasengleichgewichtes kann es nun aber nur dann kommen, wenn die beteiligten Phasen bzw. ihre Komponenten auch tatsächlich auf der Oberfläche vorliegen. Bei den Ag-TD-Spektren ist dies insbesondere die Reinstoffkomponente aus Ag-Atomen, die in Inseln auf der Oberfläche kondensiert ist.

Beim Vorhandensein von zwei Adatomsorten sind zwei Fälle denkbar, die sich in unterschiedlicher Art und Weise auf die zweidimensionale Verdampfung auswirken können. Im ersten Fall bilden sich Reinstoffphasen aus beiden Adatomsorten, die in Inseln koexistieren. Bei genügend großen Inseln sollte dann das o. a. Phasengleichgewicht erhalten bleiben, und auch die TD-Spektrenform sollte sich nicht ändern.

Im zweiten Fall kommt es zur innigen Durchmischung der beiden Metalle, und es existiert somit keine Reinstoffkomponente mehr. Der Prozeß der zweidimensionalen Verdampfung von

Ag-Atomen wird durch die Wechselwirkungen mit den benachbarten Atomen der jeweils anderen Sorte beeinflusst, was man auch als Störung des 2D-Phasengleichgewichts auffassen kann. Die Ausbildung der durch dieses vorgelagerte Gleichgewicht hervorgerufenen gemeinsamen Anstiegsflanke wird somit inhibiert. Es sollte sich dann eine Desorptionskinetik ergeben, wie sie für die Desorption von Teilchen mit begrenzter Anzahl erwartet werden kann, und die Desorptionsrate sollte proportional zur Konzentration der desorbierenden Teilchen sein, d. h.  $n = 1$ . Dies führt zu einer m. o. w. bedeckungsgradunabhängigen Maximumlage auf der Temperaturskala.

Genau dieser Effekt ist in den Ag-TD-Spektren der beiden untersuchten Systeme (und auch anderer Literatursysteme) zu beobachten, vgl. Abb. D 9 und Abb. D 19. Sobald geringste Mengen des zweiten Adsorbats (z. B. hier 0,1 ML Cu bzw. 0,18 ML Au) neben Ag auf der Oberfläche vorhanden sind, ändert sich die Spektrenform drastisch. (Offenbar genügt hier im Mittel das Vorhandensein nur eines Fremdatoms in der ersten Koordinationssphäre.) Die Temperaturmaxima der HT-Zustände aller Spektren einer Serie haben den gleichen Wert. Dies spricht für die Desorption von Teilchen aus einer Legierungsphase und ist somit Indiz für deren Bildung. Die gleiche Argumentationsweise führen auch WANDEL et al. an.

Bei den **LEED-Untersuchungen** der Submonolagen der beiden Legierungssysteme stellte sich heraus, daß keine Überstrukturen zu den Re-Grundgitterreflexen beobachtet werden konnten. Dies wird auch vom System Ag+Cu/Ru(0001) berichtet [SCP94/1]. Die Grundgitterreflexe selbst waren etwas verbreitert, und der Untergrund war etwas aufgehellt. Daraus können zwei Erkenntnisse gewonnen werden.

Die erste Erkenntnis ist, daß geordnete, ausgedehnte Legierungsphasen offensichtlich nicht gebildet werden, s. Kap. 4.3.2. Wären solche vorhanden, müßte man niedrig indizierte Überstruktureflexe beobachten, wie sie z. B. beim System Au/Cu(100) ( $c(2 \times 2)$ -Cu<sub>3</sub>Au-Struktur) [ChC92/1] oder beim System Pd+Mn/W(110) ( $c(2 \times 2)$ -Struktur) [JaS01/1] gefunden werden. Wegen der bei Ag/Cu und Pd/Mn (aber auch bei Ag/Cu und Ag/Au) vorhandenen Unterschiede im Elektronenstreu- (Coulomb-) Potential sollte sich eine Fernordnung in LEED-Überstrukturen widerspiegeln.

Die zweite Erkenntnis ist, daß es zumindest ausgedehnte Cu-Inseln beim Ag+Cu-System nicht gibt. HT-Filme des Systems Cu/Re(0001) mit Bedeckungsgraden ab 0,8 ML sind durch das Auftreten einer (14 x 1)-Überstruktur gekennzeichnet. Diese resultiert aus der *misfit*-Akkommodation der Cu-Adlage. Wie in **Abb. D 32** zu erkennen ist, wird bei der atomaren Durchmischung von Cu mit Ag auf der Oberfläche der *misfit* abgebaut. Daher ist eine Wellung der entsprechenden Zweikomponentenlage nicht nötig, und es ergibt sich ein glatter Film, der, wenn keine Fernordnung vorliegt, auch keine Überstruktureflexe zeigen sollte. Auch die Aufhellung des Untergrundes und die Verbreiterung der Grundgitterreflexe weist auf eine statistische Durchmischung der beiden Adatomsorten hin. (Allerdings ist ohne hochauflösende LEED-Messungen nicht zu entscheiden, ob die entsprechenden Effekte nicht vielleicht auch durch allgemeine strukturelle Defekte erzeugt werden.)

Die **LEED-(I,V)-Messungen** an beiden Legierungssystemen liefern äquivalente Ergebnisse: Es kommt auf der Oberfläche zur Durchmischung der beiden Metalle und nicht zur Ausbildung von Einkomponenteninseln. Dies resultiert aus LEED-Spektren, die von Monolagenfilmen der mutmaßlichen Legierungen und von reinen Cu-, Ag- und Au-Filmen gemessen wurden. Aus den Spektren der Reinstofffilme wurde jeweils das arithmetische Mittel errechnet und mit dem Spektrum der Mischung verglichen. Bei beiden Legierungssystemen waren besonders im unteren Energiebereich Unterschiede zu beobachten. Diese Unterschiede können nicht mit der Ausbildung zusammenhängender Reinstoffgebiete erklärt werden, weil es dann zu einer Überlagerung der Spektrenanteile aus den Bereichen der jeweils reinen Komponenten kommen müßte.

In **PAX-Messungen** an einem Film aus 0,38 ML Cu und 0,57 ML Ag auf der Ru(0001)-Oberfläche konnten neben den noch freien Ru-Oberflächenplätzen einzig Xe-Adsorptionsplätze ermittelt werden, die einem AgCu-Legierungsfilm (mit gleichzeitiger Koordination des Xe mit Ag

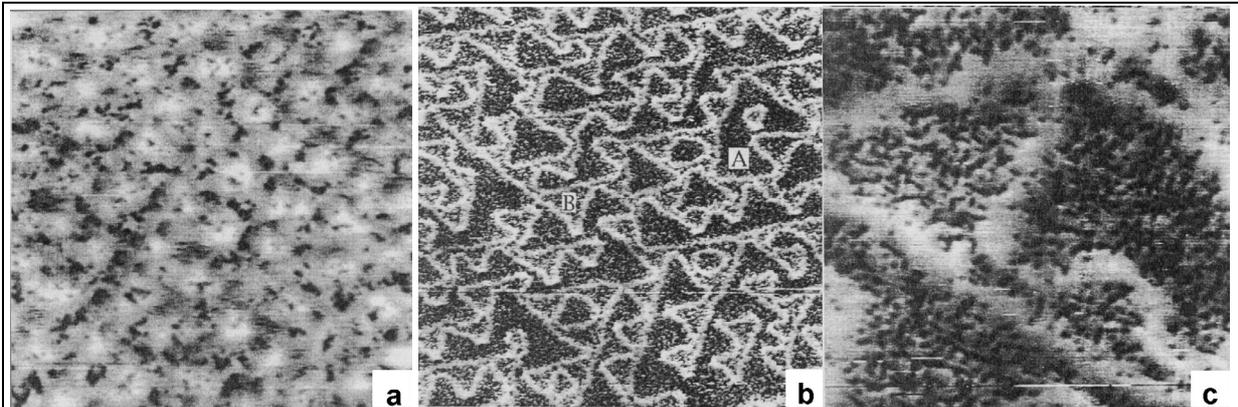
und Cu) zugeordnet werden und sich klar von den Ag- und Cu-Plätzen unterscheiden [SCR94/1, SCP94/1]. Dies bestätigt, daß sich die Reinstoffphasen komplett in die Legierungsphase umgesetzt haben.

Beim System Ag+Au/Ru(0001) läuft der Mischungsvorgang der Adatome im Temperaturbereich von 270 bis 550 K ab [WDM87/1, MDN87/1]. Wird 0,12 ML Au auf einem Film aus 0,27 ML Ag auf Ru(0001) bei 60 K adsorbiert, so werden vom Au sowohl Adsorptionsplätze auf Ag-Inseln als auch direkt auf der Ru-Oberfläche eingenommen. Bei 270 K diffundiert das Au von den Ag-Inseln auf die Ru-Oberfläche und bei 550 K ist schließlich die Legierungsphase meßbar.

Ähnliche temperaturabhängige Effekte wurden auch von HWANG et al. bei der Deposition von Cu auf Co/Ru(0001) beobachtet [SHB96/1]. Aus den STM-Bildern wird deutlich, daß es zunächst zur Adsorption von Cu auf Co- und Ru-Plätzen kommt, bei 540 K nur Ru-Plätze besetzt werden und bei 580 K Legierungsbildung eintritt.

Daß es für alle Mischungsverhältnisse von Cu und Ag auf der Ru(0001)-Oberfläche zur Legierungsbildung kommt, konnte von WANDELT et al. durch **Xe-TDS** einer Lage Xe von einer Lage Ag+Cu in unterschiedlichen Zusammensetzungen nachgewiesen werden [SCP94/1]. Mit steigendem Gehalt an Cu verschob sich der Xe-TD-Zustand kontinuierlich von 86 auf 90 K. Diese kontinuierliche Änderung dokumentiert die Bildung eines Mischfilms aus Ag und Cu mit einem immer höheren Cu-Anteil (der stärker bindend ist). Bei Separation der beiden Adatomsorten wären zwei Zustände sichtbar, die der Desorption von Ag- und Cu-Inseln zuzuordnen wären.

Nicht zuletzt seien die **STM-Messungen** von HWANG et al. am System Cu+Ag/Ru(0001) angeführt [StH95/1]. Hier wurde der Einfluß des Cu-Gehaltes einer Monolage Ag bzw. Ag+Cu auf die Morphologie dieser Lage untersucht. Ausgehend von der Dislokations- (dl-) Struktur einer 0,8 ML Ag/Ru(0001)-Schicht (s. Abb. C 49 b) wurde die Veränderung der Filmstruktur bei einem Cu-Gehalt von 17 % gezeigt, s. **Abb. D 33 a**. Die Cu-Atome besetzen offenbar die Mulden der Ag-dl-Struktur, wie an den dunklen Stellen im STM-Bild zu erkennen ist.



**Abb. D 33** STM-Aufnahmen einer Monolagenschicht Ag+Cu/Ru(0001), 550 K, nach [StH95/1], **a**) 300 Å x 300 Å, X (Cu) = 17 %, **b**) 1000 Å x 1000 Å, X (Cu) = 40 %, **c**) 200 Å x 200 Å, X (Cu) = 50 %.

Wird der Cu-Gehalt auf 40 % erhöht, entstehen zwei Arten von dreieckigen, um 60° gegeneinander verdrehten Domänen, s. **Abb. D 33 b und c**. Diese sind voneinander durch Ketten aus Ag-Atomen getrennt, die gering koordinierte Plätze zwischen den fcc- und hcp-Domänen besetzen. Bei X (Cu) = 50 % verschwinden schließlich die Ag-Ketten, und die hcp-Domänen erstrecken sich über die ganze Oberfläche. Es entsteht so ein einheitlicher, ungeordneter Film.

Abschließend stellt sich die Frage, wie insbesondere auf einer nahezu inerten Unterlage wie der Re-Oberfläche die Adteilchen aus den Inseln der reinen (vorbelegten) Komponente in die Legierungsphase transportiert werden. HWANG vermutet einen Mechanismus ähnlich der

Ostwald-Reifung, vgl. Kap. A 2.2.2 [Hwa96/1]. Es kommt dabei zur Diffusion der Adteilchen von den Inselrändern in eine zweidimensionale Gasphase und umgekehrt. Weil die Legierungsphase das kleinere chemische Potential besitzt, kondensieren dort mehr Teilchen, was zur Folge hat, daß sich die Reinstoffinseln zugunsten der Legierungsinseln auflösen. Wie in Teil C dargestellt wurde, sind die Eigenschaften von Systemen, die sich auf der Re(0001)- und der Ru(0001)-Oberfläche bilden, sehr ähnlich, so daß der o. a. Mechanismus auch für die in dieser Arbeit untersuchten Quasidreikomponentensysteme angenommen wird.

#### 4.4.1.2. Elektronische Wechselwirkungen

Da durch die durchgeführten Messungen keine Aussagen über die elektronische Struktur von CuAg- und AuAg-Filmen auf der Re(0001)-Oberfläche zulassen, erscheint es sinnvoll, auf die Messungen an den vergleichbaren Systemen auf der Ru(0001)-Oberfläche von WANDEL et al. zurückzugreifen. Dabei darf nicht vergessen werden, daß zwischen den Adsorbaten Cu, Ag sowie Au und der Ruthenium-Oberfläche etwas stärkere Wechselwirkungen bestehen als zwischen den Adsorbaten und der Rhenium-Oberfläche. Allerdings sollten die Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht davon kaum betroffen sein.

Für eine Monolage Au auf der Ru(0001)-Oberfläche konnte eine Verschiebung des  $Au4f_{7/2}$ -Bandes gegenüber dem Au-Volumen um 190 meV beobachtet werden. Diese Verschiebung verringert sich mit der Beimischung von 30 % Ag zur Monolage auf 120 meV. Mit 70 % Cu ist gar keine Verschiebung mehr zu sehen [KRS87/1]. Dies wird darauf zurückgeführt, daß es zur Verdünnung des Au-Filmes mit Ag bzw. Cu kommt. Der Unterschied zwischen den Fällen mit Ag bzw. Cu-Beimischungen wird damit erklärt, daß sich beim CuAu-System vornehmlich  $Cu_3Au$  mit einem Anteil von 75 % Cu bildet, beim AgAu-System hingegen eine besonders günstige Anordnung (vollständige zweidimensionale Koordination des Ag mit Au) bei 33 % Ag ergibt. Eine weitere Erhöhung des Fremdatomanteils im Au-Film ändert an der Verschiebung nichts.

Beim Übergang von einem Monolagenfilm Ag zu Mischungen aus Ag und Cu mit höchstens 80 % Cu auf der Ru(0001)-Oberfläche konnte eine Verringerung der Aufspaltung des Ag4d-Bandes von 1,23 auf 0,45 eV beobachtet werden [SCR94/1, SCP94/1]. Diese Verringerung wird ebenfalls der Verdünnung des Ag durch das Cu zugeschrieben. Der gleiche Effekt wird auch bei der Au5d-Band-Aufspaltung des Systems Cu+Au/Ru(0001) beobachtet [KLS92/1].

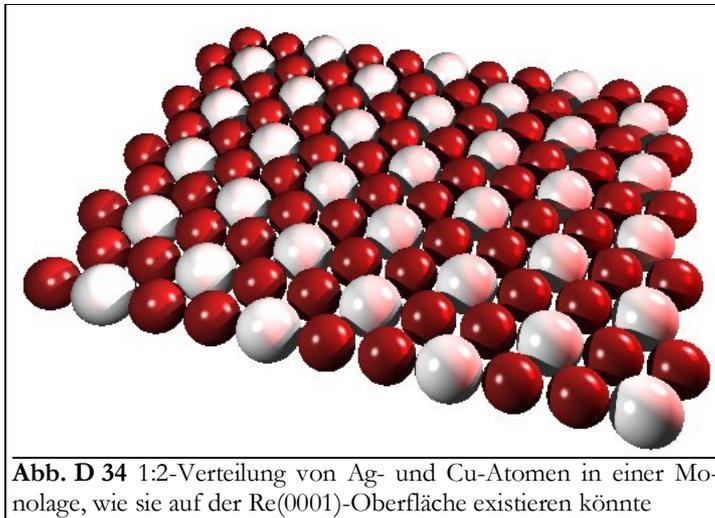
#### 4.4.1.3. Thermodynamik

Wie schon in Kap. 4.4.1.1 angeführt, liegen die Maxima aller Ag-TD-Spektren des Zustandes der ersten Lage in Serien mit festen Anteilen an Cu oder Au bei konstanten Temperaturen. Vergleicht man allerdings diese Werte miteinander als eine Funktion des Cu- bzw. Au-Bedeckungsgrades mit, steigt  $T_{max}$  von 0 ML Cu bzw. Au (Situation 1) bis zu einem Wert von etwa 0,6 ML (Situation 2) an (vgl. Abb. D 10 und Abb. D 20). Auch beim System Ag+Au/Ru(0001) ist dieser Effekt bis 0,7 ML Au zu beobachten [MDN88/1], ebenso beim System Ag+Cu/Ru(0001) ab 0,55 ML [SCK93/1]. Die genauen Daten sind in der Tabelle gegeben (mit 0,25 ML Ag/Re bzw. 0,3 ML Ag/Ru):

	Ag+Cu/Re	Ag+Au/Re	Ag+Au/Ru
$T_{max,1}$ [K]	1010	1020	985
$T_{max,2}$ [K]	1068	1072	1040
$\Delta T$ [K]	58	62	55
$\Theta_2$ (Au) bzw. $\Theta_2$ (Cu) [ML]	0,6	0,6	0,7

Offenbar ist die Wechselwirkung des Silbers mit Kupfer bzw. Gold vergleichbar. Die Konstanz der Maximumtemperatur beim  $\Theta$  (Au)-Wert von etwa  $2/3$  ML erklärt sich daraus, daß sich bei atomarer Durchmischung die nächste Koordinationssphäre (also die Sorte der nächsten Nachbarn der Silberatome) ab diesem Wert nicht ändert, weil alle Ag-Atome vollständig von Cu- bzw. von Au-Atomen umgeben sind.

Anscheinend ist bei einer Bedeckung von 1 ML bei einem Mischungsverhältnis von Ag:Cu bzw. Ag:Au = 1:2 ein energetisch besonders günstiger Zustand erreicht. Jedes Ag-Atom hat bei vollständiger Durchmischung nur Cu-(Au)-Nachbarn, mit denen eine stärkere laterale Wechselwirkung möglich ist als mit Ag-Atomen. Eine diesem Mischungsverhältnis entsprechende mögliche Anordnung von Cu- und Ag- Atomen in einer dichtest gepackten hexagonalen Fläche ist in der **Abb. D 34** dargestellt. Eine solche geordnete  $c(2 \times 2)$ -Struktur veranschaulicht die vollständige Umhüllung der Ag- mit (in diesem Falle) Cu-Atomen. Beim Ag+Cu-System kommt es zusätzlich bei einer solchen Verteilung zu einer Reduzierung des *misfits* von 11,9 auf 1,4 %.



Wie in Kap. 4.4.1.1 ausgeführt wurde, ist eine solche Anordnung jedoch im LEED nicht nachzuweisen. Dazu kommt, daß eine so hoch geordnete Phase aus entropischer Sicht eher unwahrscheinlich ist. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, daß im statistischen Mittel die in **Abb. D 34** gezeigte Verteilung eine große Rolle spielt, gerade auch bei den erhöhten Temperaturen, die bei der Desorption vorliegen.

Auch der Verlauf der Desorptionsenergie  $E_{des}$  weist auf die Durchmischung von Ag und Cu bzw. Ag und Au hin.  $E_{des}$  nimmt als Funktion des Ag-Bedeckungsgrades bei allen TD-Serien mit Vorbelegungen bis zu 0,67 ML Cu bzw. Au bis zum Erreichen des Gesamtbedeckungsgrades von 1 ML um etwa 50 bis 100 kJ/mol ab, vgl. Abb. D 13 und Abb. D 23. Dies zeigt die mit steigendem Ag-Bedeckungsgrad abnehmende Koordination der Ag-Atome mit Cu- bzw. Au-Atomen und den damit verbundenen Rückgang der lateralen Wechselwirkungsenergie  $\Delta E$ .

Betrachtet man den Sachverhalt der abfallenden Desorptionsenergie genauer, lassen sich Parallelen zu den Überlegungen anstellen, die schon in Kap. A 3.4 durchgeführt wurden. Dort wurde die Bragg-Williams-Näherung (die ja ursprünglich auf der Betrachtung miteinander mischender Stoffe basiert) auf das Phasengleichgewicht der zweidimensionalen Verdampfung angewendet. Dazu wurde in Gleichung (A37) die Mischungsenergie eingeführt (vgl. auch Gl. (D3)).

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei Identifikation eines Mischungspartners mit leeren Gitterplätzen, keine anderen Wechselwirkungsenergien auftreten als die Paarwechselwirkungen der einzig vorhandenen Teilchenart, konnte bei dem betrachteten Ein- bzw. Quasizweikomponentensystem (in Analogie zum hier betrachteten Zwei- bzw. Quasidreikomponentensystem)

die Mischungsenergie mit der internen Wechselwirkungsenergie  $E_{WW}$  verglichen werden. Um systematische Schlußfolgerungen zuzulassen, soll im Folgenden aufgezeigt werden, woraus sich die Mischungsenergie  $\Delta E$  zusammensetzt. Dabei sollen die Mischungspartner „A“ und „B“ betrachtet werden sowie leere Gitterplätze „0“. Als „Quasi-n-Komponentensystem“ wird ein System im Gegensatz zu einem n-Komponentensystem bezeichnet, wenn leere Gitterplätze beteiligt sind.

Im Falle der zweidimensionalen Verdampfung ergibt sich also für das Quasizweikomponentensystem die Energiebilanz

$$NE_{Q2K} = N_{AA}E_{AA} + 2N_{0A}E_{0A} + N_{00}E_{00} \quad (D5)$$

Für ein echtes Zweikomponentensystem spielen leere Gitterplätze keine Rolle, und die energetischen Beiträge der beiden Mischungspartner müssen explizit berücksichtigt werden. Eventuell könnten die Systeme Pd/Re(0001) oder Ag/Cu(111) zumindest teilweise als Modell dafür dienen:

$$NE_{2K} = N_{AA}E_{AA} + 2N_{AB}E_{AB} + N_{BB}E_{BB} \quad (D6)$$

Im Falle der Legierungsbildung von Ag und Cu bzw. Au auf der Re(0001)-Oberfläche muß von einem Quasidreikomponentensystem ausgegangen werden, weil wiederum zusätzlich leere Gitterplätze berücksichtigt werden müssen:

$$NE_{Q3K} = N_{AA}E_{AA} + 2N_{AB}E_{AB} + N_{BB}E_{BB} + 2N_{0A}E_{0A} + 2N_{0B}E_{0B} + N_{00}E_{00} \quad (D7)$$

Um den Prozeß der Entmischung (der Phasentrennung) zu betrachten, also den Schritt von Gl. (A45) auf Gl. (A47) auszuführen, wird wie o. a. angenommen, daß  $E_{0X} = E_{00} = 0$  gilt. Es ergibt sich somit für das Quasizweikomponentensystem mit (A37)

$$\Delta E_{Q2K} = -E_{AA} \equiv E_{WW} \quad (D8)$$

und für das Zweikomponenten- sowie das Quasidreikomponentensystem

$$\Delta E_{2K} = \Delta E_{Q3K} = 2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB} \quad (D9)$$

Mit der Überlegung, daß in der Bauer'schen Desorptionsenergie-Auswertung letztlich Raten-gleichungen wie (A61) bzw. (A62) approximiert werden (vgl. Kap. C 5.2), kann eine Abnahme der Desorptionsenergie mit zunehmenden Bedeckungsgrad genau dann möglich sein, wenn gilt:

$2E_{AB} > E_{AA} + E_{BB}$ . Dies wiederum bedeutet, daß bei der Mischung tatsächlich ein Energiegewinn auftritt. Als grobe Abschätzung läßt sich nach Gl. (D2) aus Abb. D 13 ein Wert von  $\Delta E = 17$  kJ/mol und aus Abb. D 23 ein Wert von  $\Delta E = 8$  kJ/mol abschätzen.

An dem Verlauf der FWHM (Halbwertsbreite) der Ag-TD-Zustände der ersten Adlage Ag+Cu bzw. Ag+Au (Abb. D 11 und Abb. D 21) ist zu erkennen, daß es zu einer Verbreiterung der Zustände mit zunehmenden Cu- bzw. Au-Bedeckungsgrad kommt. Dies unterstreicht noch einmal die verstärkte Wechselwirkung des Ag mit Cu (Au), ist aber auch ein Zeichen für das Auftreten unterschiedlicher Desorptionszustände und deren kontinuierlicher Abfolge [MDN88/1, KPS91/1]. Die Zunahme der FWHM tritt beim Ag+Au-System auf der Re- und der Ru-Oberfläche bis zu einem Wert von etwa 0,5 ML auf. Danach bleibt die Halbwertsbreite konstant. Offenbar kommt es im Bereich geringerer Bedeckungsgrade mit Cu bzw. Au zu den größten Änderungen der energetischen Eigenschaften der Legierungsschicht.

Auf Grund der Vielzahl der auftretenden TD-Zustände und wegen der komplexen Vorgänge während der Desorption ist es nicht ohne weiteres möglich, aus den TD-Spektren genaue Werte für die lateralen Wechselwirkungsenergien und Bindungspotentiale zu erhalten. Insbesondere ist, wie schon mehrmals ausgeführt, die angewendete integrale Auswertungsmethode auf Grund der ihr zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge nicht im Stande, dieses zu leisten.

Durch die Simulation der TD-Spektren ist es jedoch möglich, einen tiefen und quantitativen Einblick in die energetischen Eigenschaften der Systeme zu erlangen. Hier kann man auf die Ergebnisse zu den Ag+Cu-, Ag+Au- und Cu+Au-Legierungen auf der Ru(0001)-Oberfläche zurückgreifen, die relativ gut die Eigenschaften der Metalle auf der Re-Oberfläche beschreiben.

Durch solche Simulationen konnten WANDEL et al. die Wechselwirkungsenergien der unterschiedlichen Legierungspartner auf Ru(0001) bestimmen. Für das Ag+Cu-System ergaben sich  $E_{AgCu} = 6,5$  kJ/mol bzw. 10 kJ/mol, [SCP94/1, SRH94/1, SCK93/1] (was mit  $E_{AgAg}$  bzw.  $E_{CuCu}$  vergleichbar ist) und für das Ag+Au-System 8,5 kJ/mol (in der Größenordnung von  $E_{AgAg}$ ) [MDN88/1]. Aus diesen Werten lassen sich unter Ausnutzung der Zusammenhänge entsprechend Gl. (D2) die Mischungsenergien  $\Delta E$  berechnen. Es konnten für Ag+Cu/Ru(0001) 6,6 kJ/mol [SRH94/1] und für Cu+Au/Ru(0001) 5,3 kJ/mol [KPS91/1] gefunden werden.

Aus diesen Werten konnte letztlich die kritische Temperatur des Phasengleichgewichtes der Legierungsbildung für Ag+Cu/Ru(0001) zu  $\leq 198$  K [SCP94/2] bzw.  $\approx 110$  K [SRH94/1] bestimmt werden. Es kommt also zu einer weiteren Absenkung der kritischen Temperatur, wenn nicht nur der Einfluß der Zweidimensionalität berücksichtigt wird (650 ... 788 K, vgl. Kap. 4.3.1), sondern auch die Wechselwirkung mit einer geeigneten Unterlage mit günstiger Morphologie.

Wie aus Abb. D 10 und Abb. D 20 zu entnehmen ist, kann Silber in der ersten Adlage nur dort adsorbieren, wo Adsorptionsplätze durch das Cu bzw. das Au freigelassen werden. Dies führt zur Ausbildung des LT-TD-Zustandes  $\delta_2$  bzw.  $\delta_1$  zusätzlich zum  $\gamma_3$ -Zustand, wenn ein Gesamtbedeckungsgrad von 1 ML überschritten wird. Derselbe Effekt tritt auch bei den vergleichbaren Systemen auf der Ru-Oberfläche auf (Ag+Cu [SCP94/1], Ag+Au [MDN88/1], Cu+Au [KPS91/1]) und kann auf das höhere Bindungspotential  $V_{\tilde{\nu}}$  des Cu bzw. Au bei Ag+Cu bzw. Ag+Au sowie des Au bei Cu+Au zur Substratoberfläche zurückgeführt werden:

- Cu:  $V_{\tilde{\nu}} = 293$  kJ/mol bzw. 360 kJ/mol [SCP94/1, SRH94/1 bzw. SCK93/1],
- Ag:  $V_{\tilde{\nu}} = 258$  kJ/mol bzw. 295 kJ/mol [SCP94/1, SRH94/1, MiW98/1 bzw. SCK93/1],
- Au:  $V_{\tilde{\nu}} = 380$  kJ/mol [MiW98/1].

(Aber auch die Verringerung der Oberflächenenergie des Gesamtsystems, die durch eine Ag-Terminierung erreicht werden kann, spielt eine Rolle.)

## 4.4.2. Multilagen

### 4.4.2.1. Entmischung im Bereich der Subbilagen

Durch den oben beschriebenen Effekt, daß der Legierungspartner mit dem größeren den mit dem kleineren  $V_{\tilde{\nu}}$  von Adsorptionsplätzen direkt auf der Substratoberfläche verdrängt, kann es letztlich sogar zur Entmischung der Oberflächenlegierung kommen. Daß dieser Vorgang temperaturinduziert ist, wie auch der der Mischung, konnte durch PAX-Messungen an den Systemen Ag/Au/Ru(0001) und Au/Ag/Ru(0001) gezeigt werden [WND89/1]. Wird bei Raumtemperatur auf eine Lage des einen Legierungspartners 0,3 ... 0,5 ML des jeweils anderen Legierungspartners aufgebracht, so geschieht beim System Ag/Au/Ru(0001) nichts, bei Au/Ag/Ru(0001) kommt es jedoch zu einer geringen Durchmischung. Bei einer Temperaturerhöhung bis 760 K tritt in beiden Fällen Legierungsbildung auf.

Demgegenüber stehen UPS-Untersuchungen von SHAM et al. (Messung der Aufspaltung der Au4d-, Au5d-, Au4f- und Ag4d-Zustände) [BKS94/1, BKS9971], aus denen geschlußfolgert werden kann, daß es bei Au/Ag/Ru(0001) ab 600 K zum Durchdringen der ersten Lage und damit zur Legierungsbildung kommt, bei Ag/Au/Ru(0001) dagegen nicht. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit durch  $\Delta\Phi$ -Messungen auch für das System Ag+Au/Re(0001) beobachtet werden, vgl. Abb. D 27 und Abb. D 28.

Daß es auf der Re-Oberfläche zur völligen Entmischung der Ag+Cu- bzw. Ag+Au-Systeme kommt, wenn der Bedeckungsgrad mit Cu bzw. Au 1 ML übersteigt, geht klar aus den TD-

Spektren aus Abb. D 10 bzw. Abb. D 20 hervor. Der Bedeckungsgrad des HT-Zustandes  $\gamma_3$  beträgt für alle Spektren genau 1 ML -  $\Theta$ (Cu) bzw. 1 ML -  $\Theta$ (Au). (Der LT-Zustand  $\delta_2$  bzw.  $\delta_1$  ist damit um 1 ML geringer als der Gesamt-Anfangsbedeckungsgrad, also  $\Theta_0$ (Ag+Cu) bzw.  $\Theta_0$ (Ag+Au)).

#### 4.4.2.2. Superbilagen

Geht man zu höheren Gesamtbedeckungsgraden als 2 ML über, unterscheiden sich die Systeme Ag+Cu/Re und Ag+Au/Re. Beim Ag+Au-System tritt bereits bei Raumtemperatur Legierungsbildung ein, die sich bei Temperaturerhöhung weiter verstärkt. Dies belegen allen angewendeten Untersuchungsmethoden. Auf das gleiche Verhalten wurde auch aus UPS-Untersuchungen am System Ag+Au/Ru(0001) geschlußfolgert [BKS99/1].

Beim Ag+Cu-System ließ sich Legierungsbildung im Bereich der Superbilagen nicht nachweisen. Vergleichende XPS/AES-Messungen an den Ag+Cu- und Ag+Au-Systemen lassen den Schluß zu, daß sich im Falle des Ag+Cu eine besondere Filmmorphologie entwickelt, die nicht mit derjenigen der Ag+Au-Legierung verglichen werden kann. Auch kann kein Eindringen der aufgetragenen potentiellen Legierungspartner auf eine präadsorbierte Schicht des jeweils anderen Partners gefunden werden.

Die unterschiedliche Filmmorphologie zeigt sich auch in der Form der TD-Spektren. Während beim Ag+Cu-System im Bereich der Bi- und Multilagen mehrere Zustände gefunden und vor allen Dingen unterschieden werden können, ist dies beim Ag+Au-System nicht möglich. In der Lage des Temperaturmaximums unterscheiden sich die  $\delta$ -Zustände hier kaum. Die Legierungs-TD-Zustände  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  können ebenfalls nicht scharf gegeneinander abgetrennt werden. Sie entstehen aus einem kontinuierlichen Übergang der Legierungszusammensetzung von einer Ag-reichen zu einer Ag-armen Phase in Verbindung mit der Abnahme der Schichtdicke.

Auf die Ausbildung einer homogenen Legierungsphase im Bereich der Multilagen Ag+Au/Re(0001) kann auch geschlossen werden, wenn man das Ergebnis der LEED-Untersuchung deutet. Dieses suggeriert nämlich Eigenschaften des Legierungsfilms, die zwischen denen des Systems Ag/Re(0001) und Au/Re(0001) liegen. Offenbar bleibt der *misfit* des Legierungssystems bestehen, was wegen der fast gleichen Gitterparameter von Ag und Au auch nicht verwundert. Die Güte des LEED-Bildes weist auf einen Film hin, der nicht aus geschlossenen Lagen wie beim Ag/Re-System besteht, aber auch nicht so inhomogen ist, wie beim Au/Re-System.

Beim System Ag+Cu/Re(0001) entwickelt sich im Multilagenbereich wegen der gehinderten Durchmischungsmöglichkeiten eine ganz spezielle Filmmorphologie, die offenbar zu der beobachteten (25 x 25)-LEED-Überstruktur führt. Die Schärfe der entsprechenden Reflexe weist auf einen relativ glatten und defektarmen Film hin. Dessen Eigenschaften lassen sich sicherlich nicht zuletzt auf die der Systeme Ag/Re bzw. Cu/Re zurückführen. Daß es sich bei der beobachteten Überstruktur nicht um eine zufällige Anordnung bei bestimmten Bedeckungsgradverhältnissen handelt, kann ausgeschlossen werden, da die Überstruktur für 1:1- bis 1:2-Mischungen aus Ag und Cu im Bereich von 4 bis mindestens 7 ML sichtbar ist.

### 4.5. Triebkraft zur Bildung von Oberflächenlegierungen

Oberflächenlegierungen sind im Bereich der Metall-Epitaxie keine Besonderheit. Sie werden häufig bei Systemen beobachtet, die auch im Volumen miteinander Legierungen bilden. Aber auch Systeme, die keine oder nur begrenzt dreidimensionale Legierungsphasen bilden, haben u. U. im Zweidimensionalen die Möglichkeit, miteinander zu mischen. Die Triebkräfte dazu sind nicht immer auf den ersten Blick ersichtlich, und es können während des Mischungsprozesses Besonderheiten auftreten, die sich im Verlauf der Desorptionsenergie oder der XP-Intensitäten

mit dem Bedeckungsgrad dokumentieren und bei nichtlegierenden Systemen (wie in Teil C) nicht zu beobachten sind.

Die Bildung einer (Oberflächen-) Legierung bzw. die Absenkung der kritischen Temperatur des Phasenüberganges separierte Phasen  $\leftrightarrow$  Legierungsphase bei Oberflächenlegierungen kann durch verschiedene Faktoren induziert bzw. erreicht werden.

Zum großen Teil ist die Legierungsbildung durch **thermodynamische Größen** bestimmt. Aus entropischer Sicht ist die Mischung von zwei Spezies bei erhöhten Temperaturen immer die bevorzugte Situation. Allerdings scheint der Einfluß der Entropie bei Temperaturen bis etwa 1500 K im Gegensatz zur Energie nicht besonders stark zu sein. Dies kann man z. T. daran erkennen, daß es nicht selten zur Bildung geordneter (also entropisch ungünstiger) Legierungsphasen, wie etwa beim AuCu- oder auch beim CoRe-System, kommt.

Aus energetischer Sicht fallen zunächst die Paar-Wechselwirkungsenergien der Legierungspartner ins Gewicht. Zur Ausbildung der Mischung kommt es bevorzugt dann, wenn die Summe der heterogenen Attraktionen größer ist als die der homogenen. Die sich aus dem Vergleich der beiden Wechselwirkungen ergebende Mischungsenergie kann als relativ aussagefähige Größe gewertet werden, wenn es um die Triebkraft zur Legierungsbildung geht.

Eine weitere wichtige Größe ist die Segregationsenergie. Sie kann bewirken, daß sich zunächst getrennte Phasen durchdringen und so die Mischung erst ermöglicht wird. Hierbei spielen aber auch kinetische Effekte eine wesentliche Rolle, d. h. Diffusionsprozesse, die i. A. thermisch aktiviert sind. Viele Legierungsprozesse laufen erst bei erhöhten Temperaturen ab, bei denen die Teilchen auf Grund ihrer erhöhten Beweglichkeit die Möglichkeit haben, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand einzunehmen und sich z. B. statistisch zu verteilen.

Doch auch **morphologische Eigenschaften** der betrachteten Systeme nehmen auf die Legierungsbildung Einfluß: Beim Übergang von Volumen- zu Oberflächenlegierungen ist zunächst die Verringerung der Dimensionalität (3D  $\rightarrow$  2D) wichtig, durch die zum einen die Koordination der Teilchen und zum anderen (teilweise als Folge daraus) auch die Paar-Wechselwirkungsenergie verkleinert wird. Daraus folgt wiederum die Absenkung der Mischungsenergie und damit (nach Gl. (A53)) auch von  $T_C$ .

Einen sehr großen Einfluß auf die Lage der kritischen Temperatur und damit auf die Ausbildung von Legierungsphasen hat der *misfit*. Sowohl bei Zweikomponenten- (z. B. Co/Re(0001) [PaC99/1, Sch98/d]) als auch bei Quasidreikomponentensystemen (z. B. Cu+Ag/Re(0001)) kann die Legierungsbildung große Unterschiede in den Gitterparametern der Legierungspartner ausgleichen. Daß aber auch der *misfit* nicht die allein bestimmende Triebkraft der Legierungsbildung ist, beweisen Systeme mit verschwindend geringem *misfit*, wie z. B. Pd/Re(0001) oder Ag+Au/Re(0001), bei denen trotzdem Legierungen zu beobachten sind.

Der Einfluß dieser beiden morphologischen Faktoren auf die Lage der kritischen Temperatur kann sehr schön am System Ag+Cu veranschaulicht werden:

- Die theoretische kritische Temperatur für die Legierungsbildung von Ag und Cu bei 1:1-Mischungen wird von LIU und WYNBLATT mit  $T_C = 2011$  K angegeben [LiW93/1]. Dieser Festkörper-Phasenübergang wird allerdings nicht beobachtet, da das System vorher schmilzt. Im Phasendiagramm aus Abb. A 1 kann die Lage des Eutektikums mit  $T = 1056$  K bestimmt werden [HaA58/b].
- Geht man zum 2D-System über, kann eine Erniedrigung von  $T_C$  beobachtet werden. LIU und WYNBLATT erhalten für das System Cu(Ag)(111) mittels SAM einen Wert von  $T_C = 788$  K [LiW93/1] (vgl. Abb. D 31) und mittels MC-EA-Rechnungen von  $T_C = 750$  K [LiW90/1]. MROZ et al. geben einen Wert von  $T_C = 650$  K für das System Ag/Cu(111) an, den sie durch LEED- und AES-Messungen gefunden haben [MNJ97/1].

- Durch den Einfluß der Ru(0001)-Oberfläche verringert sich  $T_c$  weiter, wie WANDELT et al. nachweisen konnten. Sie fanden durch TDS-Messungen und entsprechende Rechnungen einen Wert von  $T_c = 198$  K [SCP94/1], den sie durch weitere, gründlichere Rechnungen auf  $T_c = 110$  K korrigierten [SRH94/1].

Insofern spielt also (insbesondere bei Quasidreikomponentensystemen) die Substratoberfläche eine große Rolle: Einerseits übertragen die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungskräfte die vorgegebene Morphologie (also Gitterparameter und Symmetrie) auf das (die) Adsorbat(e). Andererseits kann durch die Rauigkeit der Oberfläche die Legierungsbildung besonders induziert werden. Dies wird beispielsweise an der Erniedrigung der kritischen Temperatur des Systems Ag/Cu in der Abfolge (111)  $\rightarrow$  (100)  $\rightarrow$  (110) deutlich, vgl. Kap. 4.3.1.

Möchte man die elektronischen Wechselwirkungen beschreiben, kann man nach PETTIFOR davon ausgehen, daß die Triebkraft zur Legierungsbildung die Entstehung eines gemeinsamen Bandes ist. [Pet87/1] Die lokale Ladungsdichteverteilung (DOS) der jeweiligen Atome ändert sich beim Übergang von seiner elementeigenen Umgebung zur Legierung. Das Legierungsband selbst wird dabei durch die Überlappung der benachbarten Wellenfunktionen gebildet, so daß die lokale DOS und die Bandweite jetzt bei allen Legierungspartnern gleich ist. Ein negativer Beitrag erwächst aus der Änderung der Bindungslänge der Atome.