

Energetik und Kinetik des Systems Cu/Re(0001)

Diplomarbeit

von Ronald Wagner aus Potsdam,

durchgeführt unter der Leitung von Prof. Dr. K. Christmann
in der Zeit vom 01. Februar bis zum 01. August 1997 am Fachbereich Chemie der
Freien Universität Berlin

Allen, die durch ihre Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Christmann für die Auswahl des interessanten Themas, die Bereitstellung der Apparatur und die gewährte Freiheit.

Ganz besonderer Dank gebührt meinem verehrten Mentor Dirk Schlatterbeck, ohne dessen Unterstützung und Anregungen die Arbeit nicht in der vorliegenden Form entstanden wäre. Seine stete und sofortige Hilfsbereitschaft und sein Interesse am Stand der Arbeit waren bemerkenswert.

Besonders angenehm war die Zusammenarbeit mit meinen Kollegen Antje Vollmer, Astrid Heiland, Karin Schubert, Klaus Schmidt, Olaf Kurtz, Pia Schmidt, Rudi Cames und Uwe Muschiol die z. T. als Lektoren tätig waren.

Sehr beeindruckt war ich durch die akkuraten und mit viel Elan durchgeführten Umsetzungen meiner Konstruktionen durch die Kollegen der Mechanikerwerkstatt.

Abschließend, aber nicht zuletzt sei meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums und meiner lieben Freundin Anke für ihre Geduld gedankt.

Inhaltsverzeichnis

FORMELZEICHEN.....	4
EINLEITUNG	6
TEIL I - THEORETISCHE GRUNDLAGEN	8
1. DAS MEßSYSTEM.....	8
1.1 DIE METALLE RHENIUM UND KUPFER.....	8
1.1.1 Allgemeines	8
1.1.2 Thermodynamische Daten	9
1.1.3 Kristallographische Daten	9
1.1.4 Das System Kupfer-Rhenium	10
1.2 DIE RE(0001)-OBERFLÄCHE	11
2. BEHANDLUNG VON OBERFLÄCHENPHÄNOMENEN.....	12
2.1 2D-WECHSELWIRKUNGEN.....	12
2.1.1 Das Teilchen auf der Oberfläche	12
2.1.2 Theorie des Übergangszustandes (TST) / Theorie der absoluten Rate (ART).....	13
2.1.3 Das Modell des zweidimensionalen Gases.....	15
2.1.4 2D-Morphologie	19
2.2 3D-WACHSTUM	20
3. MEßMETHODEN	22
3.1 THERMISCHE DESORPTIONSSPEKTROSKOPIE (TDS)	22
3.1.1 Allgemeines	22
3.1.2 Spektren mit mehreren Zuständen	22
3.1.3 Logarithmische Darstellung der Rate als Funktion der Bedeckung	23
3.1.4 Auswertungsverfahren nach Polanyi	24
3.1.5 Auswertungsverfahren nach Redhead [RED62].....	25
3.1.6 Heizratenvariation	25
3.1.7 Auswertungsverfahren nach King [KIN75].....	26
3.1.8 Auswertungsverfahren nach Bauer [BAU75].....	27
3.1.9 Auswertungsverfahren nach Habenschaden und Küppers [HAB83]	28
3.1.10 Weitere Effekte.....	29
3.2 AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES).....	30
3.2.1 Allgemeines	30
3.2.2 Der Augerprozeß	30
3.2.3 Messung der Energieverteilung der Elektronen - Das direkte Spektrum	33
3.2.4 Das differenzierte Spektrum	34
3.2.5 Quantitative Messung	35
3.2.6 Auswertungsmethoden	36
3.2.7 AES Informationstiefe	37
TEIL II - DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN	38
1. DAS UHV-SYSTEM.....	38
2. DIE PROBE	39
2.1 DIE PROBENHALTERUNG	39
2.2 DIE HEIZUNG.....	40
2.3 KONSTRUKTION EINES LINEAR-Z-HUBES.....	40
2.4 PROBENPRÄPARATION.....	42

1. Das Meßsystem	3
3. ABSCHIEDUNG VON KUPFER	43
3.1 ABSCHIEDUNGSCHARAKTERISTIK.....	43
3.2 KONSTRUKTION EINER KNUDSENZELLE.....	43
4. THERMISCHE DESORPTIONSSPEKTROSKOPIE (TDS)	45
5. AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES).....	45
TEIL III - AUSWERTUNG DER MEßDATEN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	47
1. AUSWERTUNG DER THERMODESORPTIONSSPEKTREN.....	47
1.1 AUFBEREITUNG DER MEßDATEN	47
1.1.1 Bearbeitung der Rohspektren	47
1.1.2 Monolageneichung	48
1.2 KURVENFORMANALYSE	49
1.3 UNTERSUCHUNG DER DESORPTIONSORDNUNG.....	51
1.3.1 TDS-Serienanalyse	51
1.3.2 'Orderplots'	52
1.4 UNTERSUCHUNG DER DESORPTIONSENERGIE UND DES FREQUENZFAKTORS.....	53
1.4.1 Methode nach Redhead	53
1.4.2 Heizratenvariation	54
1.4.3 Methode nach Bauer.....	56
1.4.4 Methode nach King	61
1.4.5 Methode nach Habenschaden und Küppers.....	61
1.4.6 Gemeinsame Betrachtung der Auswertungsmethoden	62
2. AUSWERTUNG DER AUGERELEKTRONENSPEKTREN	66
2.1 DIE ÜBERGÄNGE RE (176 eV) UND KUPFER (920 eV).....	66
2.2 DIE ÜBERGÄNGE RE (33 eV) UND KUPFER (60 eV).....	67
2.3 DIE MITTLERE FREIE WEGLÄNGE DER AUGERELEKTRONEN.....	68
3. WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN	69
3.1 SCHLUßFOLGERUNGEN FÜR DIE DESORPTIONSENTROPIE	69
3.2 MIKROSKOPISCHE BETRACHTUNGEN	70
3.2.1 Das Modell des zweidimensionalen Gases.....	70
3.2.2 Das Phasendiagramm.....	71
3.2.3 Weitere Parameter	72
3.2.4 Kinetik der Desorption	74
TEIL IV - ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	77
ANHANG	78
VERGLEICH DER MEß- UND LITERATURWERTE	78
DIE WICHTIGSTEN FORMELN	79
LITERATURVERZEICHNIS.....	82

Formelzeichen

C	Anzahl der Komponenten in der Gibbsschen Phasenregel
$D(E)$	Elektronendichte
E_0	Nullpunktsenergie
E_1, E_2, E_3	Bindungsenergie von Elektronen in Niveaus W, X, Y, V
E_F	Fermienergie
E_{kin}	kinetische Energie von Elektronen
E_{mig}	Migrationsenergie von Teilchen auf einer Oberfläche
E_{prim}	Energie von Primärelektronen beim Augerprozeß
E_{rel}	Relaxationsenergie bei der Ausbildung von Bandstrukturen
E_{WW}	Wechselwirkungsenergie von Adsorbatteilchen innerhalb einer Lage
F	Anzahl der Freiheitsgrade in der Gibbsschen Phasenregel
K	Gleichgewichtskonstante
I	Intensität eines Zustandes
I_{AES}, I_{prim}	Stromdichte von Auger- und Primärelektronen
N	Anzahl der Adsorptionsplätze
$N(E)$	Signal des Elektronenanalysators
P	Anzahl der Phasen in der Gibbsschen Phasenregel
S	Haftkoeffizient
T	absolute Temperatur (nach Kelvin)
T_c	kritische Temperatur
T_g	Phasengrenztemperatur
T_{max}	Temperatur eines Desorptionsmaximums
Z	Kernladungszahl
Z	Zustandssumme
i, j	bestimmter Zustand
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
m	Masse von Adsorbatteilchen
n	Desorptionsordnung
p	Prozentsatz
p_i	Partialdruck einer Teilchenart aus dem Zustand i
r_{ads}, r_{des}	Adsorptionsrate, Desorptionsrate
z_{ch}	Abstand eines chemisorbierten Teilchens zur Oberfläche
ΔE_{des}	Desorptionsenergie
ΔH_{ads}	Adsorptionsenthalpie
ΔS_{des}	Desorptionsentropie
$\Delta \gamma$	Wachstumskoeffizient
Φ_s	Austrittsarbeit des Substrates
Θ	Bedeckungsgrad
Θ_c	kritische Bedeckung
$\Theta_{g,u}$	untere Phasengrenzbedeckung
Θ_i	Bedeckung durch Teilchen im Zustand i
Θ_{ML}	Bedeckung durch eine bestimmte Monolage
Θ_0	Bedeckung vor Beginn der Thermodesorption

$\dot{\Theta}_{total}$	totale Bedeckungsgradänderung
$\dot{\Theta}^+$	Adsorptionsrate
$-\dot{\Theta}$	Desorptionsrate
$[X]$	Konzentration eines Stoffes X
\ddagger	Übergangszustand
α	Durchdringungskoeffizient
β	Heizrate
β_i	Desorptionszustand
γ_a, γ_s	spezifische freie Oberflächenenergie des Adsorbats bzw. des Substrats
γ_i	spezifische freie Grenzflächenenergie
κ	Übertragungskoeffizient (klass. Thermodynamik \rightarrow Quantenmechanik)
λ	mittlere freie Weglänge von Augerelektronen
λ_{th}	thermische Wellenlänge
μ_A	chemisches Gleichgewichtspotential des Adsorbats
ν	Frequenzfaktor der Desorption
ν	die Heizrate beinhaltender Frequenzfaktor
τ	Lebensdauer eines Adsorbatteilchens
ϑ	Temperatur nach Celsius
ϑ_{ads}	Adsorptions- oder Aufdampftemperatur
ρ_{2D}	Oberflächendichte

Naturkonstanten [SHR91]

$k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	Bolzmannkonstante
$h = 6,62618 \times 10^{-34} \text{ Js}$	Plancksches Wirkungsquantum
$R = 8,31441 \text{ J/(molK)}$	Gaskonstante
$N_A = 6,02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
$1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJ/mol}$	
$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$	
	$h/k_B = 4,7998 \times 10^{-11} \text{ Ks}$

Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie	ppm	parts per million
ART	Absolute Rate Theory	bcp	body centered cubic
CCS	Critical Clustersize	fcc	face centered cubic
CHA	Concentric Hemisphere Analyser	hcp	hexagonal centered cubic
IMPF	Inelastic Mean Free Path		
MFA	Molecular Field Approximation		
MWG	Massenwirkungsgesetz		
STM	Scanning Tunneling Microscopy		
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie		

Einleitung

Ziel der durchgeführten Untersuchungen an metallischen dünnen Filmen auf Metalloberflächen ist nicht vordergründig eine technische Anwendung, sondern ein fundiertes Verständnis der Struktur, des Wachstums, der Stabilität sowie der elektronischen Eigenschaften dieser Systeme.

Die Wechselwirkungen einer Adsorbatschicht (als in gewissem Maße formbarer Komponente) mit einem Substrat (als starrer Komponente) sind vor allem bei geringen Filmdicken von besonderem Interesse, weil dem Adsorbat eine Struktur aufgezwungen werden kann, die sich deutlich von der Struktur unterscheidet, in der es ohne Wechselwirkungen vorliegt (Pseudomorphie). Diese metastabilen Festkörperphasen können völlig neue Materialien sein und Eigenschaften aufweisen, die sonst nicht erzielt werden können. Aber auch epitaktisches Wachstum kann, bei guter struktureller Verwandtschaft von Adsorbat und Substrat, auftreten, wobei die Wachstumsrichtung durch die Morphologie des Substrates vorgegeben werden kann. Besonders interessant ist der Übergang von der Null- zur Ein- bzw. Zweidimensionalität und von da aus weiter zur Dreidimensionalität. Ebenfalls sehr informativ sind Erkenntnisse über die (mit steigender Konzentration zunehmend eingeschränkte) Beweglichkeit der Adsorbatteilchen auf der Oberfläche.

Die Anwendung dünner Filme liegt z.B. im Aufbau von magnetischen Speichermedien, spezieller Spiegel für die Röntgen- und Neutronenoptik, in der heterogenen Katalyse. Auch der Einfluß von Deckschichten zum Schutz von Substraten kann einen wichtigen technischen Aspekt darstellen.

Nur mit modernsten Methoden der Dünnschichtpräparation und der Oberflächenanalyse sowie einer innovativen und sehr akkuraten Arbeitsweise des Experimentators können die Eigenschaften dünner Filme erforscht werden. Diese Filme sollen dabei, ebenso wie das Substrat, möglichst einkristallin sein.

In der vorliegenden Arbeit ist ein System eingesetzt worden, bei dem ein Einkristall des hochschmelzenden Rheniums mit definierter (0001)-Oberfläche als quasi-inertes metallisches Substrat und Kupfer als Adsorbat gewählt wurden. Hier sollte eine Volumendiffusion der Adatome in das Substrat bzw. eine unkontrollierbare Legierungsbildung im Grenzflächenbereich nicht erfolgen. Die am System Cu/Re(0001) bereits durchgeführten Untersuchungen von He et al [GOO90], [HEG90] und Rodriguez et al [ROD91], [ROD92] konnten überarbeitet und vervollständigt werden. Es ist versucht worden, die informelle Kapazität der angewendeten Meßmethoden (Thermodesorptions- und Augerelektronenspektroskopie) so gut wie möglich auszuschöpfen, um möglichst viel aus den durchgeführten Untersuchungen ableiten zu können.

Dabei wurde auf die Erfahrungen der letzten Jahre zurückgegriffen, die ihren Niederschlag in der Literatur fanden. Zu nennen sind hier vor allem zum Thema Thermodesorptionsspektroskopie die Arbeiten Redhaed [RED62], King [KIN75], Bauer et al [BAU75] sowie Habenschaden und Küppers [HAB83], weiterhin der Übersichtsartikel von de Jong [JON90] sowie die auf konkrete Systeme bezogenen Arbeiten von Bauer et al [BAU74] (Cu/W(110)), Payne et al [PAY96] (Cu/Mo(110)) und Rodriguez [ROD92] (Pd/Re(0001)). Zum Thema Augerelektronenspektroskopie wurde hauptsäch-

lich auf die Artikel von Biberian et al [BIB79] und von Chang [CHA71] zurückgegriffen. Zur Klärung spezieller Effekte auf der Oberfläche war das Studium der Schriften von Bauer et al [BAU85], Nagai [NAG86] und Kreuzer et al [KRE91] besonders instruktiv und hilfreich.

Teil I - Theoretische Grundlagen

1. Das Meßsystem

1.1 Die Metalle Rhenium und Kupfer

1.1.1 Allgemeines

a) Kupfer

Kupfer ist eines der ältesten bekannten Metalle. Die Verwendung von Kupfer läßt sich bis zum Ausgang der Steinzeit (5000 Jahre v.u.Z.) verfolgen. Bereits im dritten Jahrhundert v.u.Z. gab es Bronzeschmelzstätten in Ägypten und Mitteleuropa.

Kupfer ist am Aufbau der Erdkruste (bis 16km Tiefe) zu 0.004% beteiligt. Die wichtigsten Kupfererze sind Kupferkies (Chalkopyrit) CuFeS_2 , Buntkupferkies (Bornit) CuFeS_4 und Kupferglanz (Chalkosin) Cu_2S . Weitere nicht sulfidische Erze sind Rotkupfererz (Cuprit), Malachit und Kupferlasur (Azurit).

Verwendung findet das Kupfer auf Grund seiner hervorragenden Eigenschaften (in seiner Fähigkeit Wärme und den elektrischen Strom zu leiten wird es nur vom Silber übertroffen) als Leitungsmaterial in der Elektrotechnik und im Apparatebau. Auch bei der Herstellung von Legierungen kommt Kupfer zur Anwendung. Bronzen (Cu-Sn), Messing / Rotguß (Cu-Zn) und Neusilber (Cu-Ni-Zn) sind als Legierungen des Kupfers sehr bekannt.

In der Chemie kommt Kupfer auf Grund seiner Fähigkeit, Redoxreaktionen, vor allem mit Luftsauerstoff, zu beschleunigen, in reiner sowie in Form seiner Verbindungen zur Anwendung.

Kupfer ist ein rötliches, nicht sehr hartes aber sehr dehnbares Metall. Im Periodensystem der Elemente befindet es sich in der 11. Gruppe (erste Nebengr.) und vierten Periode. Seine Kernladungszahl beträgt 29. Es kommt in Form seiner Isotope ^{63}Cu zu 69% und ^{65}Cu zu 31% vor. Seine Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ (^2S -Term), seine Oxidationszahlen sind +1, +2, +3.

b) Rhenium

Erstmals wurde Rhenium nach gezielter Suche 1925 von Noddak und Tacke röntgenographisch nachgewiesen.

Es ist ein sehr seltenes Element. Am Aufbau der Erdkruste ist es zu 0.001 ppm beteiligt. Das Rhenium kommt nur zusammen mit anderen Elementen vor. Man findet es etwas angereichert im Molybdänglanz (0,0001% bis 0,001%), im Columbit, Gadolinit, Tantalit und in Platinerzen. In den Abfallprodukten der Kupferverhüttung kommt es zu 0,005% vor.

Aus Rhenium werden Glühdrähte (Filamente) und Thermoelemente hergestellt. Außerdem kommt es als Legierungsmetall und Komplexbildner / Katalysator in

Betracht. Es besitzt nach Wolfram die höchste Schmelztemperatur aller Metalle (s. Tab.1).

Rhenium ist ein in seinem Aussehen dem Platin ähnliches, sehr hartes Metall. Seine Stellung im Periodensystem der Elemente ist die siebte Gruppe und sechste Periode, seine Kernladungszahl ist 75. Es besteht zu 63% aus dem schwach radioaktiven Isotop ^{187}Re und zu 37% aus dem stabilen Isotop ^{185}Re . Seine Elektronenstruktur ist $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$ (^6S -Term), es kann in allen Oxidationszahlen von -1 bis +7 auftreten.

1.1.2 Thermodynamische Daten

Die wichtigsten thermodynamischen Daten sind in Tabelle 1 dargestellt. Sie wurden der Arbeit von Weast [WEA72] entnommen, außer ^{a)} [NET01], ^{b)} [NET02], ^{c)} [BAU87], ^{d)} [ROD92].

Größe	Rhenium	Kupfer
Molare Masse M [g/mol]	186,207	63,546
Dichte ρ [g/cm ³]	21,03	8,92
Schmelztemperatur F [K]	3453	1358
Verdampfungstemperatur Kp [K]	5870	2836,
Elektronegativität nach Pauling	1,9	1,95
Elektronenaffinität EA [eV]	0,15; 0,145 ^{b)}	1,235; 1,228 ^{b)}
1. Ionisierungsenergie IE [eV]	7,88	7,726
2. Ionisierungsenergie IE [eV]	16,6	20,292
3. Ionisierungsenergie IE [eV]	26	36,841
Sublimationsenthalpie ΔH_{sub} [kJ/mol]	769,9; 715 ^{a)}	337,4; 300,3 ^{a)} ;
		336,7 ^{c)} ; 318 ^{d)}
Sublimationsentropie ΔS_{sub} [J/molK]	188,9	166,4

Tabelle 1

Die Sublimationsenthalpien beziehen sich auf die Standardbedingungen. Für andere Temperaturen ergibt sie sich aus Abb.1.

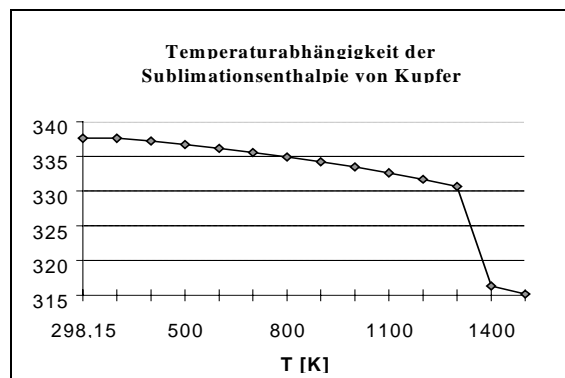


Abbildung 1 $\Delta H_{\text{sub}}(T)$ nach Werten aus [WEA72]

1.1.3 Kristallographische Daten

Kupfer kristallisiert in der kubisch-dichtesten Kugelpackung (fcc), Rhenium hingegen in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung (hcp). Tabelle 2 [WEA74] enthält die kristallographischen Parameter.

	Rhenium	Kupfer
Atomradius r [Å]	1,38	1,2755
Atomvolumen [cm ³ /mol]	8,85	7,1
Gitterkonstante $a_1=d$ [Å]	2,76	2,551
Gitterkonstante $a_2=c$ [Å]	4,458	4,418

Tabelle 2

Es ergibt sich ein Mißverhältnis der Gitterkonstanten (Misfit) von 7,6% zugunsten von Rhenium.

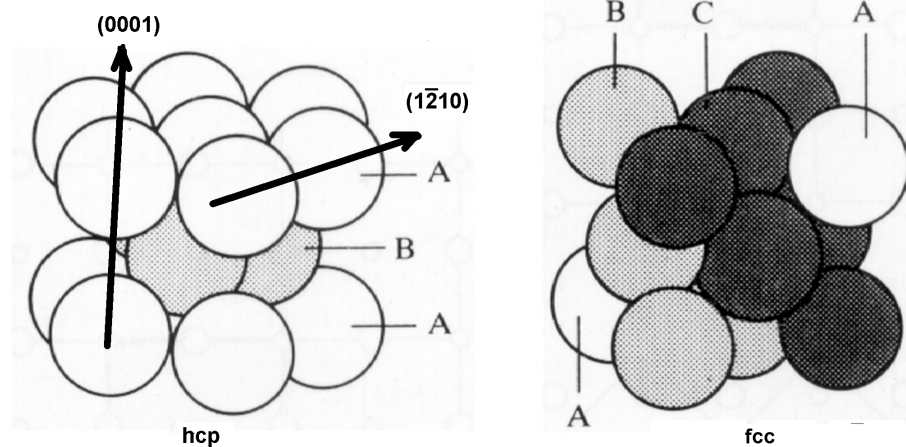


Abbildung 2 Gitterstrukturen des Rheniums und des Kupfers [SHR92]

In Abb.2 ist das hcp-Gitter des Rheniums sowie das fcc-Gitter des Kupfers abgebildet (nach [SHR92]). In der $(1\bar{2}10)$ -Richtung befinden sich die Atome in dichtgepackten Reihen mit der Gitterkonstante a_1 , in der (0001) -Richtung besitzen die Schichten einen größeren Abstand a_2 . Durch die Buchstabengruppen (ABA) bzw. (ABC) und die verschiedene Schwärzung wird die unterschiedliche Stapelfolge verdeutlicht.

1.1.4 Das System Kupfer-Rhenium

Ausgeprägte Mischphasen aus Kupfer und Rhenium existieren nicht [HOL54]. Die maximale Löslichkeit von Rhenium in Kupfer ist 1 bis 2ppm [HEN69].

Wie stark die Wechselwirkungen von Kupfer mit Rhenium sind, läßt sich durch einige allgemeine Betrachtungen grob abschätzen. Kupferatome besitzen ein halb besetztes 4s-Orbital. Im Rheniumkristall ist das 5d-Valenzband ebenfalls halb gefüllt (vgl. 1.1.1). Beide Elemente sind also relativ elektronenarm, und es ergeben sich nur kleine elektronische Wechselwirkungen. Ein Elektronenfluß zur Angleichung der Fermi-Niveaus (Charge-Transfer) sollte klein sein. Die Elektronegativitäten nach Pauling unterscheiden sich ebenfalls kaum. Rodriguez [ROD92] fand in XPS-Untersuchungen

fast gleiche Bindungsenergien der $2p_{3/2}$ -Elektronen des Kupfers auf der Re(0001)-Oberfläche und auf der Oberfläche von reinem Kupfer(111). Im Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektrum (CO-TDS) findet sich eine Verschiebung des Desorptionsmaximums zwischen reinem Kupfer und Cu/Re von nur +25K. Diese Ergebnisse deuten ebenfalls auf ähnliche Elektronendichten hin. Es sollten sich auf der Rheniumoberfläche hauptsächlich kovalente Bindungen ausbilden.

1.2 Die Re(0001)-Oberfläche

Die (0001)-Oberfläche ist durch die dicht gepackte Anordnung der Atome bestimmt. Sie zeichnet sich durch eine sechszählige Symmetrie aus. Damit liegt eine sehr geschlossene Fläche mit drei verschiedenen Hauptadsorptionsplätzen vor, nämlich einfach (genau auf einem Oberflächenatom), zweifach (zwischen zwei Atomen) oder dreifach (zwischen drei Atomen) koordinierte.

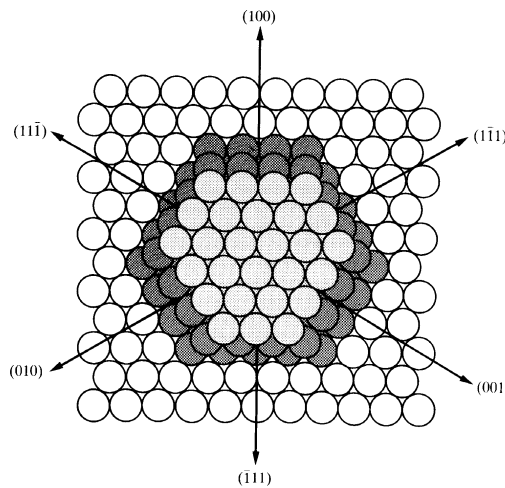


Abbildung 3 Die hcp (0001) (bzw. fcc (111)) -Oberfläche [SHR92]

Es ergibt sich eine Oberflächenatomdichte von $\rho_{2D} = 1,52 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Eine Draufsicht zeigt Abbildung 3 [SHR92]. Die atomare Korrugation entlang der dicht gepackten Reihen von Atomen beträgt etwa $0,1 \text{ \AA}$ [PAR96].

2. Behandlung von Oberflächenphänomenen

2.1 2D-Wechselwirkungen

2.1.1 Das Teilchen auf der Oberfläche

Befindet sich ein Teilchen auf einer Substratoberfläche, so spürt es die Wirkung eines Multipotentialfeldes, das in einzelne Wechselwirkungskräfte zerlegt werden kann. Die Wechselwirkungen von Adsorbatteilchen können beschrieben werden durch:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (die bei niedrigen Bedeckungen zumeist relativ klein sind),
- Überlappung von Atomorbitalen benachbarter adsorbierter Teilchen, besonders bei hohen Bedeckungen,
- Überlappungen von Atomorbitalen mit dem Leitungsband des Substrates,
- indirekte Wechselwirkung der Atomorbitale benachbarter Atome über das Leitungsband.

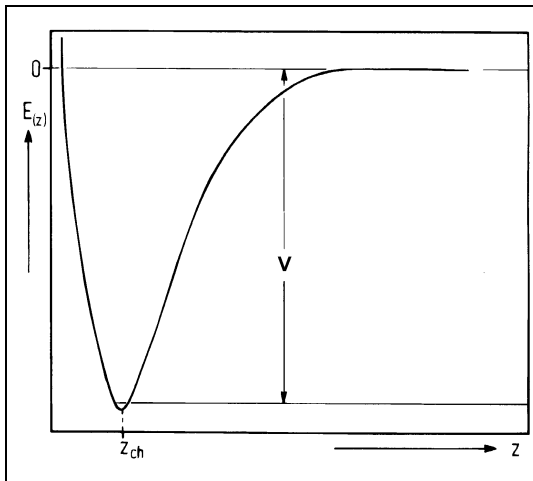


Abbildung 4 Chemisorptionspotential vertikal zur Oberfläche [CHR91]

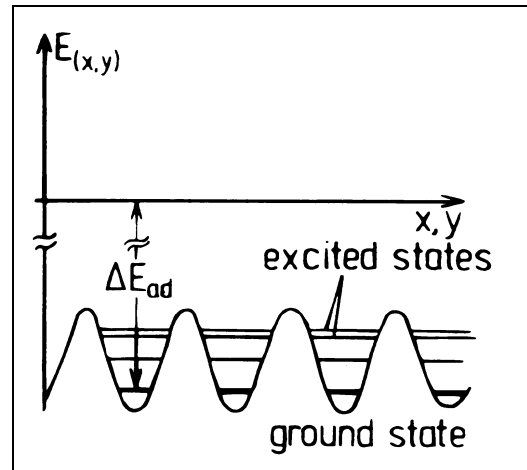


Abbildung 5 Chemisorptionspotential horizontal zur Oberfläche [CHR91]

Das Teilchen kann an der Oberfläche haften oder es kann desorbieren, wenn seine Energie groß genug ist ($k_B T \geq \Delta E_{des}$) (Abb.4). Weniger Energie benötigt das Teilchen, um sich auf der Oberfläche zu bewegen. Es muß dazu nur die kleineren Potentialbarrieren, die sich zwischen den einzelnen Adsorptionsplätzen ausbilden, überwinden ($E_{mig} < k_B T < \Delta E_{des}$) (Abb.5).

Als Prozesse auf der Oberfläche, die zu einer Änderung der Bedeckung führen, kommen die Desorption, definiert durch die Desorptionsrate $r_{des} = -d\Theta / dt = -\dot{\Theta}$, und die Adsorption, beschrieben durch die Adsorptionsrate $r_{ads} = d\Theta^+ / dt = \dot{\Theta}^+$, in Betracht, so daß man für die totale Bedeckungsänderung formulieren kann:

$$\dot{\Theta}_{total} = \dot{\Theta}^+ - \dot{\Theta} \quad (1)$$

Eine untergeordnete Rolle spielen auch Diffusionsprozesse zum Rand oder zur Rückseite sowie ins Volumen des Substrates.

Als einen Ausdruck für die Stabilität eines Zustandes kann man die Lebensdauer des dazugehörigen Teilchens auf der Oberfläche definieren [BAU75]:

$$\tau = \frac{\Theta}{\dot{\Theta}_{total}} \quad (2)$$

Bezüglich der Raten können drei Fälle grob unterschieden werden:

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

2.1.2 Theorie des Übergangszustandes (TST) / Theorie der absoluten Rate (ART)

Den Vorgang der Desorption kann man unter Zuhilfenahme der Theorie des Übergangszustandes (TST) [EYR41] betrachten. Basisidee der TST ist die Annahme, daß der Desorption eine Gleichgewichtsreaktion vorgelagert ist, in der ein ‘aktivierter Komplex’ gebildet wird. Die Desorptionsrate wird durch die Zustandsdichte am Übergangszustand bestimmt, welcher sich am Potentialmaximum oder in seiner Nähe befindet. Vorausgesetzt wird, daß:

- Teilchen, die einmal den Übergangszustand erreicht haben, nicht mehr in den Ausgangszustand zurückkehren,
- die Energieniveaus des Ausgangszustandes thermisch (d.h. nach einer Boltzmannverteilung) und die des Übergangszustandes statistisch (zufällig) besetzt sind,
- alle Teilchen mit genügender Energie gleich schnell reagieren.

Für den (desorptions-) ratenbestimmenden Schritt, also das vorgelagerte Gleichgewicht, kann man damit das Massenwirkungsgesetz (MWG) wie folgt formulieren (Z =Zustandssumme, E_0 =Nullpunktsenergie) [CHR91]:

$$K = \frac{[X_{ad}^{\ddagger}]}{[X_{ad}]} = \frac{Z_{X_{ad}}^{\ddagger}}{Z_{X_{ad}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Nach dem Übergang eines Freiheitsgrades der Schwingung des ‘aktivierten Komplexes’ (gegen die Oberfläche) in einen Translationsfreiheitsgrad der Desorption (Separation der Nullpunktsenergie) erhält man für die Gleichgewichtskonstante mit ΔE_{des} =Desorptionsenergie (Aktivierungsenergie der Desorption am absoluten Nullpunkt):

$$K = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h \nu} \cdot \frac{Z_{-1}^{\ddagger}}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (4)$$

und für die Desorptionsrate:

$$r_{des} = \nu [X_{ad}^\ddagger] = [X_{ad}] \cdot \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z_{-1}^\ddagger}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (5)$$

κ ist ein Übertragungskoeffizient, der quantenmechanische Effekte (wie z.B. das Tunneln oder die laut Voraussetzung verbotene Rückreaktion (s. o.)) berücksichtigt. Für die hier durchgeführten rein klassischen Betrachtungen wird $\kappa=1$ gesetzt.

In Gleichung (5) kann man die (Oberflächen-) Konzentration durch die Bedeckung Θ , d.h. die Anzahl der bedeckenden Teilchen pro zur Verfügung stehender Adsorptionsplätze ersetzen. Bezieht man Θ auf eine bestimmte Monolage, gilt $\Theta = \Theta_{ML} \leq 1$. Wird ν als präexponentieller Faktor definiert, kann man (5) neu formulieren:

$$r_{des} = -\dot{\Theta} = \nu \cdot \Theta \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Wendet man (2) auf (6) an, erhält man folgende Beziehung:

$$\tau = \nu^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Aus der Annahme, daß τ bedeckungsgradunabhängig ist, leitet Bauer [BAU75] ab, daß ν und ΔE_{des} zwar nicht auch bedeckungsgradunabhängig sind, daß aber wohl zwischen ΔE_{des} und $\ln \nu$ ein linearer Zusammenhang, d.h. ein Kompensationseffekt besteht.

Bezieht man die laterale Wechselwirkung der Adsorbatteilchen mit ein, besteht dieser Effekt nur näherungsweise, da sich die laterale Wechselwirkungsenergie als Summand, nur im exponentiellen Term niederschlägt (vgl. Gleichung (29)).

Betrachtet man ν als Geschwindigkeitskonstante im allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion n-ter Ordnung ($[X]$ =Konzentration des Stoffes X),

$$[\dot{X}] = k \cdot [X]^n \quad (8)$$

$$\text{und} \quad k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (9)$$

erhält man so die aus der Thermodynamik wohl bekannte Polanyi-Wigner-Gleichung,

$$r_{des} = -\dot{\Theta} = \nu_n \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (10)$$

$$\text{mit} \quad \nu = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z} \quad (11)$$

Bei energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen sind mehrere Ratengleichungen nötig. Wenn die Teilchen zwischen Adsorptionsplätzen wechseln können, muß zusätzlich ein Diffusions-term berücksichtigt werden.

Um Aussagen über die tatsächliche Bindungsenergie eines Teilchens machen zu können, ist es nötig, die Desorptionsenergie klar zu definieren. Sie ist die Energie, die einem (Mol) Teilchen zugeführt werden muß, damit es desorbiert, d. h. das chemische Bindungspotential der Oberfläche verläßt. ΔE_{des} ist stets positiv.

King [KIN75] konstatiert, daß die Adsorption auf sauberen Metall-Oberflächen generell ein nicht aktivierter Vorgang ist und man die Desorptionsenergie eines Teilchens ΔE_{des} mit der Bindungsenergie dieses Adsorbats auf der Oberfläche ΔH_{ads} identifizieren kann.

$$-\Delta E_{des} = \frac{\Delta H_{ads}}{(N_A)} \quad (12)$$

Führt man die Desorptionsentropie ein,

$$\Delta S_{des} = R \cdot \ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right) \quad (13)$$

so läßt sich eine exponentielle Abhängigkeit von v und ΔS_{des} erkennen:

$$v = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_{des}}{R} \right) \quad (14)$$

Dieser Zusammenhang ist auch physikalisch verständlich. Ein Teilchen sollte um so schneller von der Oberfläche desorbieren, je größer der Entropiegewinn dabei ist. Für fest gebundene Teilchen ist demnach der entropische Beitrag zur Triebkraft der Desorption größer als für nur schwach gebundene (vgl. auch 2.1.3 b).

2.1.3 Das Modell des zweidimensionalen Gases

Adsorptionssysteme mit einer glatten Oberfläche (wie die Re(0001)-Oberfläche) können besonders gut mit Hilfe des Modelles des 2D-Gases beschrieben werden. Dieses Modell basiert auf zwei Komponenten, die sich im Gleichgewicht befinden. Die eine kann sich auf der blanken Substratoberfläche frei bewegen, die andere ist in Adsorbatinseln lokalisiert. Diese kondensierte Phase kann mit dem Einsteinmodell [KRE88] beschrieben werden. (Ein Festkörper soll nach diesem Modell aus einem System gekoppelter Oszillatoren bestehen, deren Schwingungsfrequenz durch v gegeben ist.) Die frei beweglichen Teilchen werden als 2D-Gas angesehen, das ideale Gaseigenschaften besitzen soll.

Die Desorption ist nach dem o.a. Modell zum einen aus der 2D-Gasphase mit dem Frequenzfaktor v_2 (2D-Gas) oder zum anderen aus der kondensierten Phase mit dem Frequenzfaktor v_c (condensed) möglich.

Die Desorption direkt aus der kondensierten Phase vollzieht sich hauptsächlich im Monolagenbereich. Im Submonolagenbereich gehen Teilchen (nach Kreuzer [KRE88], [PAY88]) zunächst mit v_{c2} (cond. - 2D-Gas) in die 2D-Gasphase über und von dort mit v_2 in die 3D-Gasphase.

Dabei können zwei Fälle unterschieden werden:

1. $v_{c2} \gg v_2$: Der Übergang ins 2D-Gas ist so schnell, daß ein Quasigleichgewicht zwischen den beiden Phasen besteht. Das bedeutet, daß alle chemischen Potentiale gleich und alle 2D-Wechselwirkungen null sind. Daraus resultiert eine Desorption nullter Ordnung.
2. $v_{c2} \ll v_2$: Der Übergang ins 2D-Gas ist der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Desorption vollzieht sich hier quasi von den Inselrändern her. Daraus folgt eine gebrochenzahlige Desorptionsordnung. Dies ist z.B. bei Edelgasadsorptionen der Fall [KRE91]. Hier kann nicht von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen werden. Dieser Fall soll hier nicht weiter vertieft werden. (Eine auf diesen Fall bezogene Desorptionsratengleichung ist unter 3.1.4.c zu finden.)

Bauer [BAU75] hingegen nimmt auch für den Submonolagenbereich eine Desorption aus der kondensierten Komponente an, die mit v_{2c} aus Teilchen der 2D-Gasphase nachgebildet werden. Auch hier ist das System im Gleichgewicht, und eine Desorption nullter Ordnung kann beobachtet werden.

Für die Desorption aus dem Gleichgewicht ergibt sich die Desorptionsrate:

$$-\dot{\Theta} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{1}{N \lambda_{th}^2} \cdot Z \cdot \exp\left(\frac{\mu_a}{k_B T}\right) \quad (15)$$

N ist die Gesamtzahl der unterscheidbaren, zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze pro Oberfläche, μ_a das chemische Gleichgewichtspotential. λ_{th} ist die thermische Wellenlänge, also ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen.

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (16)$$

Für das chemische Potential kann man schreiben [KRE91]:

$$\mu_a = -V + k_B T \cdot \left(\ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) - \ln Z \right) \quad (17)$$

Die gesamte Bedeckungsgradabhängigkeit ist also hier in μ_a enthalten. V ist die Potentialtiefe eines Adsorptionsplatzes. Der Faktor $1/(1-\Theta)$ berücksichtigt den konfigurrellen Entropieeffekt, daß pro Elementarzelle nur ein Adsorptionsplatz zur Verfügung steht. Gollisch [GOL81] ordnet diesen Term dem Einwirken von Precursorzuständen (Physisorption) zu. Nagai identifiziert diesen Term mit dem Auftreten von 'aktivierten Zuständen oberhalb besetzter Plätze' [NAG88]. Er unterscheidet zwischen dem 'strong correlation limit', wo jeder Adsorptionsplatz höchstens einfach besetzt werden kann (Θ), und dem 'weak (no) correlation limit', wo aktivierte Teilchen

oberhalb der Adsorbatschicht existieren können, aber nicht physisorbiert sind ($\Theta/(1-\Theta)$) [HIR86].

Betrachtet man die Vorgänge auf der Substratoberfläche, kann die Zustandssumme Z eines Teilchens in mehrere Teile aufgeteilt werden:

$$Z_{OF} = Z_{\text{int}} \cdot Z_z \cdot Z_{xy} \quad (18)$$

Die molekulare interne Zustandssumme wird $Z_{\text{int}}=1$ für Atome gesetzt. (Für Moleküle muß berücksichtigt werden, daß Freiheitsgrade bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche eingefroren werden können, so daß man für $Z_{\text{int}}=Z_{\text{int},3D}/Z_{\text{int},2D}$ setzen muß.)

Z_z ist die Zustandssumme für die Bewegung gegen die Oberfläche und Z_{xy} für die Bewegung auf der Oberfläche mit:

$$Z_z = \exp\left(\frac{h\nu_z}{2k_B T}\right) / \exp\left(\frac{h\nu_z}{2k_B T} - 1\right) \quad (19)$$

a) Das Teilchen im 2D-Gas

Haben die Teilchen genügend Energie, um sich frei auf der Oberfläche zu bewegen, d.h., befinden sie sich energetisch oberhalb der Potentialbarrieren zwischen den Adsorptionsplätzen, so wird ihre Bewegung nicht oder nur wenig von dem Potential beeinflusst und man kann setzen:

$$Z_{xy} = \frac{1}{N\lambda_{th}^2} \quad (20)$$

Unter Verwendung der Hochtemperaturnäherung ($k_B T \gg h\nu_z$) erhält die Desorptionsratengleichung folgende Gestalt (V =Bindungspotential in z-Richtung):

$$-\dot{\Theta}_2 = \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \nu_z \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B T}\right) \quad (21)$$

$$\nu_2 = \frac{\nu_z}{1-\Theta} \quad (22)$$

b) Das Teilchen in Adsorbatinseln

Für den Fall der vollständigen Lokalisation, d.h. für eine kondensierte Phase muß auch für Z_x und Z_y ein Term wie (19) geschrieben werden und es ergibt sich mit ($k_B T \gg h\nu_z$):

$$-\dot{\Theta}_c = \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{2\pi m}{Nk_B T} \cdot \nu_x \cdot \nu_y \cdot \nu_z \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B T}\right) \quad (23)$$

$$v_c = \frac{2\pi m}{Nk_B T} \cdot \frac{v_x \cdot v_y \cdot v_z}{1 - \Theta} \quad (24)$$

Typische Werte für die Desorption aus der 2D-Gasphase (mobile Teilchen) sind $v_2 = 10^{12} \dots 10^{13} \text{ s}^{-1}$, für die Desorption aus der kondensierten Phase (immobiler Teilchen) $v_c = 10^{16} \dots 10^{17} \text{ s}^{-1}$ [BAU75], [KRE91]. In bezug auf (14) wird hier noch einmal deutlich, daß der Entropiegewinn für die Desorption aus der kondensierten Phase größer ist als der für die Desorption aus der 2D-Gasphase. Beim alleinigen Vorhandensein des 2D-Gases sollte also $v = v_2$ sein, bei der Desorption aus einer Koexistenzregion oder aus einer rein kondensierten Phase wird $v = v_c$.

Bauer [BAU75] wendet die Hochtemperaturnäherung ($k_B T \gg h\nu_z$) nicht an, sondern er setzt:

$$Z_z = \exp\left(\frac{-h\nu_z}{2k_B T}\right) \quad (25)$$

und gelangt zu:

$$-\dot{\Theta}_{Bau} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta} \cdot \frac{1}{N\lambda_{th}^2} \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B T}\right) \quad (26)$$

$$v_{Bau} = \frac{k_B T}{h\lambda_{th}^2} \cdot \frac{1}{N(1 - \Theta)} \quad (27)$$

Weiterhin approximiert er: $V = \Delta E_{des}$. Demnach sind in ΔE_{des} sämtliche energetische Wechselwirkungen der Teilchen auf der Oberfläche enthalten.

Aus dem Phasendiagramm für das 2D-Gas kann man entnehmen, wann das chemische Potential konstant und unabhängig von der Dichte des Systems bleibt, nämlich dann, wenn es im Zweiphasen-Gleichgewicht ist.

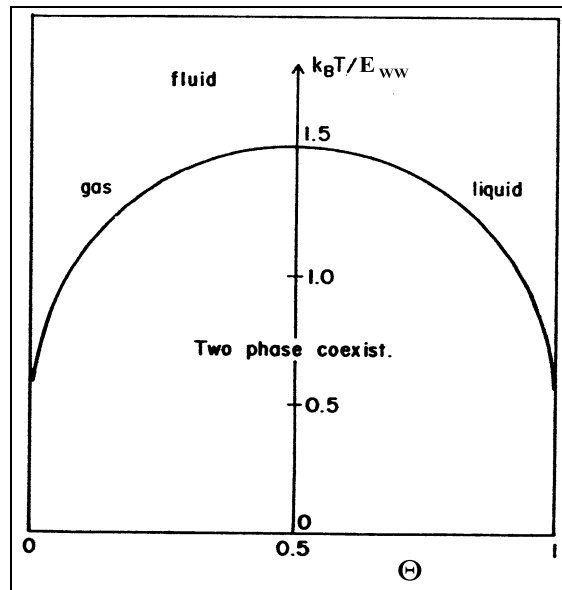


Abbildung 6 Phasendiagramm für das 2D-Gas [NAG86]

Das Zweikomponenten-System hat nach der Gibbsschen Phasenregel $F=C-P+2$ im Zweiphasengebiet keinen Freiheitsgrad zur Änderung der Bedeckung zur Verfügung, da Druck und Temperatur festgelegt sind [ATK87]. Die Desorption wird dann unabhängig von der Bedeckung, was einer Desorption nullter Ordnung entspricht.

Kreuzer [KRE91] gibt folgende Beziehung für das chemische Potential in der Koexistenzregion an:

$$\mu_{a,koex} = \frac{1}{2} c \cdot E_{ww} - k_B T \cdot \ln Z \quad (28)$$

Durch Einsetzen in (15) erhält man die Desorptionsrate:

$$-\dot{\Theta} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{1}{N \lambda_{th}^2} \cdot \exp\left(\frac{-V - \frac{1}{2} c E_{ww}}{k_B T}\right) \quad (29)$$

E_{ww} steht hier für die laterale Wechselwirkungsenergie des betrachteten Adsorbatteilchens mit seinen nächsten Nachbarn. Diese können attraktiv (negative E_{ww}) oder repulsiv (positive E_{ww}) sein. (Für die (0001)-Oberfläche ist die Koordinationszahl $c=6$, s. Abb.3)

Die Rate für die Desorption aus der Koexistenzregion des 2D-Gases ist deshalb nicht bedeckungsgradabhängig, weil hier der Anstieg der Bedeckung nur zur Veränderung des Verhältnisses 2D-Gas/Kondensat führt.

Nagai postuliert [NAG86], [NAG87], daß eine Desorption nullter Ordnung generell dann beobachtet wird, wenn ein Phasengleichgewicht bei einer Phasenumwandlung erster Ordnung vorliegt.

2.1.4 2D-Morphologie

Günzel [GÜN93] konnte für das System Cu/Ru(0001) im Submonolagenbereich Inselwachstum durch STM-Messungen nachweisen. Ab 0.15ML vergrößerte sich die Anzahl der Inseln nicht mehr, die Größe der Inseln selbst nahm jedoch zu.

Die Kinetik des Inselwachstums kann wie folgt beschrieben werden [GÜN93]. Zunächst kollidieren zwei (frei im 2D-Gas bewegliche) Atome miteinander, bzw. an und mit Kanten oder anderen Oberflächeninhomogenitäten. Bevor der so gebildete Cluster dissoziiert, kollidiert ein weiteres Teilchen usw.. Um nicht zu zerfallen, muß ein solcher Cluster eine minimale Größe haben. Diese Größe wird als kritische Clustergröße (CCS-Critical Clustersize) bezeichnet. Die CCS hängt sowohl von der Wechselwirkungsenergie der Adsorbatteilchen ab als auch von der Dichte des 2D-Gases, der Mobilität der Atome, der Desorptionsrate und der Substrattemperatur. Für Metall-Metall-Systeme kann man $CCS=1$ annehmen.

Pötschke (PÖT91) fand für das System Cu/Ru(0001) schon bei sehr kleinen Bedeckungen Clusterbildung, was auf eine hohe Mobilität und attraktive Wechselwirkungen der Kupferatome untereinander schließen läßt. Bei Raumtemperatur erkennt

er eine kinetisch kontrollierte dendritische Struktur der Cluster, die sich beim Erhitzen in kompakte Inseln umwandeln (thermodynamische Kontrolle).

Je nach Oberflächenspannung kann das Adsorbat aber auch seine Gitterstruktur ändern. Hahn [HAH94] gibt für Cu/Pd(100) zwei kristalline Phasen an, nämlich fcc (viele kleine irreguläre Inseln) und bct (wenige reguläre Inseln).

Behring [BEH91] beobachtete für das System Cu/Ru(0001) eine Anpassung des Kupfergitters in der ersten Monolage(Pseudomorphie). In der zweiten Lage erfolgt eine laterale Kontraktion in einer Richtung.

2.2 3D-Wachstum

Das dreidimensionale Wachstum auf einer Metalloberfläche läßt sich nach thermodynamischen Betrachtungen grob in drei Wachstumsmoden einteilen [BAU82], [GÜN93]:

- Lage für Lage - Wachstum (Frank - van der Merwe (FM)) [FRA49]
- Lage + Insel - Wachstum (Stranski - Krastanov (SK)) [STR38]
- Insel - Wachstum (Volmer - Weber (VW)) [VOL26]

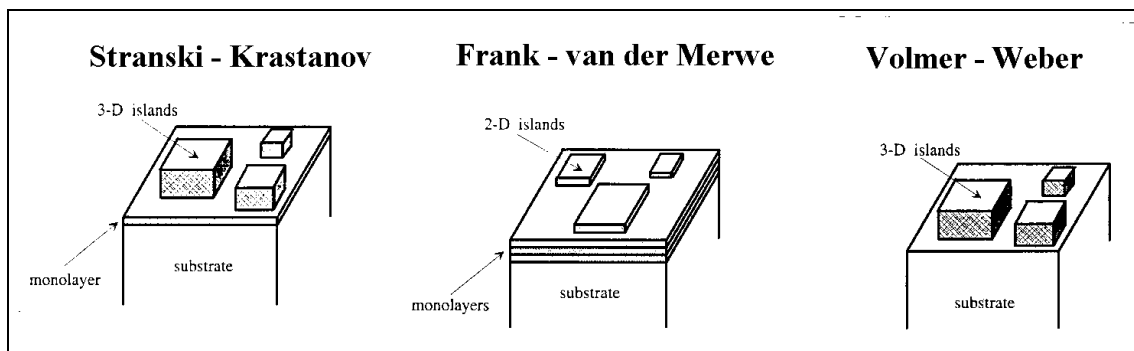


Abbildung 7 Darstellung der Wachstumsmoden nach [NIC95]

Um diese Moden klassifizieren zu können, werden thermodynamische Eigenschaften der Systeme herangezogen. Dies sind die spezifischen freien Oberflächenenergien des Substrates γ_s , des Adsorbates γ_a und die Grenzflächenenergie γ_i . Diese Grenzfläche ist ein Übergangsgebiet endlicher Dicke zwischen zwei Kristallen mit unterschiedlichen Gittertypen, -konstanten und -orientierungen. γ_i enthält also alle chemischen und mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche. Nach der einfachen Formel $\Delta\gamma = \gamma_a + \gamma_i - \gamma_s$ lassen sich die Wachstumsmoden einteilen:

$\Delta\gamma < 0$ VW - Wachstum, also starke repulsive Wechselwirkungen und kleine Adsorptionsenergie,

$\Delta\gamma \geq 0$ SK- oder FM - Wachstum. Der FM - Modus kann nur dann auftreten, wenn die Beziehung $\Delta\gamma \geq 0$ für jede Lage gilt.

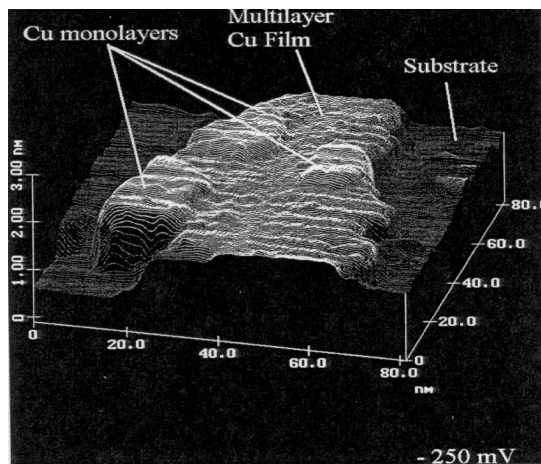


Abbildung 8 FM-Wachstum Cu/Au(111) [NIC95]

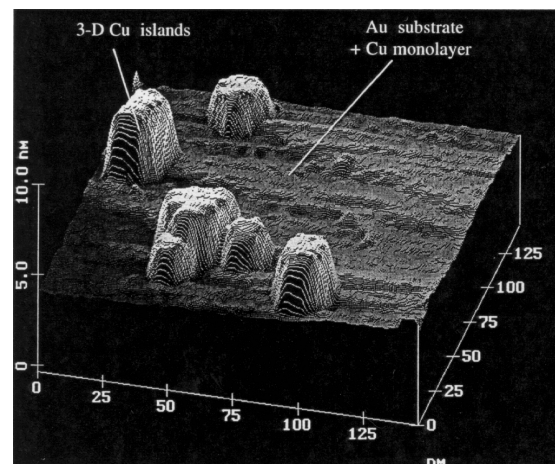


Abbildung 9 SK-Wachstum Cu/Au(111) [NIC95]

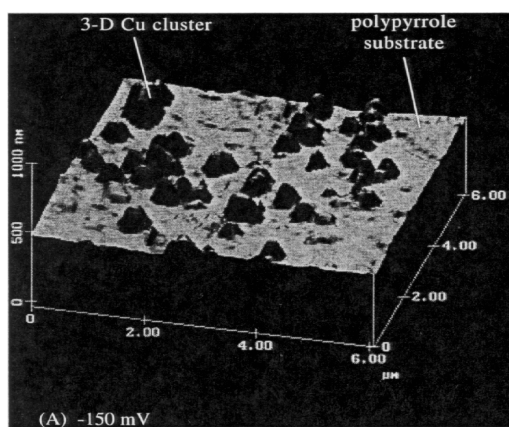


Abbildung 10 VW-Wachstum Cu/Polypyrrol [NIC95]

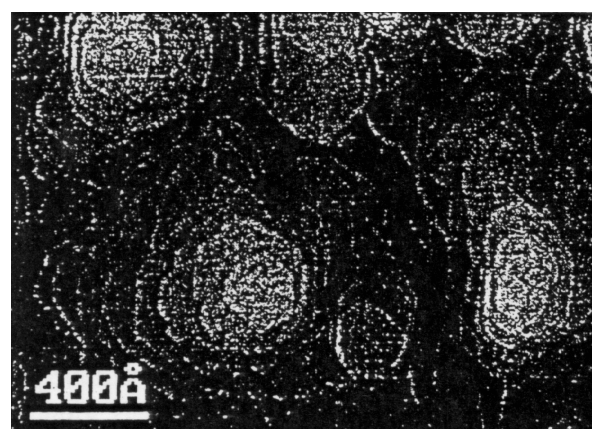


Abbildung 11 SK-Wachstum Cu/Ru(0001) [GÜN93]

Beim SK-Wachstum haftet die erste Schicht stark, so daß sie pseudomorph aufwächst. In der zweiten (oder dritten) Lage überwiegen jedoch die Spannungen, und Kristallite bilden sich aus [ARG89].

Günther et al [GÜN93] und Pötschke et al [PÖT91] konnten in STM-Untersuchungen von Cu/Ru(0001) ein SK-Wachstum mit zwei Lagen beobachten, aus denen hexagonale Pyramiden bis zu 10 Lagen entlang der dichtgepackten Richtung der Substratatome wuchsen (s. Abb.11).

Eine Desorption aus Multilagen bzw. Kristalliten ist immer nullter Ordnung [NAG86], weil sich scheinbar die Oberflächenkonzentration nicht ändert. (Die darunter liegenden Atome haben ja den gleichen Zustand wie das desorbierte Atom.)

3. Meßmethoden

3.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

3.1.1 Allgemeines

Erstmals wurden Thermodesorptionsspektren (TDS) von Apker im Jahre 1948 [APK48] aufgenommen. Seitdem hat sich an den experimentellen Möglichkeiten, aber auch an den Auswertungsmethoden viel geändert.

Vorangestellt seien einige allgemeine Betrachtungen zur thermischen Desorption eines Teilchens von einer Oberfläche. Das adsorbierte Teilchen befindet sich innerhalb eines Potentials, das es in einem Abstand z_{ch} zur Oberfläche lokalisiert (vgl. 2.1.1, Abb.1).

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

1. $\beta \rightarrow \infty$: Eine 'Flash-Desorption' gibt nur Auskunft über die Anfangsbedeckung, nicht aber über die Kinetik,
2. $0 < \beta \ll \infty$: Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), $T = T_0 + \beta \cdot t$,
3. $\beta = 0$: Isotherme Desorption, direkte Messung der Lebensdauer τ möglich.

Auf Grund der Erwärmung desorbieren die Teilchen, und zwar in der Reihenfolge ihrer Bindungsenergie, also die am schwächsten gebundenen zuerst. Dabei sind ein oder mehrere Desorptionsmaxima bei den dazu gehörigen Temperaturen T_{max} zu beobachten.

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

$$-\dot{\Theta} \propto p_i \quad (30)$$

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

$$\int_{t=0}^{\infty} \dot{\Theta} \cdot dt = \Theta_t \quad (31)$$

3.1.2 Spektren mit mehreren Zuständen

Oftmals treten Spektren mit mehreren Zuständen (Multipeakspektren) auf, die man teilweise auf Grund starker Überlappung der einzelnen Zustände nur schwer separieren kann. Sie resultieren aus einer rapiden Veränderung der Desorptionsenergie mit der Bedeckung.

Die Ursache können zum einen starke Wechselwirkungen der Adsorbatteilchen sein. Man erhält dann innerhalb einer Monolage mehrere Peaks, deren Aufspaltung sich mit

der Erhöhung der Wechselwirkung vergrößert [ADA74]. Bei größter Aufspaltung sind die Zustände dabei gleich stark. Allerdings tritt eine solche Aufspaltung eher bei repulsiven als bei attraktiven Wechselwirkungen auf [PAY93], und zwar ab Bedeckungsgraden, bei denen die Teilchen direkte Nachbarn auf den nächsten Adsorptionsplätzen besitzen.

Zum anderen können Multipeakspektren auch aus Linearkombinationen individueller Peaks zu unabhängigen Bindungszuständen resultieren. In mehrdeutigen Fällen muß hier auf die Monolageneichung durch anderen Meßmethoden, z.B. Augerelektronenspektroskopie, zurückgegriffen werden.

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

$$\dot{\Theta}_{total} = \sum_i \dot{\Theta}_i \quad (32)$$

bzw., unter Verwendung der Lebensdauer formuliert:

$$-\dot{\Theta}_{total} = \frac{\Theta}{\tau} = \sum_i \frac{\Theta_i}{\tau_i} \quad (33)$$

Bei sehr guter Trennung der Peaks kann man diese durch einfache Subtraktion trennen.

Eine weitere Möglichkeit zur Trennung besteht darin, die Peakfläche für den ersten Desorptionszustand zu berechnen und damit alle weiteren Kurven zu simulieren [TAM71]. Eine analytische Auswertungsprozedur nach King [KIN75] vollzieht sich unter Aufnahme von Thermodesorptionsspektren zu verschiedenen Anfangsbedeckungen.

3.1.3 Logarithmische Darstellung der Rate als Funktion der Bedeckung

Eine einfache Möglichkeit, Aussagen über die Desorptionsordnung zu treffen, ist die Verwendung von 'Orderplots', einer logarithmischen Darstellung der Rate als Funktion der Bedeckung. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Desorptionsenergie und -frequenz unabhängig von der Bedeckung sind [JON90], [NAG86]. Aus der Polanyi-Wigner-Gleichung (10) erhält man, nach Logarithmieren und Umstellen:

$$\ln|-\dot{\Theta}| = n \cdot \ln \Theta + \ln \nu_n - \frac{\Delta E_{des}}{k_B T} \quad (34)$$

In den Isothermen $\ln|-\dot{\Theta}| = f(\ln \Theta)$ ist die Desorptionsordnung n direkt als Anstieg gegeben.

3.1.4 Auswertungsverfahren nach Polanyi

a) **Thermodesorptionsspektren nullter Ordnung** zeichnen sich durch eine Peakverschiebung zu höheren Temperaturen aus und besitzen eine gemeinsame Anstiegsflanke. Die Polanyi-Wigner-Gleichung vereinfacht sich zu:

$$-\dot{\Theta} = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (35)$$

Zudem kann man ΔE_{des} und ν_0 aus der graphischen Darstellung der logarithmierten Gleichung (35) unter Einbeziehung der Heizrate β als Geradenparameter entnehmen.

$$\ln|-\dot{\Theta}| = -\frac{\Delta E_{des}}{k_B T} + \ln\left(\frac{\nu_0}{\beta}\right) \quad (36)$$

b) Bei einer **Desorption erster Ordnung** bleibt T_{max} konstant. Der Bindungsbruch Substrat-Adsorbat ist der langsamste Schritt des Prozesses und damit geschwindigkeitsbestimmend. Ausgehend von der Polanyi-Wigner-Gleichung (10) erhält man, unter Einbeziehung der Heizrate β und der Peakmaximumstemperatur T_{max} (also $-\ddot{\Theta} = 0$), nach einigen Umformungen

$$\frac{\Delta E_{des}}{k_B T_{max}^2} = \frac{n \nu_n}{\beta} \cdot \Theta_{max}^{n-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T_{max}}\right) \quad (37)$$

Hier vereinfacht sich wegen $n=1$ die Beziehung:

$$\frac{\Delta E_{des}}{k_B T_{max}^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T_{max}}\right) \quad (38)$$

bzw. logarithmiert:

$$\ln\left(\frac{\beta \cdot \Delta E_{des}}{\nu_1 k_B T_{max}^2}\right) = \frac{-\Delta E_{des}}{k_B T_{max}} \quad (39)$$

c) Bei der Desorption von Inselrändern können auch **gebrochenzahlige Desorptionsordnungen** auftreten. Näherungsweise kann man in diesem Fall

$$-\dot{\Theta} = \nu_{1/2} \cdot \sqrt{\Theta} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (40)$$

anwenden [CHR91]. ΔE_{des} und $\nu_{1/2}$ können auch hier wieder graphisch bestimmt werden.

$$\frac{\Delta E_{des}}{k_B T_{max}^2} = \frac{\nu_{1/2}}{2\beta\sqrt{\Theta_{max}}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T_{max}}\right) \quad (41)$$

und
$$\ln\left(\frac{T_{max}^2}{\sqrt{\Theta_{max}}}\right) = \frac{-\Delta E_{des}}{k_B T_{max}} + \ln\left(\frac{2\beta\Delta E_{des}}{\nu_{1/2}k_B}\right) \quad (42)$$

3.1.5 Auswertungsverfahren nach Redhead [RED62]

Für Desorptionsspektren erster Ordnung kann die Desorptionsenergie direkt aus Messungen der Temperatur des Peakmaximums erhalten werden.

T_{max} ist hier bedeckungsgradunabhängig. Daraus ergibt sich eine konstante Desorptionsenergie. Weiterhin wird vorausgesetzt, daß auch der Frequenzfaktor unabhängig von der Bedeckung ist:

$$\frac{\Delta E_{des}}{R \cdot T_{max}^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{RT_{max}}\right) \quad (43)$$

Unter der Nutzung der Beziehung:

$$\frac{\Delta E_{des}}{R \cdot T_{max}} = \ln\left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta}\right) - 3.64 \quad (44)$$

können im Bereich von $10^{13} \text{K}^{-1} > \nu_1/\beta > 10^8 \text{K}^{-1}$ Werte für die Desorptionsenergie mit nur 1,5% Ungenauigkeit erhalten werden [RED62]. In der Mehrzahl der Fälle wird $\nu = 10^{13} \text{s}^{-1}$ gesetzt.

3.1.6 Heizratenvariation

Eine andere Möglichkeit, ΔE_{des} zu bestimmen, ist die Messung der heizratenabhängigen Lage des Peakmaximums.

Ausgehend von der Voraussetzung, daß es sich um eine Desorption nullter Ordnung handelt, erhält man die Polanyi-Wigner-Gleichung in der bedeckungsgradunabhängigen Form:

$$-\dot{\Theta} = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (35)$$

Nach Einführung der Heizrate und unter Ausnutzung der Tatsache, daß die Desorptionsrate sich bei der Peakmaximumstemperatur T_{max} nicht ändert, kommt man nach einigen Umrechnungen zu:

$$\ln\left(\frac{T_{\max}^2}{\beta}\right) = f\left(\frac{1}{T_{\max}}\right) = \frac{\Delta E_{des}}{k_B T_{\max}} + \ln\left(\frac{\Delta E_{des}}{\nu_0 k_B}\right) \quad (45)$$

Bei der graphischen Auswertung erhält man eine Gerade, aus deren Anstieg die Desorptionsenergie und aus deren Absolutglied die Desorptionsfrequenz gewonnen werden kann.

Christmann [CHR91] gibt für die Heizratenvariation von Desorptionen erster Ordnung den selben Term an:

$$\ln \frac{T_{\max}^2}{\beta} = \frac{\Delta E_{des}}{RT_{\max}} + \ln \frac{\Delta E_{des}}{\nu_1 R} \quad (46)$$

Aus diesem Grunde ist diese Auswertemethode zur Auswertung von Metall-Thermodesorptionsspektren prädestiniert.

3.1.7 Auswertungsverfahren nach King [KIN75]

Die bisher behandelten Auswertungsmethoden können unbrauchbar werden, sobald ΔE_{des} oder ν bedeckungsgradabhängig sind. Ein Grund dafür können laterale Kräfte zwischen den adsorbierten Teilchen sein. In diesem Fall muß man zu anderen Auswertungsmethoden greifen.

King [KIN75] schlägt ein Verfahren vor, das allein auf der Gültigkeit der Polanyi-Wigner-Gleichung basiert.

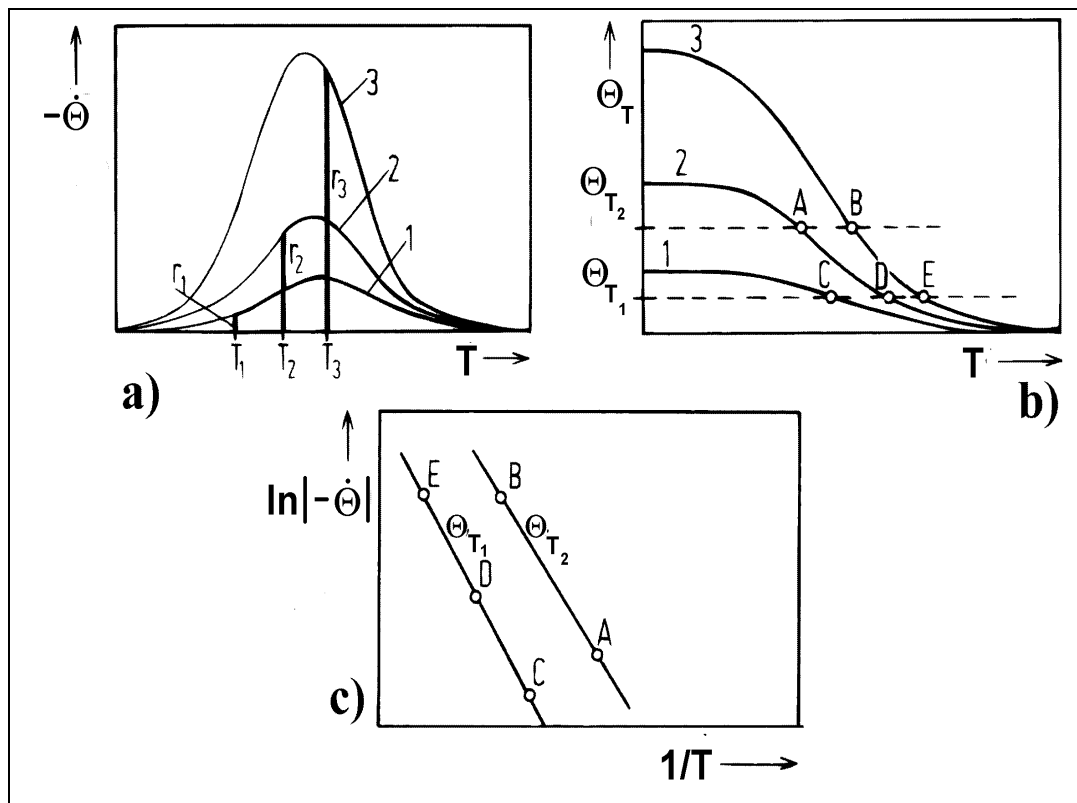


Abbildung 12 Auswertemethode nach King [CHR91]

Hier werden zunächst Serien von Thermodesorptionsspektren zu verschiedenen Anfangsbedeckung Θ_0 aufgenommen (s. Abb.12a). Durch die Integration dieser Werte von der Hochtemperaturseite bis zur Temperatur T (Abb.12b) können Wertetripel $(-\dot{\Theta}; \Theta; T)$ gewonnen werden. Mit diesen ist es möglich, Arrheniusplots der allgemeinen Form $\ln| -d\Theta/dT | = f(1/T)$ anzufertigen.

$$\ln \left| -\frac{d\Theta}{dT} \right| = \ln \frac{\nu_n}{\beta} + n \ln \Theta - \frac{\Delta E_{des}}{k_B T} \quad (47)$$

Aus diesen Arrheniusgeraden zu verschiedenen Bedeckungen kann man als Anstieg $\Delta E_{des}(\Theta)$ erhalten (Abb. 12c) und, bei bekanntem n , auch $\nu_n(\Theta)$ gewinnen.

Wenn die Arrheniusgeraden tatsächlich linear sind, ist der Frequenzfaktor unabhängig von der Bedeckung und als Absolutglied gegeben. Auch n ist dann eindeutig festgelegt.

Wenn die Arrheniusplots nicht linear sind, muß versucht werden, durch Variation von n ν_n herauszufinden.

3.1.8 Auswertungsverfahren nach Bauer [BAU75]

Zunächst werden, genau wie beim Verfahren nach King, TDS-Serien $-\beta \cdot \dot{\Theta}_i = f(T)$ aufgenommen. Als zweiter Schritt erfolgt das Integrieren, um zeit- bzw. temperaturabhängige Bedeckungskurven zu erhalten.

$$\int_{T_i}^{T_{max}} -\beta \cdot \dot{\Theta}_i \cdot dT = \Theta_i(T) \quad (48)$$

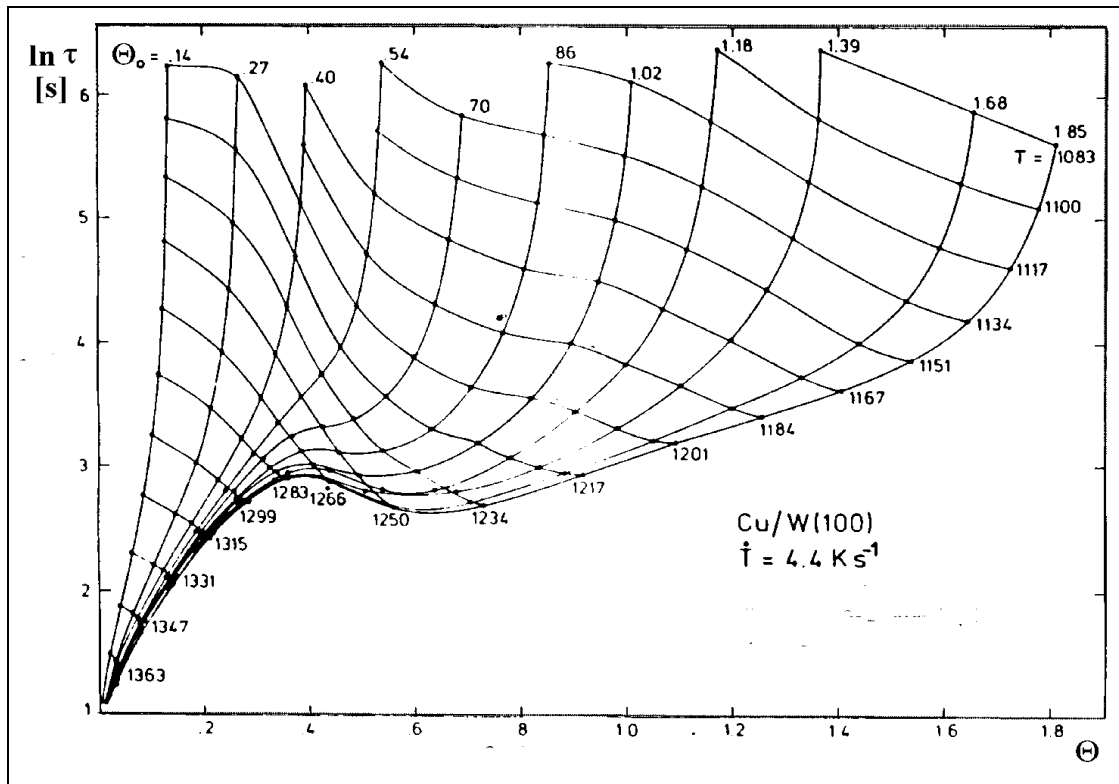


Abbildung 13 Lebensdauer von Cu/W(110) [BAU75]

Aus den Wertepaaren Θ_i ; $\dot{\Theta}_i$ ist es möglich, die Lebensdauer zu berechnen.

$$\tau(T) = \frac{\Theta_i}{-\dot{\Theta}_i \cdot \beta} = \tau(\Theta, T) \quad (49)$$

In einer Darstellung $\ln \tau = f(\Theta)$ kann man die Punkte gleicher Temperaturen zu einem Satz von 'Isothermen' zusammenfassen (s. Abb.13).

Aus den Isothermen ist die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer zu festen Bedeckungen ersichtlich. Durch Logarithmieren von (7) erhält man:

$$\ln \tau(\Theta) = f\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta E_{des}}{k_b T} + \ln \frac{\beta}{\nu} \quad (50)$$

In diesen isothermen Arrheniusplots sind die Werte für ΔE_{des} und ν als Geradenparameter gegeben. Wenn sich die Kurven in der Arrheniusauftragung nicht durch einheitliche Geraden darstellen lassen, kann das mehrere Ursachen haben:

- das Vorhandensein von mehr als einem Adsorptionsplatz,
- Desorption nicht aus dem Quasi-Gleichgewicht,
- das Auftreten von Quanteneffekten, die eine Temperaturabhängigkeit von ν bedingen können (Physisorptionszustände),
- ein Phasenübergang vom 2D-Gas in die 2D-Gas/Kondensat-Koexistenzregion.

Besonders im Submonolagenbereich erhält man die beste Übereinstimmung durch das Zuordnen von zwei Arrheniusgeraden, eine im Bereich sehr kleiner Bedeckungen für den Zustand des 2D-Gases und eine für die 2D-Gas-Kondensat-Koexistenzregion bei höheren Bedeckungen [BAU87].

Alternativ ist auch die Berechnung der Arrheniusgeraden über einen anderen Ausdruck möglich, der sich zwanglos durch das Einsetzen von (7) in (26) und wenige rechnerische Umformungen ergibt:

$$\ln(T^2 \tau) = f\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta E_{des}}{k_B T} + \ln\left(\frac{h}{k_B T} \cdot \lambda_{th}^2 \cdot N(1 - \Theta)\right) \quad (51)$$

Die so berechneten Thermodesorptionsspektren stimmen mit den gemessenen besser überein, jedoch unterscheiden sich die Werte von ΔE_{des} und ν nicht sehr stark von denen über (50) berechneten [BAU75].

3.1.9 Auswertungsverfahren nach Habenschaden und Küppers [HAB83]

Bei der Auswertung nach Habenschaden und Küppers geht man von der logarithmierten Form der Polanyi-Wigner-Gleichung (36) aus. Direkt aus der Arrheniusauftragung wird hier die Desorptionsenergie mit einer für diese an sich einfache Methode doch beachtlichen Genauigkeit entnommen. Eine Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Bedeckung, dem Frequenzfaktor und der Desorptionsordnung kann vernachlässigt

werden, wenn die Thermodesorptionsspektren nur im ersten kleinen Teil des Anstieges auf der Niedertemperaturseite (ca. 4% [HAB83]) untersucht werden.

Diese Methode stellt eine sehr direkte Art der Auswertung von Thermodesorptionsspektren dar, weshalb man mit ihr besonders gut Systeme untersuchen kann, die sich nicht im Gleichgewicht befinden.

3.1.10 Weitere Effekte

Bei konventionellen Auswertemethoden von Thermodesorptionsspektren z.B. nach Redhaed, wo eine konstante Temperatur des Peakmaximums vorausgesetzt wird, bestand die Schwierigkeit in der Deutung der Veränderung der Maximumtemperatur (Peakverschiebung) mit der Bedeckung.

Die Peakverschiebungen können auf zwei Weisen erklärt werden:

1. laterale Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats,
2. Precursorzustände: schwach gebundene (physisorbierte) Zustände, die den Teilchen erlauben, einen freien Adsorptionsplatz zu erreichen [CHR91], [KIN75].

Nagai formuliert unter Bezug auf die Molekularfeldnäherung (MFA) [NAG86] für die Desorptionsrate:

$$-\frac{d\Theta}{d(k_B T / \Delta E_{des})} = \frac{\nu}{k_B \beta / \Delta E_{des}} \cdot \left(\frac{\Theta}{1-\Theta} \right)^n \cdot \exp\left(\frac{-1 + n \cdot \Theta \cdot E_{ww} / \Delta E_{des}}{k_B T / \Delta E_{des}} \right) \quad (52)$$

$$\text{bzw.} \quad -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu}{\beta} \cdot \left(\frac{\Theta}{1-\Theta} \right)^n \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des} - n \cdot \Theta \cdot E_{ww}}{k_B T} \right) \quad (53)$$

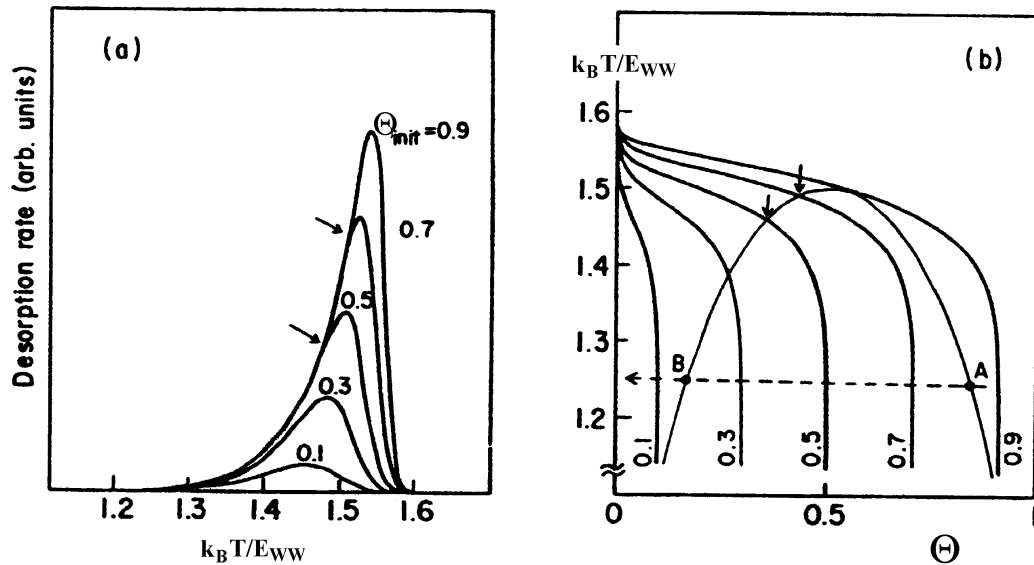


Abbildung 14 (a) TDS und (b) $T=f(\Theta)$ als Desorptionslinien im Phasendiagramm [NAG86]

Eingezeichnet im Phasendiagramm sind die Desorptionslinien der Thermodesorptionspektren. Die Pfeile markieren den Übergang von der Desorption 0. Ordnung zu quasi 1. Ordnung. Im TDS sind das die Punkte, an denen der gemeinsame Anstieg endet und die Spektren auseinanderlaufen.

Bei der Thermodesorption erster Ordnung konnte von Nagai [NAG86] eine Verschiebung der Maximumtemperatur durch die Berücksichtigung der internen Wechselwirkung erzwungen werden:

$-0,1 \leq E_{ww}/\Delta E_{des} < 0$: Verschiebung zu höheren Temperaturen, starke attraktive Wechselwirkung, gemeinsame Anstiegskante,

$0,1 \geq E_{ww}/\Delta E_{des} > 0$: Verschiebung zu tieferen Temperaturen, starke repulsive Wechselwirkung,

$E_{ww}/\Delta E_{des} = 0$: keine Verschiebung, keine Wechselwirkung.

3.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

3.2.1 Allgemeines

In den Jahren 1922 - 1925 studierte Pierre Auger den Photoeffekt bei Experimenten mit der Nebelkammer. Nach der Bestrahlung von Atomen mit Röntgenstrahlen registrierte er neben den Photoelektronen weitere Elektronen, deren Energie durch die Differenz der Energieniveaus der bestrahlten Atome bestimmt war. Diese emittierten Elektronen werden Augerelektronen genannt. Lander konnte 1953 Augerelektronen auch nach dem Beschuß einer Materialoberfläche mit Elektronen nachweisen.

Die Augerelektronenspektroskopie (AES) wird heute als oberflächenempfindliche chemische Analysenmethode auf ein weites Feld von Problemen angewendet. Sie liefert reproduzierbare Aussagen an chemisch homogenen, ebenen, ein- und polykristallinen Oberflächen.

3.2.2 Der Augerprozeß

Wird ein Elektron infolge einer Energiezufuhr, etwa durch das Einstrahlen einer elektromagnetischen Welle oder den Beschuß mit Elektronen, aus seinem Atomverband völlig entfernt, so handelt es sich hierbei um den Vorgang der Ionisation. Erfolgt die Ionisation durch elektromagnetische Strahlung, so wird dieser Vorgang Photoeffekt und das emittierte Elektron Photoelektron genannt.

Der Augerprozeß wird durch den Stoß von sogenannten primären Elektronen eingeleitet. Ein (sekundäres) Elektron in Kernnähe wird dabei herausgeschlagen und es entsteht ein einfach positiv geladenes Ion. Die zurückbleibende Defektstelle wird durch ein Elektron eines höheren Energieniveaus wieder aufgefüllt. Dabei wird Energie frei, die auf ein weiteres (Auger-) Elektron übertragen wird und so groß ist, daß dieses nun auch emittiert wird (interner Photoeffekt). Es entsteht ein zweifach positiv geladenes Ion.

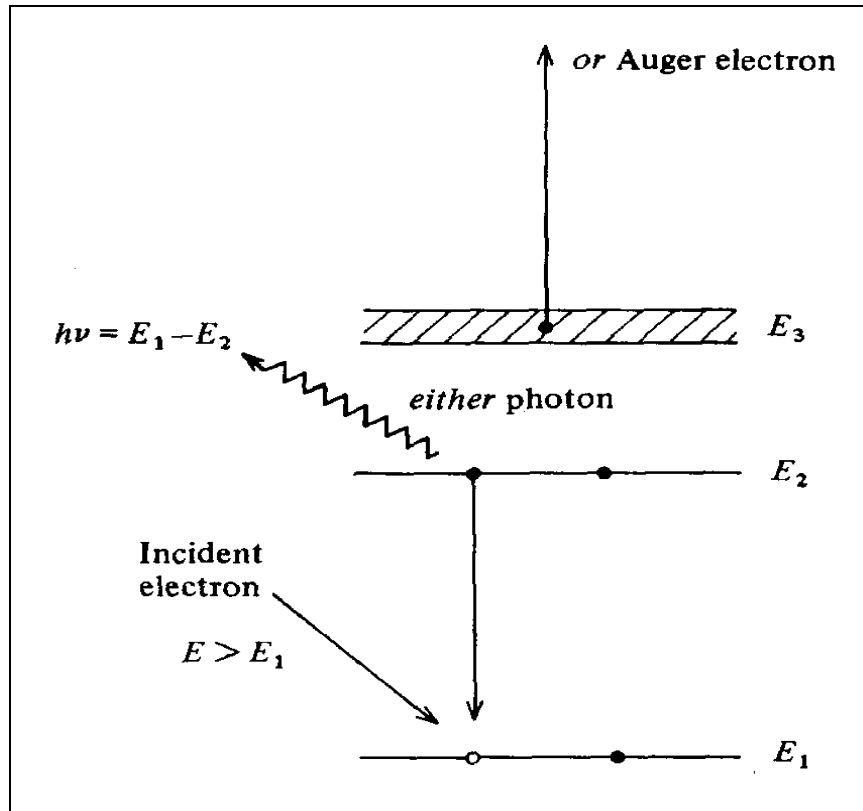


Abbildung 15 Der Augerprozess [BIS89]

Weiterhin muß das austretende Elektron die Austrittsarbeit des entsprechenden Substrates überwinden. Die kinetische Energie des Augerelektrons berechnet sich in erster Näherung nach:

$$E_{\text{kin}} = E_1 - E_2 - E_3 - \Phi_S \quad (54)$$

Dabei ist E_1 die Bindungsenergie im Bindungsniveau W, aus dem ein sekundäres Elektron herausgeschlagen wurde. E_2 ist die Bindungsenergie des Elektrons im Bindungsniveau X, aus welchem das Elektron in die freie Stelle fällt und E_3 die Bindungsenergie des Augerelektrons aus dem Bindungsniveau Y. Ein solcher Augereffekt wird mit WXY bezeichnet. Zur Bezeichnung eines konkreten Überganges werden die röntgenographischen Bezeichnungen für die Atomenergieniveaus und deren Unterniveaus als Index benutzt (K für das 1s-Orbital, L_1 für das 2s-, L_2 und L_3 für die 2p-Orbitale usw.).

Die Anzahl der Linien im Augerspektrum wird durch die möglichen Übergänge bestimmt, die sich wiederum aus der Kopplung der Bahn- und Spindrehimpulse der beteiligten Elektronen ergeben. Der Prozeß ist eine rein elektrostatische Wechselwirkung der umgebenden Elektronenwolke mit dem Kernloch W, so daß keine Auswahlregeln wie bei optischen Übergängen limitierend wirken.

Die bisher vorgenommenen Betrachtungen beziehen sich auf Atome im Gaszustand. Im Festkörper ist die Situation durch die Ausbildung von Leitungs- und Valenzbändern mit einer bestimmten Energiebandbreite (hier V genannt) anders. Hier wird die kinetische Energie der Augerelektronen um den Betrag der „extraatomaren Relaxationsenergie“

E_{Rel} geändert [GRA85]. Nach der Ionisation eines inneren Niveaus W eines Atoms im Festkörper ergibt sich eine völlig geänderte Anordnung im Valenzband V und rückwirkend auch eine Änderung der Elektronenverteilung in den inneren Niveaus. Außerdem ist die Augerlinie von Atomen im Festkörper im allgemeinen breiter und hat einen Ausläufer zu geringeren Energien hin. Gleichung (54) muß also neu (genauer) formuliert werden:

$$E_{\text{kin}} = E_1 - E_2 - E_3 - \Phi_S + E_{\text{Rel}} \quad (55)$$

Die energetischen Aspekte beim Augerprozess im Festkörper (jetzt WVV statt bisher WXY) werden aus Abb.16 ersichtlich.

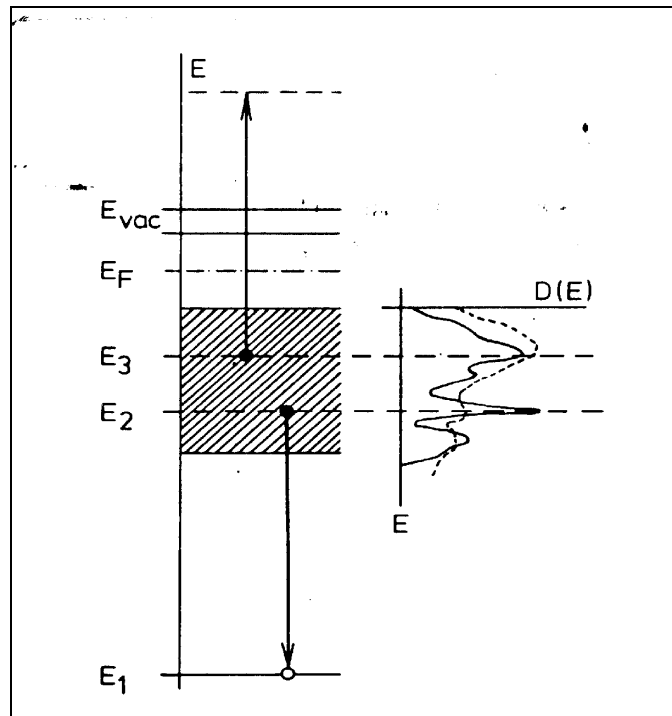


Abbildung 16 Augerübergänge im Festkörper [CHA71]

Ein wichtiger Aspekt im Augerprozess ist die Energie der anregenden primären Elektronen. Auf die Lage der Augerlinien hat sie zwar keinen Einfluß, wohl jedoch auf den Ionisierungsquerschnitt. Zu kleine Primärenergien können die Ionisation nicht initiieren, bei zu großen Energien hat das Primärelektron auf Grund seiner Geschwindigkeit keine Zeit, um Wechselwirkungen einzugehen. Chang [CHA71] gibt als Faustregel für die optimale Ionisierungsenergie $E_{\text{prim}} = 3 \cdot E_1$ an. Die sich dabei ergebende Augerelektronendichte beträgt $I_{\text{AES}} \approx 10^{-5} \cdot I_{\text{prim}}$.

Konkurrierend zur Aussendung eines Augerelektrons kann die frei werdende Energie auch als Röntgenstrahlung emittiert werden. Bei Elementen mit Massenzahlen $Z < 32$ (Ge) überwiegt der Augerprozeß. Burhop [BUR55] gibt zur Abschätzung des Anteiles des Augerprozesse folgende Formel an:

$$p_{\text{AE}/(\text{AE}+\text{XP})}(Z) = \left(1 + \left(0,034 \cdot Z - 6,4 \cdot 10^{-8} Z^3\right)^4\right)^{-1} \quad (56)$$

Für Kupfer ergibt sich ein Wert von 60,7% und für Rhenium von 1,36%.

3.2.3 Messung der Energieverteilung der Elektronen - Das direkte Spektrum

Charakteristisches Merkmal der Augerelektronen und damit auch der emittierenden Atomart ist deren Energie. In einem Elektronenspektrometer, hier ein CHA (concentric hemisphere analyser) gelangen die Elektronen auf Grund ihrer kinetischen Energie durch ein Linsensystem zwischen zwei Halbschalen (Hemisphären), zwischen denen sich ein elektrisches Feld befindet. Durch dieses Feld werden die Elektronen so in ihrer Bewegung beeinflusst, daß nur solche mit einer bestimmten Energie den nachgeschalteten Elektronenvervielfacher erreichen. Der CHA ist durch seine beiden Hemisphären doppelt fokussierend [ERT74].

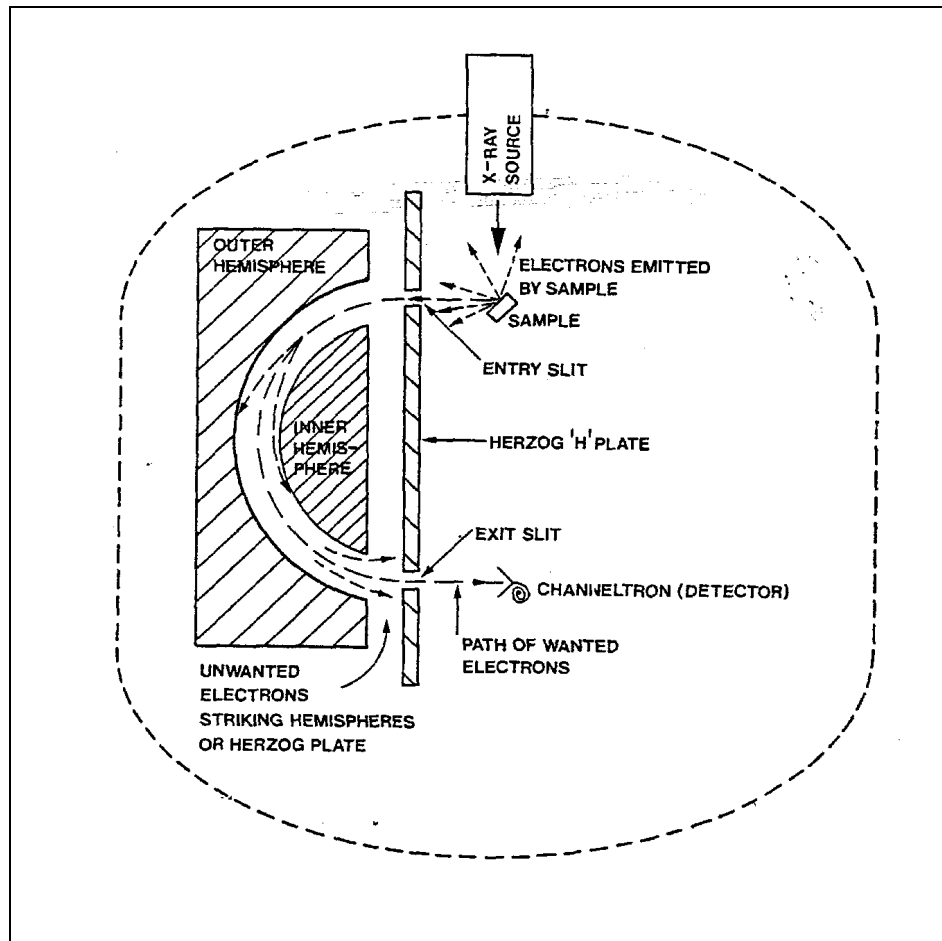


Abbildung 17 concentric hemisphere analyser

Es wird eine 'Bremsspannung' (retarding Field) vorgeschaltet, um damit selektiv nur Elektronen mit einer bestimmten Mindestenergie durchzulassen. Durch Veränderung der Feldstärke zwischen den beiden Hemisphären mittels einer Modulationsfrequenz können schließlich Elektronen mit einer ganz bestimmten Energie (-bandbreite) ausgewählt werden. Der Verlauf der Intensität der Elektronen in Abhängigkeit von der Energie wird direktes Spektrum genannt. Der in Gleichung (55) eingeführte Term der Austrittsarbeit des Substrats muß hier durch die Austrittsarbeit des Elektronenspektrometers ersetzt werden, solange Probe und Analysator auf gleichem Potential liegen (bzw. zwischen ihnen die Spannung des Bremsfeldes liegt).

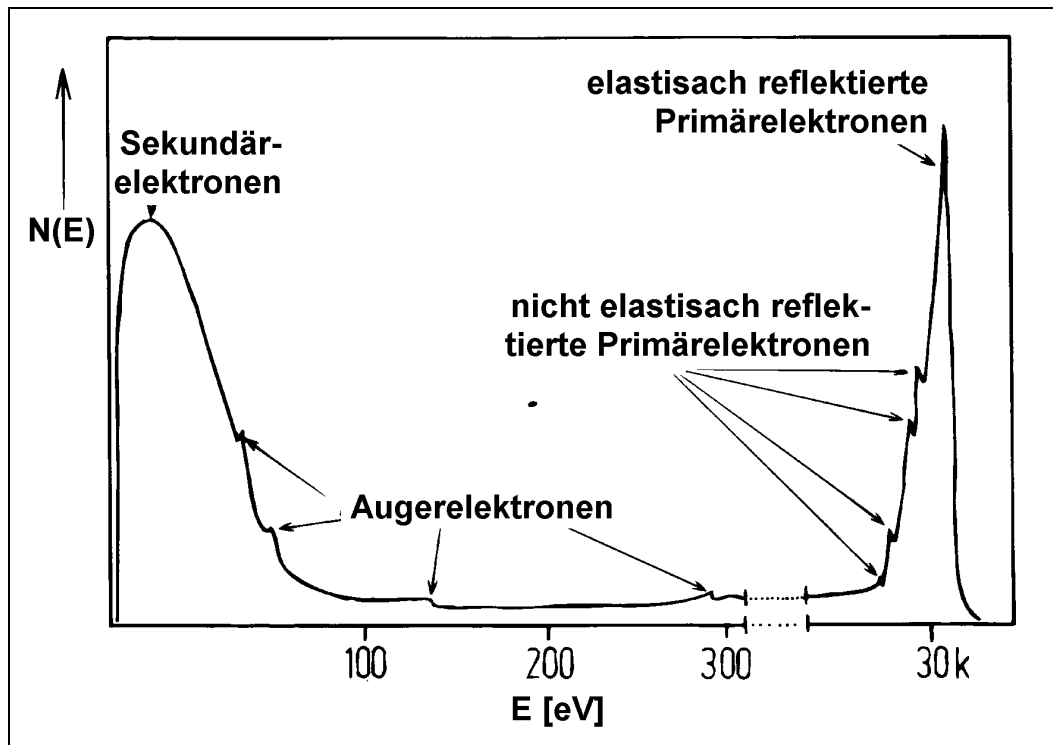


Abbildung 18 Direktes Augerelektronenspektrum ($E_{\text{prim}} = 30 \text{ keV}$) [CHR91]

Im niederenergetischen Teil des Spektrums werden die sekundären (W-) Elektronen abgebildet, und zwar besonders scharf und stark, weil durch die Kollisionen der Primärelektronen im Festkörper eine Kaskade von Sekundärelektronen entsteht [CHA71]. Bei $E = E_{\text{prim}}$ sind die elastisch reflektierten Primärelektronen zu erkennen. An der niederenergetischen Seite dieses Signals befinden sich kleine Peaks, die von nicht elastisch reflektierten Elektronen stammen. Im mittleren Bereich des Spektrums, auf dem Untergrund weiterer inelastisch gestreuter Elektronen, werden die eigentlichen Augerelektronen abgebildet.

3.2.4 Das differenzierte Spektrum

Häufig sind die Augersignale sehr klein gegenüber den anderen Beiträgen des Spektrums. Ein wesentlicher Fortschritt beim Nachweis der Augerlinien kann durch elektronisches Differenzieren (nach der Energie) erzielt werden. Hierbei wird der niederfrequente Untergrund und ein Teil des Rauschens unterdrückt und die Augerlinien stark hervorgehoben. Die Differentiation wird mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers vorgenommen, der noch einen weiteren wichtigen Vorteil bietet. Auf die Hemisphärenspannung (vgl. 3.2.1) wird eine Wechselniederspannung aufmoduliert, die die Bandbreite des CHA bestimmt. Das so modulierte Signal wird vom Lock-in-Verstärker, im Vergleich mit der angelegten Referenz, frequenzselektiv erkannt und von den restlichen Signalen getrennt.

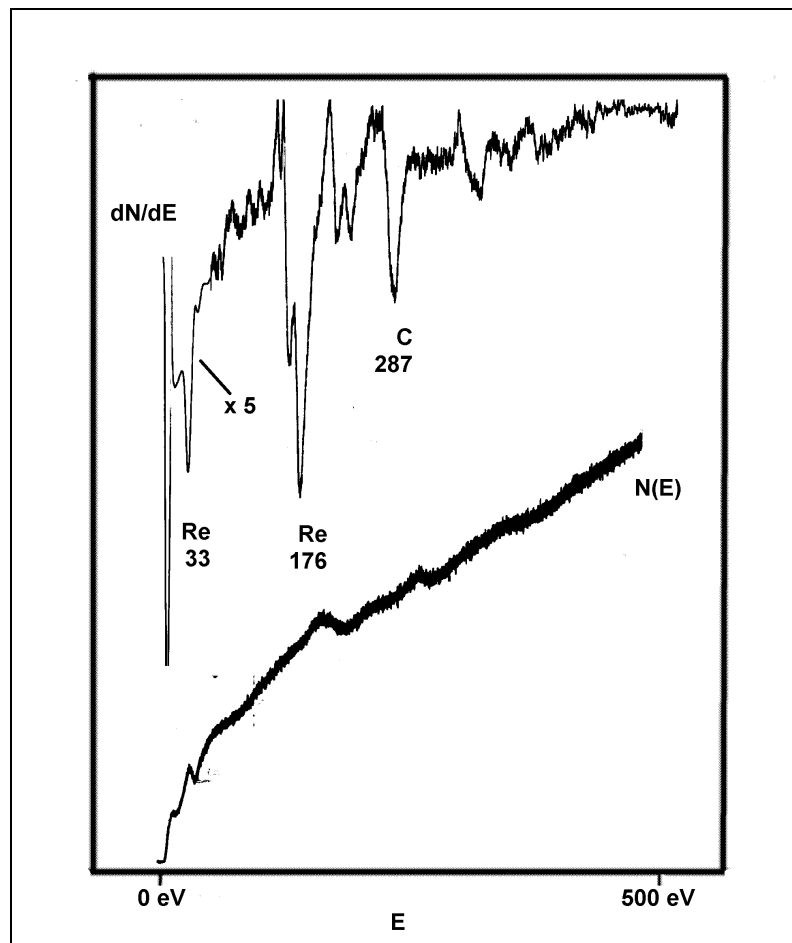


Abbildung 19 direktes und differenziertes Augerspektrum, gemessen mit einem CHA

3.2.5 Quantitative Messung

Wie auch bei anderen Verfahren der Mikrobereichsanalyse werden bei der quantitativen AES-Analyse nicht absolute Intensitäten, sondern nur Intensitätsverhältnisse gemessen. Im differenzierten Spektrum werden die Augerintensitäten durch das Ausmessen des Abstandes zwischen dem niederenergetischen Maximum und dem höherenergetischen Minimum ermittelt.

Bei einer Gaußverteilung der Intensität des Augerpeaks ist der Max-Min-Abstand im differenzierten Spektrum bis auf einen Faktor gleich der Intensität im $N(E)$ -Spektrum [ARG89]. Auch für einen nicht symmetrischen Verlauf eines Zustandes bzw. einer Überlagerung zweier Zustände kann (bei kleiner Modulationsfrequenz) nach Grasserbauer [GRA85] immer noch von einem linearen Zusammenhang zwischen dem Max-Min-Abstand und der Intensität im $N(E)$ -Spektrum ausgegangen werden.

Im Bereich der Sekundärelektronenemission ändert sich der Untergrund im $N(E)$ -Spektrum sehr schnell. Deswegen ist auch ein Einfluß auf die Signalintensität zu erwarten.

3.2.6 Auswertungsmethoden

Die quantitative Augerelektronenspektroskopie kann genutzt werden, um den Bedeckungsgrad eines Substrats zu bestimmen. Man bedient sich hierbei des Umstandes, daß die Augerelektronenspektroskopie recht oberflächenempfindlich ist (vgl. 3.2.7) und das Signal des Substrats mit steigender Bedeckung abgeschwächt wird. Ebenso nimmt das Signal des Adsorbats zu. Aus der Darstellung $dN/dE=f(\Theta)$ lassen sich darüber hinaus Rückschlüsse auf das Wachstumsverhalten des Adsorbats ziehen.

Dabei ist zu beachten, daß das Signal des Substrats im Bereich kleiner Bedeckungen sensitiver ist als das des Adsorbats, weil es auf Grund der hier größeren Oberflächenkonzentration stärker ist und damit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis besitzt. Das Signal des Adsorbats hingegen ist bei höheren Bedeckungen das empfindlichere. Außerdem sind die Signale dann besonders aussagekräftig, wenn ein Adsorbatpeak hoher Energie und ein Substratpeak kleiner Energie gewählt wird [BIB79].

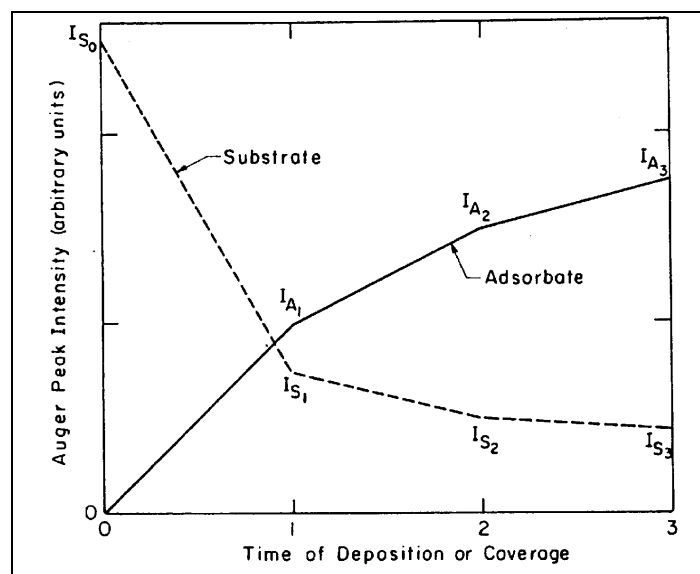


Abbildung 20 Schematischer Verlauf der AES-Intensitäten [BIB79]

Nimmt man für den Haftkoeffizienten $S=1$ an (jedes auftreffende Adsorbatteilchen bleibt haften), wird die Aufdampfzeit proportional zur Bedeckung. Ist das nicht der Fall, kann es passieren, daß Feinheiten im Kurvenverlauf nicht zu erkennen sind.

Die in Abb.20 auftretenden Steigungsbrüche kennzeichnen meistens die Auffüllung einer Monolage des Adsorbats. Eine Auflösungsverbesserung kann durch die Darstellung $I_S=f(I_A)$ oder $I_S/I_A=f(\Theta)$ erreicht werden.

Anhand der Kurvenform (Anzahl der Knicke) kann man Rückschlüsse auf den Wachstumsmodus des Adsorbats (vgl. 2.2) ziehen:

- kein Knick: Vollmer-Weber-Wachstum,
- ein Knick: Stranski-Krastanov-Wachstum,
- mehr als ein Knick: Frank-van der Merwe-Wachstum.

Es ist hierbei entscheidend, ob das Augerelektron eine, bzw. mehrere geschlossene Lagen durchdringen muß oder ob es die Möglichkeit hat, sich zwischen Kristalliten zu bewegen.

3.2.7 AES Informationstiefe

Da zum Signal im Augerelektronenspektrum nur diejenigen Elektronen beitragen, die noch keine Energie an Festkörperatome abgegeben haben, ist für die Informationstiefe der Augerelektronenspektroskopie daher die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen entscheidend (Weg zwischen Entstehungsort und dem ersten unelastischen Stoß (IMPF)). Diese Länge ist energieabhängig und hat für 20eV bis 100eV eine Größenordnung des 0,4- bis 3-fachen eines Atomdurchmessers, für 1keV des acht-fachen Atomdurchmessers [BIS89].

Das Verhältnis der Intensitäten von Adsorbat und Substrat I_A/I_S an Knicken ist charakteristisch für die jeweilige Monolage. Es lassen sich aus den Intensitätsverhältnissen die Durchdringungskoeffizienten bestimmen.

$$\alpha_s^A = \frac{I_{s1}}{I_{s0}} \quad (57)$$

Daraus wiederum läßt sich daher die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen λ berechnen:

$$\lambda = -\frac{3}{4 \ln \alpha} \quad (58)$$

Zur Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit kann mit streifendem Einfall der Primärelektronen gearbeitet werden [CHR91].

Teil II - Durchführung der Messungen

1. Das UHV-System

Eine Voraussetzung zur Durchführung der Experimente war, daß unter Hochvakuumbedingungen (UHV) gearbeitet wurde. Nur so konnte gewährleistet werden, daß die bei den Versuchen auftretenden emittierten Elektronen bzw. desorbierten Atome sich frei bewegten und nicht mit Gasteilchen wechselwirkten. Unter diesen Bedingungen wurde weiterhin eine sehr hohe Reinheit der gesamten Versuchsanordnung (bis in den atomaren Bereich) erreicht.

Die Experimente wurden in einem (modifizierten Standard-) Ganzmetallrezipienten der Firma *Vacuum Generators* durchgeführt.

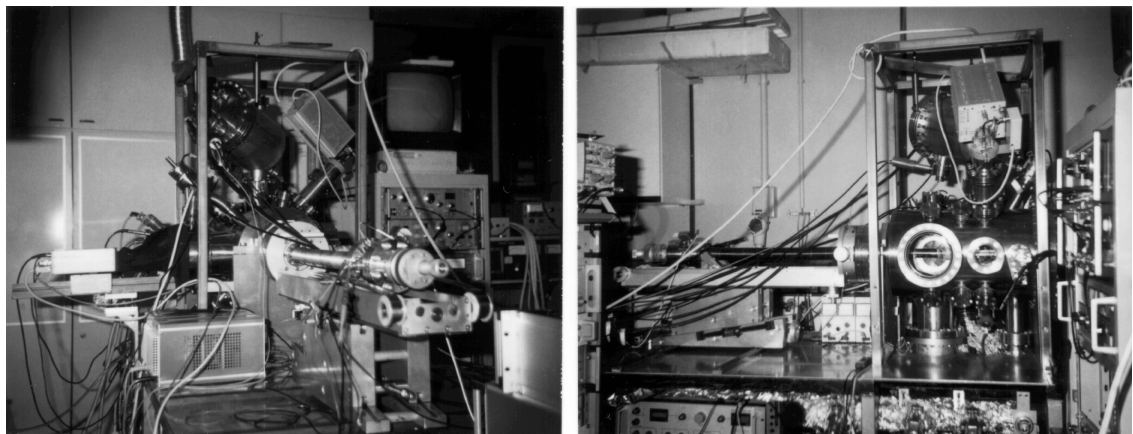


Abbildung 21 Das genutzte UHV-System

Die UHV-Kammer war mit folgenden apparativen Einrichtungen ausgerüstet:

- Das Pumpsystem bestand aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe, Typ *Varian SD-200* (Saugleistung 10m³/h), einer Turbomolekularpumpe *Balzers Turbo-V-240 A* (Saugleistung 240l/s), einer Ionengetterpumpe (Saugleistung 400l/s) und einer Titansublimationspumpe, beide von der Firma *Varian*. Durch dieses System konnte ein Enddruck von $p=6 \times 10^{-11}$ mbar erreicht werden. Überprüft wurde der Druck mittels eines Ionisationsmanometers *ICG 26* der Firma *Vacuum Generators*. Zur Erreichung dieses Druckes mußte allerdings das gesamte UHV-System nach dem Beschicken und Einrichten 18-24h bei einer Temperatur von $\vartheta=200^{\circ}\text{C}$ ausgeheizt werden.
- Die Probe (vgl. 2.) konnte durch einen Manipulator *Vacuum Generators HPLT 650* vor alle Komponenten des UHV-Systems bewegt werden.
- Geheizt wurde die Probe durch eine selbstgebaute Elektronenstoßheizung. Die Heizrate wurde vom Rechner aus über einen PID-Regler *Herz TRM 1D* und ein Mittelspannungsnetzgerät *FUG NCN 700_2000* gesteuert.
- Das Kupfer wurde in einer Knudsenzelle *250 PTC* der Firma *WA Technology* verdampft.

- Die zur Probenpräparation benötigten Gase Wasserstoff und Sauerstoff (der Firma *Linde*) konnten über einen Gasrechen mittels eines Leak-Ventiles dosiert werden.
- Der für die Augerelektronenspektroskopie benötigte Elektronenstrahl wurde von einer Elektronenkanone *EQ 22/35 (Electron Gun Power Supply 10 866 910)* von *SPECS* erzeugt und durch die *Deflection Unit 10 866 911 (SPECS)* auf die Probe fokussiert.

Folgende Meßinstrumente standen für die Aufnahme der Spektren zur Verfügung:

- Die Thermodesorptionsspektren wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer *Balzers QME 125 / QMG 112A* aufgenommen.
- Als Elektronenanalysator (AES) wurde ein CHA mit Channeltron *CLAM 2* in Verbindung mit einer *SCU 362*, einer *Lens Supply 356* und einem *Ratemeter 243*, alle von der Firma *Vacuum Generators* verwendet. Die so gewonnenen direkten Spektren wurden durch einem Lock-In-Verstärker *ITHACO DYNATRAC 3* differenziert.

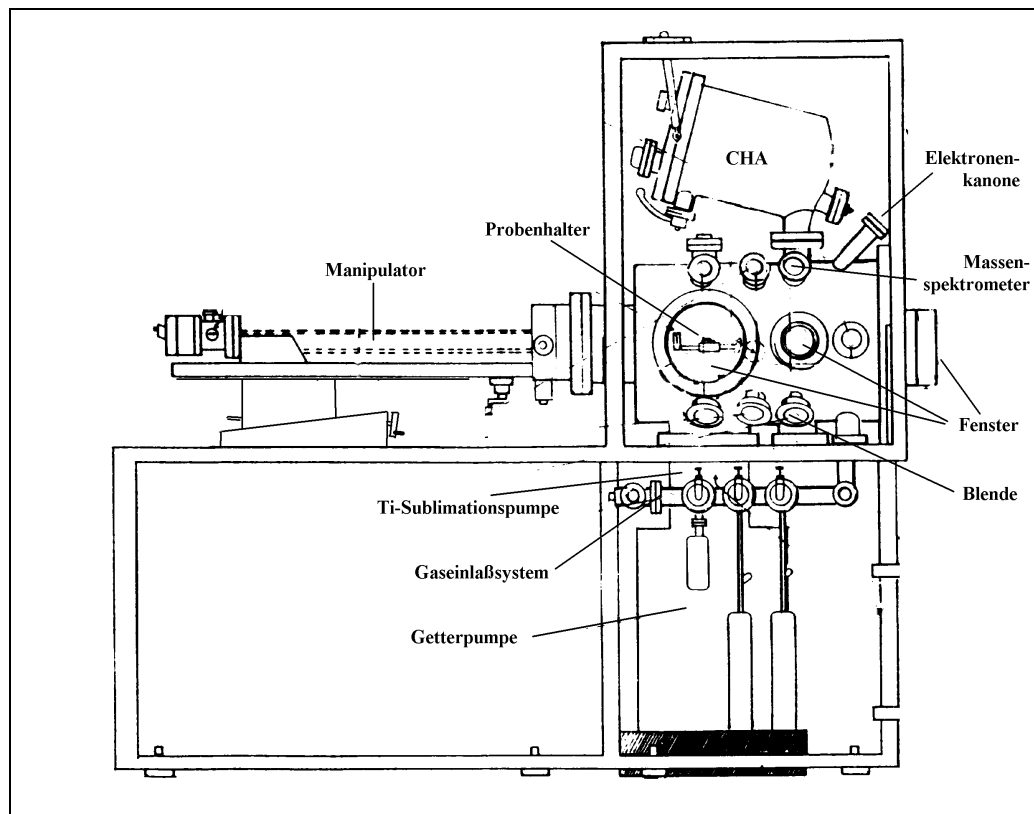


Abbildung 22 Schematische Darstellung des UHV-Systems

2. Die Probe

2.1 Die Probenhalterung

Die Probe, ein Rheniumeinkristall mit definierter (0001)-Oberfläche, einem Durchmesser von 10mm und einer Stärke von 3mm, war auf einer selbstgebauten Probenhalterung befestigt, die mit dem o.a. Horizontalmanipulator verbunden war (s. Abb.23).

Der Rhenium-Kristall war über zwei angeschweißte Tantaldrähte mit den Stehern eines Schwenktisches (Flip) verbunden, der über den Manipulator ferngesteuert wurde. Die Probe konnte also durch den Manipulator frei in alle drei Raumrichtungen bewegt und zusätzlich um die Manipulatorachse gedreht werden. Eine Schwenkbewegung senkrecht zu dieser Achse konnte durch den 'Flip' realisiert werden.

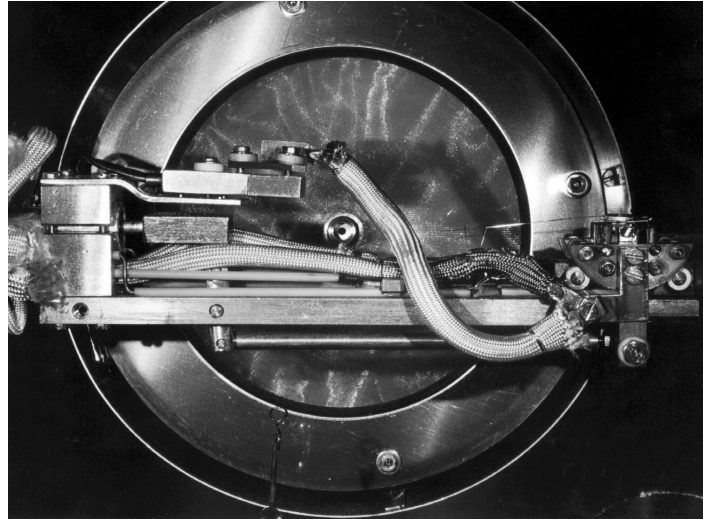


Abbildung 23 Die Probenhalterung

2.2 Die Heizung

Zur Heizung der Probe wurde direkt ca. 1mm unter dem Kristall in einem Käfig eine Heizwendel aus Wolframdraht positioniert und über ein Niederspannungsnetzgerät mit einem konstantem Heizstrom geheizt. Zwischen dem Kristall (+) und der Wendel (-) lag eine steuerbare Hochspannung von bis zu 1200V. Damit wurden die aus der Wendel austretenden Elektronen auf den Kristall fokussiert, was zur Elektronenstoßheizung des Kristalls führte. Die so erreichten Höchsttemperaturen lagen bei ca. 2300°C.

Zur Temperaturmessung war ein W/Re-Thermoelement (W97Re3/W75Re25) am Kristall angeschweißt. Direkt gemessen und zur Regelung benutzt wurde die Thermospannung.

Eine lineare Heizrampe konnte durch Veränderung der Hochspannung mit Hilfe eines rechnergesteuerten PID-Reglers erzeugt werden. Die Linearität und Reproduzierbarkeit wurde durch Messung des Thermospannungs-Istwertes verifiziert.

2.3 Konstruktion eines Linear-z-Hubes

Der VG-Manipulator besteht aus einem Manipulatorarm, der am einen Ende die Probenhalterung trägt und am anderen in einem Wagen gelagert ist. Dieser verfährt auf einem Tisch und wird durch eine Spindel angetrieben (x-Richtung). Der gesamte Tisch

ist mit der Vakuumkammer über einen Flansch verbunden, der eine horizontale (y-Richtung) und vertikale (z-Richtung) Bewegung erlaubt. Dazu befinden sich in ihm ein Faltenbalg und mehrere Linearlager.

Ursprünglich war der Manipulator für den vertikalen Betrieb konzipiert. Die Steuerung (y- und z-Richtung) wurde durch zwei Mikrometerschrauben ermöglicht. Die Lagerung auf den Linearlagern war dazu ausreichend. Da das System hier horizontal zum Einsatz kam, wurde werksseitig als Gegenhalter des Manipulatortisches eine Federkonstruktion angebracht, die sich auf Grund der ungenügenden Federkraft und Materialermüdung des Federstahls als Fehlkonstruktion erwies.

Auch die an sich sehr genauen Linearlager konnten nicht verhindern, daß der Manipulator, je nach x-Verfahrweg und damit Lage des Schwerpunktes, kippte. Der gesamte Manipulatortisch stand in einem besorgniserregenden Winkel zur Vakuumkammer. z-Positionen waren nicht reproduzierbar zu erreichen.

Deshalb wurde ein den wirkenden Kräften gewachsener und dazu äußerst präziser z-Linearhub entworfen und gebaut. Dieser basiert auf dem Prinzip der Keilwirkung.

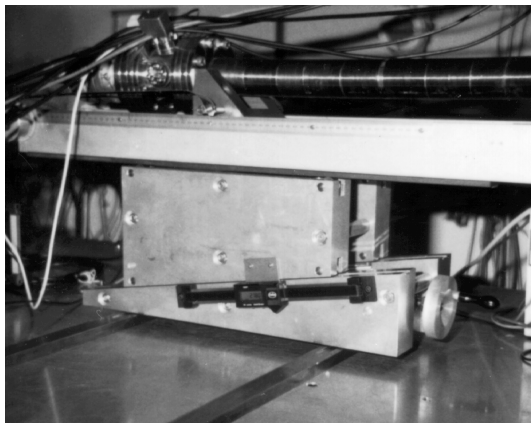


Abbildung 24 Linear-z-Hub

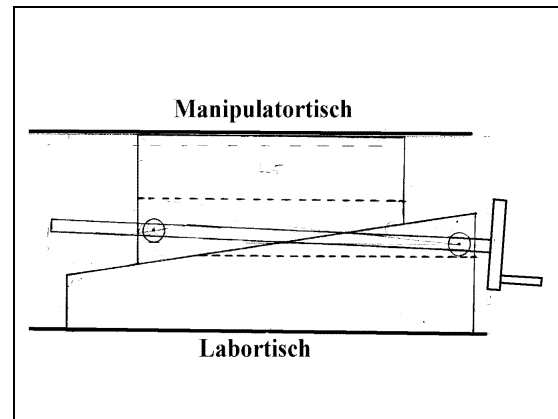


Abbildung 25 Linear-z-Hub, schematisch

Grund- und Standkörper des Hubes sind zwei parallel angeordnete trapezförmige Aluminiumblöcke, auf deren schiefer Ebene sich zwei weitere ebensolche Blöcke bewegen. Angetrieben werden sie durch eine Spindel, die über ein Handrad mit Kurbel betätigt werden kann. Um die Reibung zwischen den Aluminiumblöcken und zwischen Hub und Manipulatortisch zu minimieren, sind auf allen drei Gleitflächen je vier Nadellager als Laufrollen angebracht. (Zur Bewegung in y-Richtung steht der gesamte Hub auf vier Rollen.)

Der z-Verfahrweg kann indirekt über einen Anbaumeßschieber abgelesen werden, der den Verfahrweg der beiden schiefen Ebenen gegeneinander digital in 1/2000“ anzeigt. Dieser Wert könnte, bei eventueller Rechneransteuerung elektronisch ausgelesen werden. Es ergeben sich als Parameter für den z-Hub:

- Verfahrweg (Hub): 25mm
- Meßgenauigkeit: 2,1µm
- Reproduzierbarkeit: 4,3µm

2.4 Probenpräparation

Bevor Experimente mit dem Re-Kristall durchgeführt wurden, mußte dieser ‘präpariert’ werden. Diese Präparation bestand aus vier Stufen:

- schnelles Erhitzen (Flash) des Kristalls auf 2300K,
- Tempern auf 1200K und Dosieren von 2×10^{-8} mbar Sauerstoff (1min),
- Dosieren von 2×10^{-7} mbar Wasserstoff (15min),
- abschließende ‘Flash’-Desorption.

Die Reinheit des Kristalls wurde regelmäßig durch Augerelektronenspektroskopie überprüft:

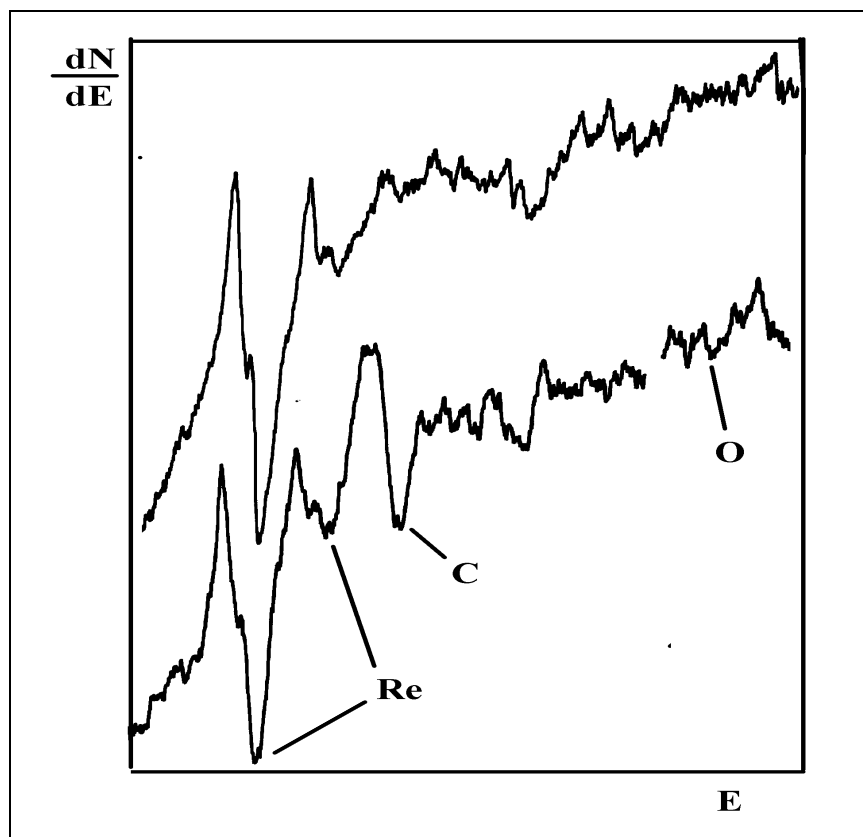


Abbildung 26 Augerspektren der reinen (oben) und der verschmutzten Probe

Der aus dem Restgas (speziell aus dem darin enthaltenem Kohlenmonoxid) abgeschiedene bzw. aus dem Inneren des Kristalls an die Oberfläche diffundierte Kohlenstoff wurde durch das Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Reduzierbare Verschmutzungen sowie der größte Teil des im oxidativen Reinigungsprozeß gebildeten ReO_4 und ReO_2 konnten durch das Glühen in der Wasserstoffatmosphäre beseitigt werden. Letzte Spuren von Sauerstoff sind durch das abschließende Glühen beseitigt worden. (Das gebildete Rheniumoxid ist bei den hohen Flashtemperaturen nicht beständig.)

3. Abscheidung von Kupfer

3.1 Abscheidungscharakteristik

Um die Abscheidung von Kupfer auf der Rhenium-Oberfläche möglichst reproduzierbar und homogen zu gestalten, bedarf es einiger technischer Vorkehrungen.

Um eine konstante Verdampfungsrate zu gewährleisten, muß die Temperatur des Kupferreservoirs konstant gehalten werden. Aus Gleichung (10) kann man entnehmen, daß ein reziprok-exponentieller Zusammenhang zwischen der Verdampfungs- (Desorptions-) Rate und der Temperatur besteht. Genauso wichtig für die Konstanz der Rate ist die Einhaltung des Gleichgewichtszustandes zwischen Gasphase und Kondensat. Ideal läßt sich dieser Zustand nur in einem geschlossenen Behälter realisieren. Eine gute Näherung stellt jedoch auch ein Behälter dar, der im Vergleich zu seinem Volumen bzw. zur Oberfläche des Substrates eine nur sehr (vernachlässigbar) kleine Öffnung hat. Das Gleichgewicht Verdampfung-Kondensation wird durch die entnommene Teilchenzahl hier kaum gestört. Solch ein Behälter wird Knudsenzelle genannt.

Zur Herstellung von homogenen Filmen ist es erforderlich, daß die Probe möglichst gleichmäßig bedampft wird. Geht man von einer Kosinusverteilung des Dampfstrahls aus, ergibt sich ein Unterschied in der Schichtdicke vom äußeren Rand der Probe zum Zentrum von etwa 5% (der Abstand Probe-Knudsenzelle ist 30 mm).

Um zu gewährleisten, daß die Ausströmung des Kupfers aus der Knudsenzelle atomar erfolgt, darf nicht bei zu hoher Temperatur gearbeitet werden. (Eine Ausströmung von Clustern wäre sonst möglich.) Die Temperatur sollte so hoch gewählt werden, daß der Kupfer-Dampfdruck kleiner als 0,01mbar ist. Es wurde bei einer Verdampfungstemperatur von 1030°C gearbeitet. Der sich dabei einstellende Kupfer-Dampfdruck beträgt $p = 1,3 \times 10^{-4}$ mbar [WEA74].

Die Zellentemperatur wurde elektronisch konstant (± 1 K) gehalten. Durch geringe Änderung der Temperaturvorgabe konnte die Aufdampfrate variiert werden. Typische Aufdampfraten lagen bei 1 bis 2ML/min.

Meistens wurde bei einer Probentemperatur von 390°C gearbeitet, bei Temperversuchen bei bis zu 690°C. Als Probenmaterial für die Verdampfung wurde Elektrolysekupfer aus Vakuumdichtungen der Firma VTS mit einem Reinheitsgrad von 99,99% verwendet.

3.2 Konstruktion einer Knudsenzelle

Da die verwendete kommerzielle Knudsenzelle bei den Arbeitstemperaturen einen nicht vernachlässigbaren Stickstoffpartialdruck von $p \geq 10^{-8}$ mbar produzierte (auf Grund der thermischen Unbeständigkeit des verwendeten Isoliermaterials Bornitrid), wurde eine verbesserte Knudsenzelle konstruiert.

Hierbei ist auf das Gehäuse der kommerziellen Zelle zurückgegriffen worden. Wichtig war hier die Nutzung der von einem mit Wasser gekühlten Mantel umgebenden Kammer, die mit einem fernbedienbaren Deckel versehen ist. Außerdem konnten die

vorhandenen elektrischen und mechanischen Vakuumdurchführungen verwendet werden.

Völlig neu jedoch wurde der Tiegeleinsatz mit der eigentlichen Knudsenzelle konstruiert.

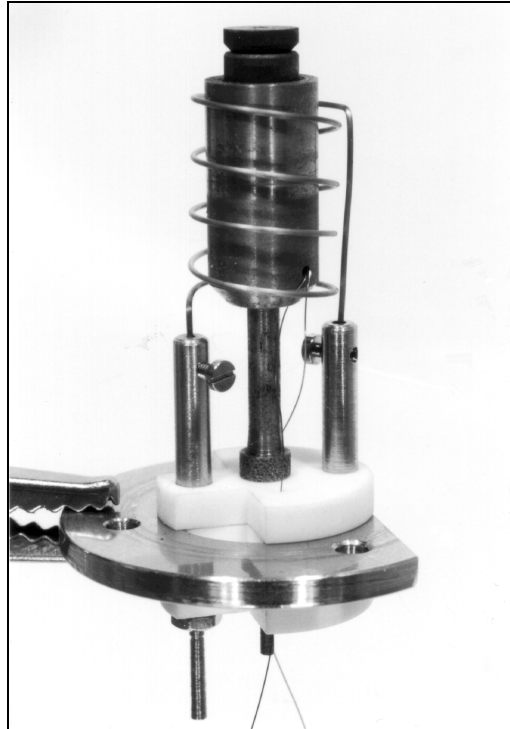


Abbildung 27 Knudsenzelle

Wie in Abb.27 zu erkennen ist, besteht der Einsatz aus einer Edelstahl-Grundplatte, auf der zentriert und durch Macor (eine recht gut temperaturbeständige Keramik) elektrisch isoliert ein Molybdäntiegel auf einem Fuß montiert ist. Dieser nimmt einen Graphitzylinder mit Deckel auf, die eigentliche Knudsenzelle. Im Deckel befindet sich ein 1mm großes Loch zum Ausströmen des Kupfers. Weiterhin befinden sich auf der Grundplatte ein isolierter und ein nicht isolierter Edelstahlsteher zur Aufnahme einer Heizwendel aus 0,1mm starkem thorierten Wolframdraht. Dieser führt spiralförmig um den Tiegel in einem Abstand von ca. 1mm.

Geheizt wird der Molybdäntiegel durch Elektronenstoßheizung. Durch die Wendel wird ein konstanter Heizstrom geleitet, und die emittierten Elektronen werden durch eine Hochspannung zwischen Tiegel (+) und Wendel (-) auf den Tiegel beschleunigt. Die Kanten des Tiegels sind abgerundet, um Feldstärkespitzen zu vermeiden. Die Temperatur wird über ein Thermoelement, das am Tiegel angeschweißt ist, gemessen. Die Tiegeltemperatur kann von einem PID-Regler in Verbindung mit einem Mittelspannungsgerät auf einen konstanten, programmierbaren Wert geregelt werden.

Erste Versuche haben ergeben, daß die Apparatur konstant arbeitet und Temperaturen bis zu 1500°C ohne übermäßige Druckverschlechterungen erreichbar sind.

4. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Zur Durchführung der TDS-Messungen wurde die Probe ca. 100mm unter die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers gefahren. Mit einer Blende, die ein Fenster mit einem Radius von 4mm in 1mm Entfernung zur Kristalloberfläche öffnete, wurde garantiert, daß nur ein definierter, zentraler Teil der Probenoberfläche untersucht wurde.

Das Massenspektrometer wurde auf die Masse des häufigeren Kupferisotopes ^{63}Cu abgeglichen und das Spektrometersignal sowie der Thermospannungswert (Probentemperatur) direkt in einen Rechner (PC) eingelesen. Je nach Meßmodus ist aus 20 bis 60 Meßwerten ein Mittelwert gebildet worden, so daß ein resultierendes Spektrum aus rund eintausend Meßpunkten bestand.

Die lineare Heizrampe sowie die Aufdampf-temperatur wurden ebenfalls mit dem Rechner gesteuert. Die am meisten verwendete Heizrate war 7,7 K/s, ein Wert, der ein Optimum in bezug auf die Auflösung und Intensität (bzw. Intensität-Rausch-Verhältnis) darstellt. Der gesamte verwendete Heizratenbereich erstreckte sich von 2 bis 30 K/s.

Die genauen experimentellen Daten können Tab. 3 entnommen werden.

Serie	Aufdampf-temperatur	Heizrate [K/s]	Schrittweite [ML]	Spektrenzahl
1	570°C	4,1	0,08 - 2	48
2	690°C	4,1	0,2 - 1	21
3	690°C	2,1	0,33	14
4	390°C	7,7	0,25	30
5	390°C	2,4; 4,3; 7,4; 14,7; 21,7; 29,4	0,17	36
6	390°C	7,7	0,03	67
7	390°C	7,7	0,12 - 2	22
8	390°C	7,7	0,12 - 1	30
9	390°C	21,7	0,016	19

Tabelle 3 experimentelle Daten der Thermodesorptionsspektren

5. Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die für die Aufnahme der Augerspektren notwendigen Primärelektronen hatten eine Energie von 2,8keV und wurden aus einem Winkel von 30° auf die Probe geschossen. Dies geschah zur Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit (vgl. I.3.2).

Aufgefangen wurden die Augerelektronen vom CHA, der sich ca. 100mm senkrecht über der Probe befand. Dieser wurde in einem Modus betrieben, in dem die Bremsspannung und die Hemisphärenspannung in einem konstanten Verhältnis zueinander standen. Die Modulationsfrequenz betrug 1kHz, mit einer Spitzenspannung von 10V.

Die Methode der Augerelektronenspektroskopie mittels CHA wurde an dem benutzten UHV-System völlig neu etabliert. Da bei der Signalübertragung vom CHA zum Ratemeter ein nicht unerhebliches Maß an Störsignalen eingefangen wurde, mußte ein Meßvorverstärker gebaut werden, der direkt am Ausgang des Elektronenvervielfachers angeschlossen wurde.

Dabei wurde auf die kommerzielle Auskoppereinheit zurückgegriffen, die mit einer einfachen Verstärker- (oder besser Impedanzwandler-) Schaltung kombiniert wurde. Auf einer selbst entwickelten Platine wurde die Einheit komplett im Gehäuse der Auskoppereinheit untergebracht. Das Blockschaltbild ist in Abb.28 dargestellt.

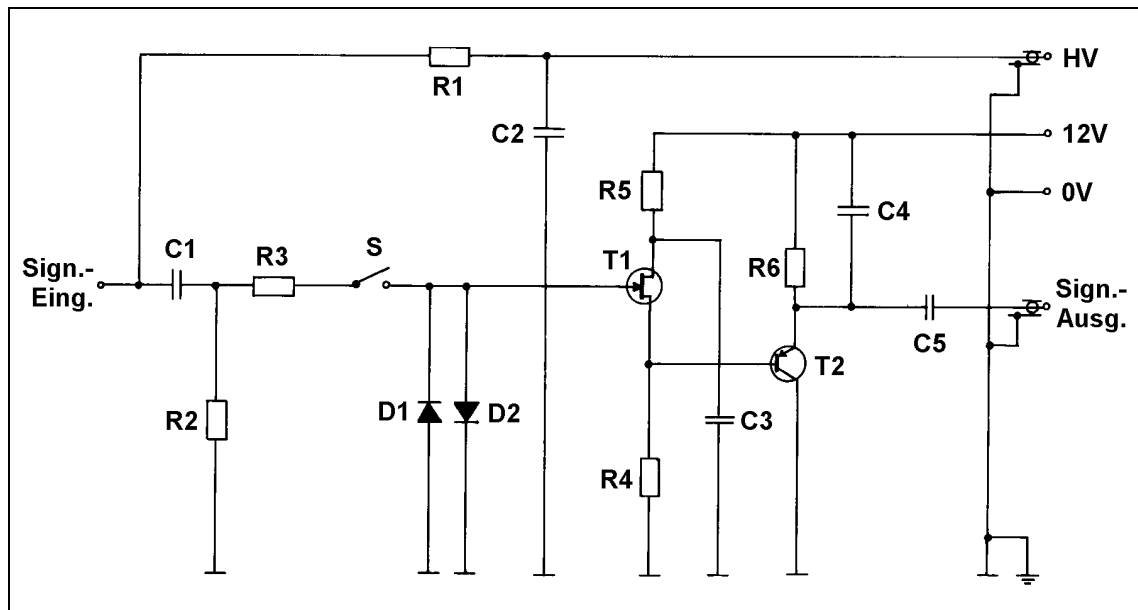


Abbildung 28 Blockschaltbild des Meßvorverstärkers für die Augerelektronenspektroskopie

Untersucht wurde im ersten Experiment der $N_5O_3O_3$ -Übergang des Rheniums bei 176eV und der $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Übergang des Kupfers bei 920eV, im zweiten Experiment der $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ -Übergang des Re bei 33eV und der $M_5N_1N_{2,3}$ -Übergang des Kupfers bei 60eV [CHA71].

Es sind jeweils bei 150°C die Intensitäten der Peaks im differenzierten Spektrum gemessen worden. Nach jeder Messung wurde zur Kontrolle der Bedeckung ein Thermodesorptionsspektrum aufgenommen.

Teil III - Auswertung der Meßdaten und Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Teil III wird beschrieben, wie die aufgenommenen Daten weiterverarbeitet und bestimmten Auswertungsmethoden unterzogen wurden. Dabei werden thermodynamische und kinetische Größen erhalten sowie Aussagen über das Wachstumsverhalten des Systems gemacht.

Teil III gliedert sich in drei Kapitel. Kapitel 1 widmet sich der Bearbeitung der Thermodesorptionsspektren und Kapitel 2 der Auswertung der Augerelektronenspektren. In Kapitel 3 schließlich werden einige weiterreichende Betrachtungen besonders über das Verhalten der Teilchen innerhalb der ersten Lage ausgeführt.

1. Auswertung der Thermodesorptionsspektren

Zunächst wird beschrieben, wie die aus den Messungen erhaltenen Rohspektren bearbeitet wurden, um eine Basis für die weiteren Untersuchungen zu schaffen.

Danach wird die Form der Spektren einer Analyse unterworfen, um Informationen über die Anzahl und die Lage der Desorptionszustände zu erhalten. Um die Betrachtungen so genau wie möglich zu gestalten, werden mehrere Thermodesorptionsserien entsprechend den verschiedenen Fragestellungen untersucht.

Diese Betrachtungen werden in Unterkapitel 3 weitergeführt, hier allerdings vornehmlich, um Aussagen über die Desorptionsordnung treffen zu können. Zum selben Zweck wird die Anfertigung und Auswertung von 'Orderplots' beschrieben.

Ein nächster ausführlicher Abschnitt widmet sich der Anwendung der verschiedenen Auswertungsmethoden für die Desorptionsenergie. Die Rechnungen werden an verschiedenen Meßserien ausgeführt. Als Ergebnis können die einzelnen Methoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Handhabbarkeit bewertet sowie die Desorptionsenergie und der Frequenzfaktor der Desorption relativ exakt bestimmt werden.

1.1 Aufbereitung der Meßdaten

1.1.1 Bearbeitung der Rohspektren

Ziel einer guten Anpassung ist es nicht, die eigene 'Unfähigkeit beim Messen' zu vertuschen. Vielmehr kommt es darauf an, Effekte, die 'im dunklen Untergrund des Rauschens schlummern' oder sich 'dem Auge des Betrachters durch Unscheinbarkeit' entziehen, sichtbar zu machen und hervorzuheben.

Schon während der Messungen wurden die aufgenommenen Daten bearbeitet. Wie unter II.4 beschrieben, sind die extrahierten Werte bereits Mittelungen von über ca. 50 Einzelmessungen.

Außerdem wurden die Meßdaten direkt in den Rechner eingelesen, wodurch die enorme Datenfülle (ca. 1000 Wertepaare pro Spektrum!) erst handhabbar wurde. Pro Serie wurden 20 bis 60 Spektren aufgenommen. Diejenigen Spektren, die sich wegen zufälliger Störeinflüsse nicht in die Serie einfügten, sind vernachlässigt worden.

Von allen Rohspektren wurde zunächst der Untergrund subtrahiert. Das geschah pauschal, indem die Werte der Grundlinie vor und nach der Desorption jeweils gemittelt wurden. Die Verbindungslinie dieser beiden Mittelwerte wurde als Grundlinie (Offset) vom Rohspektrum subtrahiert. Geglättet wurden alle so erhaltenen Spektren mittels einer Fouriertransformation Abtrennung aller Frequenzen, die größer waren als eine maximale berücksichtigte Frequenz, was der Wirkung eines Tiefpassfilters entspricht.

Die einzige Ausnahme bildete die Serie 9, bei der diese Methode unbefriedigende Ergebnisse lieferte. Grund dafür sind die sehr kleinen Intensitäten der Spektren. Eine Glättung wurde hier durch die Anpassung an eine Lorenzfunktion vorgenommen. Die Übereinstimmung ist überzeugend, lediglich im letzten Teil des Desorptionszustandes (ca. 1 bis 2%) ist die Flanke der Rohspektren steiler als die der Lorenzkurven.

Geglättet wurden allgemein alle Endergebnisse, soweit dies nötig war; alle Zwischenergebnisse wurden jedoch ungeglättet weiterverwendet, damit keine Information verloren gehen konnte.

Die ebenfalls eingelesenen Werte der Thermospannung (Temperaturkontrolle des Substrates) sind auf die Werte einer Wertetabelle extrapoliert worden, die die Thermospannungen in Schritten von 0.1mV (10°C) enthält. Die so erhaltenen Werte wurden in Kelvin umgerechnet.

1.1.2 Monolageneichung

Aus Gleichung (30) geht hervor, daß es sich bei der Aufnahme der Thermodesorptionsspektren nicht um eine Messung der Absolutwerte für die Bedeckungsgradänderung bzw. Desorptionsrate handelte, sondern nur der Relativwerte.

Die Eichung der Ergebnisse auf den Bedeckungsgrad geschah folgendermaßen. Für jede Spektrenserie wurde die Desorptionsrate über dem relativen Bedeckungsgrad aufgetragen, der durch Integration der Thermodesorptionsspektren errechnet worden war (s. Abb.30). Die Ausbildung der einzelnen Desorptionszustände ist auch hier deutlich an den Maxima der Spektren zu erkennen. Dabei gehören alle Spektren mit nur einem Maximum zum β_3 -Zustand. Der Schnittpunkt desjenigen Spektrums des β_3 -Zustandes mit der Bedeckungsachse, das das höchste Maximum hat, kennzeichnet den Normierwert der ersten Monolage. Durch diesen Wert sind alle Bedeckungswerte der betreffenden Serie geteilt worden. (In Abb.30 ist dies natürlich der Wert 1, da die abgebildeten Spektren bereits normiert sind.)

1.2 Kurvenformanalyse

Abb.29 zeigt die Thermodesorptionsspektren aus Serie 1 (Tab.3). Abgebildet sind hier Spektren bis zu einer Anfangsbedeckung von 20 Monolagen.

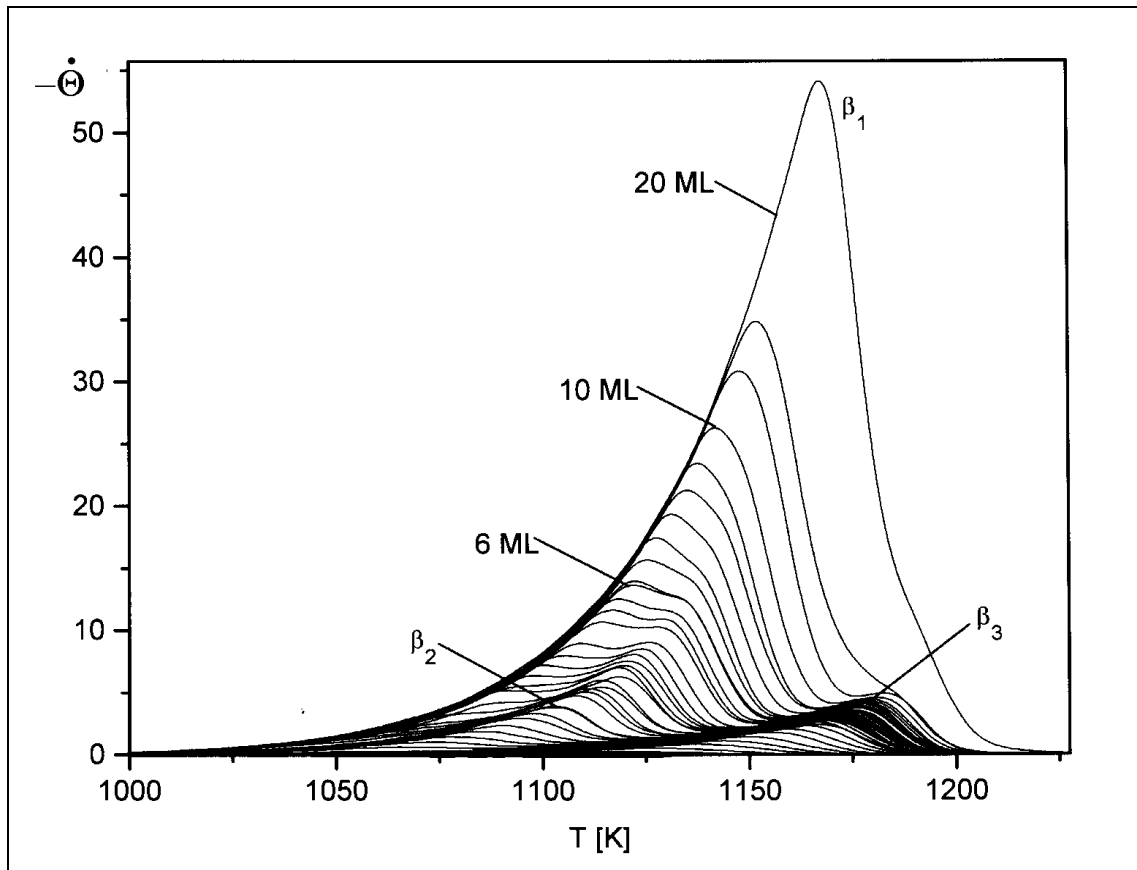


Abbildung 29 Thermodesorptionsspektren der Serie 1 (s. Tab. 3), $\vartheta_{\text{ads}}=570^\circ\text{C}$; $\beta=4,1\text{ K/s}$

Es sind deutlich drei Desorptionszustände zu erkennen, β_1 , β_2 und β_3 . Der β_3 -Zustand bildet sich (bei der gewählten Heizrate von $4,1\text{ K/s}$) ab $T=1100\text{ K}$ aus und hat sein Maximum ($\Theta=1\text{ ML}$) bei $T=1170\text{ K}$. Der β_2 -Zustand entwickelt sich bei $T=1033\text{ K}$ und hat ein Maximum ($\Theta=2\text{ ML}$) bei $T=1103\text{ K}$. Der dritte Zustand, β_1 , beginnt bei $T=1000\text{ K}$ und hat ein Maximum ($\Theta=3\text{ ML}$) bei $T=1083\text{ K}$. Dieser Zustand gewinnt mit zunehmender Anfangsbedeckung sehr stark an Größe, so daß er, bei einer Anfangsbedeckung von etwa $\Theta_0=10\text{ ML}$ den β_2 -Zustand überdeckt und, bei $\Theta_0=20\text{ ML}$, auch den β_3 -Zustand. Der β_1 -Zustand und der β_2 -Zustand liegen etwa im gleichen Temperaturbereich der Niedertemperaturseite des Spektrums, jedoch in größerer Entfernung zum β_3 -Zustand. Das weist bereits darauf hin, daß der β_1 - und der β_2 -Zustand energetisch ähnlich sind. In den Arbeiten von He et al [HEG90] und Rodriguez et al [ROD91] sind nur der β_1 und der β_3 -Zustand zu erkennen, ein Umstand, der durch eine schlechtere Auflösung bei den Messungen zu erklären ist.

Durch eine Veränderung der Heizrate β ändern sich nicht nur die Maximumtemperaturen der Zustände, sondern auch die Auflösung und die Intensität der Spektren.

Ein Anstieg von β führt zur Erhöhung der Intensität, da in einer Zeiteinheit mehr Teilchen desorbieren, jedoch nur ein konstanter Teil von der Pumpe des UHV-Systems abgesaugt wird. Die Auflösung verschlechtert sich aber gleichzeitig, ein Effekt, der bei vielen Prozessen beobachtet werden kann. Die höchste Auflösung erhält man bei kleiner Heizrate. Wird sie jedoch zu klein gewählt, verschwindet das Signal schließlich im Untergrund. Die Wahl der richtigen Heizrate ist also abhängig von der Intensität des Signals und der Aufspaltung der Zustände.

Zur Untersuchung weiterer möglicher Desorptionszustände auf der Niedertemperaturseite wurde Serie 3 (Abb.30a) gemessen. Die Heizrate ist hier bewußt sehr klein gewählt worden ($\beta=2,1\text{K/s}$), um eine größtmögliche Auflösung zu erreichen.

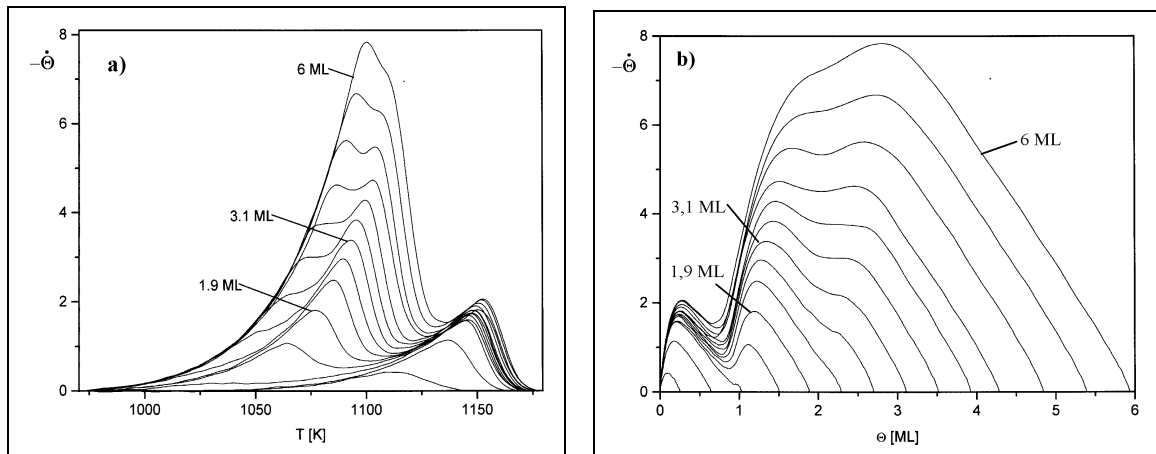


Abbildung 30 a) TD-Spektren der Serie 3 (s. Tab.3), $\vartheta_{\text{ads}}=690^\circ\text{C}$; $\beta=2,1\text{K/s}$, b) Auftragung Rate vs. Bedeckung für Spektren der Serie 3

In Abb.30b ist die Auftragung der Rate vs. Bedeckung dargestellt. Zu einer solchen Darstellung gelangt man, indem man die Thermodesorptionsspektren von der Hochtemperaturseite her integriert, um die Bedeckung des Substrates während der Desorption zu erhalten (s. Abb.38) und für jedes TD-Spektrum die Desorptionsrate gegen die so gewonnene Bedeckung darstellt. Von rechts nach links kann man für die einzelnen Anfangsbedeckungen Θ_0 den Verlauf der Desorptionsrate mit der Bedeckung verfolgen.

Besonderes Augenmerk galt der Ausbildung eines eventuellen vierten Peaks beim Übergang zur vierten Monolage. Die Flanken der Spektren zeigen jedoch keine Schultern oder gar neue Maxima, was darauf schließen läßt, daß sich die Ausbildung einer weiteren Lage nicht als neuer Zustand in diesem Gebiet dokumentiert. In Untersuchungen des Systems Ag/Re(0001), die unter gleichen Bedingungen und an der gleichen Apparatur ausgeführt wurden, waren durchaus Unregelmäßigkeiten in der betrachteten Flanke zu erkennen [SCH97].

Da der Verlauf der Spektren für sehr kleine Bedeckungen aus den Abb.29 und 30 nicht genau zu erkennen ist, wurde eine weitere Spektrenserie (Serie 9) aufgenommen. Es ist hier eine relativ hohe Heizrate gewählt worden ($\beta=21,7\text{K/s}$), da im Bereich dieser kleinen Anfangsbedeckungen die Intensität der Zustände sehr gering ist.

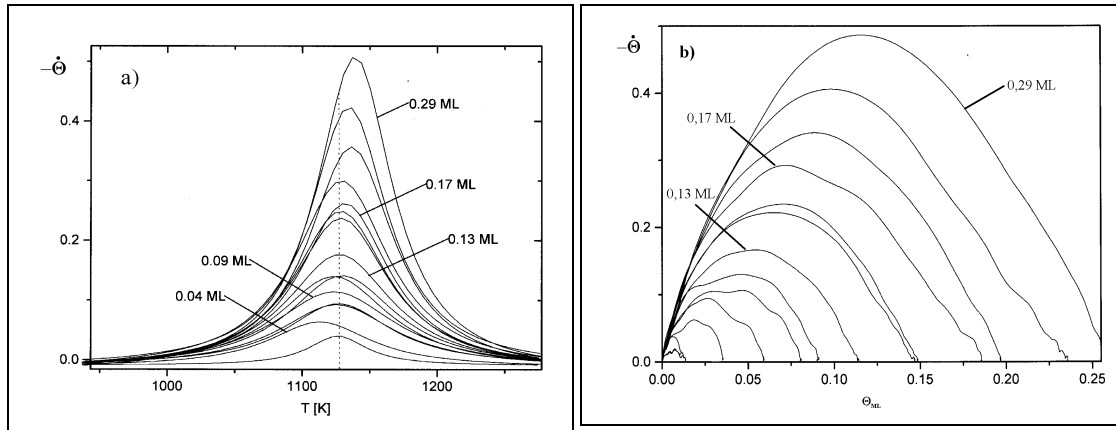


Abbildung 31 a) TD-Spektren der Serie 9 (s. Tab.3), $\vartheta_{ads}=390^\circ\text{C}$; $\beta=7,7\text{ K/s}$, b) Auftragung Rate vs. Bedeckung für Spektren der Serie 9

Die Ausbildung eines weiteren Zustandes ist auch hier nicht zu erkennen. Ein anderer Fakt wird aber deutlich. Entgegen dem Verhalten der Desorptionsspektren zu höheren Anfangsbedeckungen verändert sich hier die Maximumtemperatur nicht. Für alle Spektren bis $\Theta_0=0,15\text{ ML}$ wird bei der gewählten Heizrate der Wert $T_{max}=1127\text{ K}$ erhalten. Dieser Umstand soll im nächsten Absatz und unter 1.4.1 erläutert werden.

1.3 Untersuchung der Desorptionsordnung

1.3.1 TDS-Serienanalyse

Wie aus Abb.29 zu erkennen ist, fallen die Anstiegsflanken gleicher Zustände aller Spektren (zu unterschiedlichen Anfangsbedeckungen) zusammen. Dies ist besonders gut beim β_1 -Zustand ersichtlich. Die Niedertemperaturflanken aller Spektren bilden bis zur Temperatur T_g eine gemeinsame Linie. Danach wird der Anstieg der individuellen Spektren kleiner, und sie verlassen die Flanke. Nach dem Passieren des Maximums bei T_{max} laufen sie gegen null.

Dieser Effekt der ‘gemeinsamen Anstiegsflanke’ ist kennzeichnend für eine Desorption nullter Ordnung [NAG86], [NAG91], [CHR91]. Nagai beschreibt allerdings auch weiter, daß durch laterale Wechselwirkungen solche Effekte vorgetäuscht werden können, etwa durch starke attraktive Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen. Nichtsdestoweniger ist die vorliegende Kurvenform ein deutliches Indiz für eine Desorption nullter Ordnung.

Einzig im Bereich bis etwa 0,15 Monolagen ist der Sachverhalt ein anderer. Hier ist der Effekt der gemeinsamen Flankenbildung nicht erkennbar. Wie oben ausgeführt, liegen sogar die Desorptionsmaxima übereinander, was auf eine Desorptionsordnung von $n=1$ hinweist, wie schon Redhaed [RED62] zeigte. Er nutzt die konstante Maximumtemperatur sogar aus, um mit ihrer Hilfe die Desorptionsenergie abzuschätzen. Im Bereich sehr kleiner Bedeckungen liegt also eine Desorption erster Ordnung vor.

1.3.2 'Orderplots'

Ein hilfreiches Mittel, um die Desorptionsordnung zu bestimmen, sind die bereits zuvor erwähnten sogenannte 'Orderplots'. Nach Gleichung (34) liefert eine Auftragung des Logarithmus der Desorptionsrate über dem Logarithmus der Bedeckung für eine konstante Temperatur eine Gerade, aus deren Anstieg die Desorptionsordnung hervorgeht.

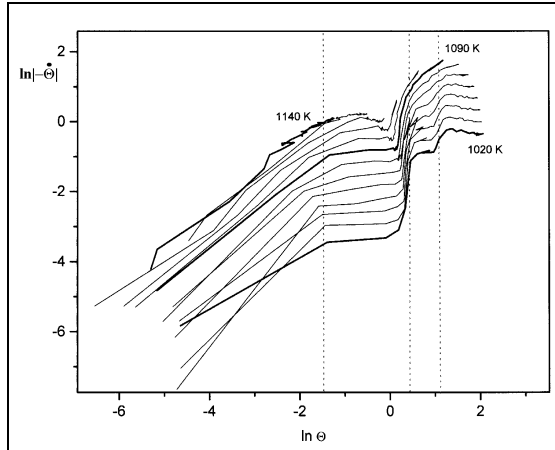


Abbildung 32 'Orderplots' aus TD-Spektren der Serie 3 ($0,25\text{ML} \leq \Theta_0 \leq 6\text{ML}$)

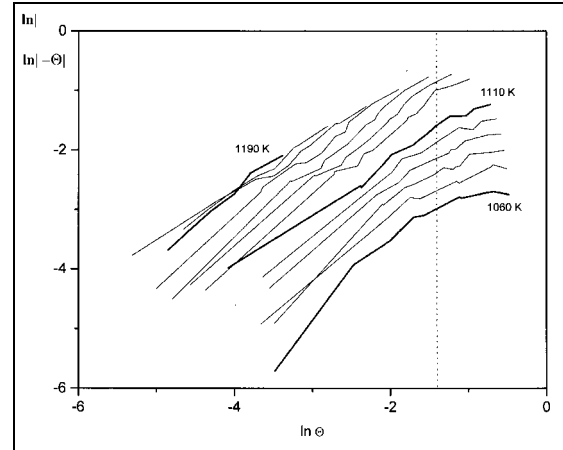


Abbildung 33 'Orderplots' aus TD-Spektren der Serie 9 ($0,015\text{ML} \leq \Theta_0 \leq 0,29\text{ML}$)

In Abb.32 sind jeweils vier Abschnitte zu erkennen, die einer gemeinsamen Steigung zuzuordnen sind. Besonders klar sind die Verhältnisse bei der Isotherme zu $T=1020\text{K}$. Diese hat drei Abschnitte, in denen der Anstieg null ist. Im letzten Teil ($\ln\Theta < -1,5$) ist der Anstieg etwa eins. Die anderen Isothermen zeigen das gleiche Verhalten, mit der Einschränkung, daß mit steigender Temperatur die Anzahl der Gebiete mit konstanter Steigung abnimmt. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß mit ansteigender Temperatur mehr und mehr Zustände desorbieren und zur Darstellung nicht mehr beitragen können.

Der Submonolagenbereich ist in Abb.33 dargestellt. Besonders in der Isotherme zu $T=1060\text{K}$ erkennt man einen (wenn auch langsamen) Steigungswechsel von eins auf null bei etwa $\ln\Theta = -1,5$. Dieser Wert entspricht etwa einer Bedeckung von 0,22 Monolagen.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß für den Bereich $\Theta < 0,2\text{ML}$ eine Desorption erster Ordnung vorliegt. Mit dem Modell des 2D-Gases kann dies als der Bereich definiert werden, in dem die Adatome ausschließlich in der 2D-Gasphase vorliegen. Die Desorption ist deshalb erster Ordnung, weil sich während des Prozesses die Konzentration der desorbierenden Teilchen konstant ändert.

Ab $\Theta = 0,2\text{ML}$ wird die Desorptionsordnung null, bis eine Bedeckung von $\Theta = 1\text{ML}$ erreicht ist. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß das System in die Region der Koexistenz 2D-Gas/Kondensat übergegangen ist. Die Desorption vollzieht sich hier aus einem Gleichgewicht und die Konzentration der desorbierenden Komponente ändert sich nicht. Den gleichen Verlauf der 'Orderplots' erhält Nagai [NAG86] für den Übergang von $n=1$ bzw. $n=2$ zu $n=0$.

Bereiche nullter Ordnung liegen ebenfalls für die zweite und dritte Monolage vor. Sie sind durch starke Steigungsänderungen in den 'Orderplots' voneinander getrennt. Das Modell des 2D-Gases kann hier nicht mehr gelten, da die Stellen der Oberfläche, die nicht durch Kupferatome der zweiten Lage besetzt sind, auch aus Kupferatomen bestehen, und zwar aus denen der ersten Lage. Gerade durch diese Atome aber wird die (Oberflächen-) Konzentration ebenfalls konstant gehalten. Voraussetzung dafür ist, daß alle Atome der zweiten Lage *vor* denen der ersten Lage desorbieren. Der relativ große Übergangsbereich von der ersten zur zweiten Lage könnte ein Indiz dafür sein, daß in diesem Bereich bereits vor der völligen Entleerung der zweiten Lage Atome der ersten Lage desorbieren.

Der Bereich der dritten bis n-ten (Lage) ist durch das Fehlen weiterer Steigungsänderungen beim Übergang von einer Lage zur anderen und durch die Desorption nullter Ordnung gekennzeichnet. Daraus kann gefolgert werden, daß hier ein Wachstumsmodus vorliegt, bei dem nicht zwischen einzelnen Zuständen (Lagen) differenziert wird. Dies wäre bei der Ausbildung von 3D-Kristalliten der Fall.

Die vorliegenden Einzelfakten lassen sich zusammenfassen, indem ein Wachstumsmodus ähnlich dem nach Stranski-Krastanov (vgl. I.2.2) konstatiert wird. Es bilden sich hier nacheinander zwei Lagen aus, auf denen dann Kristallite aufwachsen.

1.4 Untersuchung der Desorptionsenergie und des Frequenzfaktors

1.4.1 Methode nach Redhead

Die Methode zur Abschätzung der Desorptionsenergie nach Redhead (vgl. I.3.1.5) ist sehr einfach und schnell durchführbar, um Aussagen über die Desorptionsenergie zu treffen. Als Voraussetzung wird gefordert, daß der Frequenzfaktor und die Desorptionsenergie unabhängig von der Bedeckung sind. Hier wird der Fall einer Desorption erster Ordnung (mit einer konstanten Maximumtemperatur), also für Bedeckungen, die kleiner als 0,15ML sind, untersucht.

Die Größe des Frequenzfaktors wird vorgegeben (meistens $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1} \approx k_B T/h$). Diese Näherung mindert natürlich die Güte dieses Verfahrens. Trotzdem kann es zu einer ersten Abschätzung dienen. Aus Abb.31 wurde als Maximumtemperatur für die ersten Thermodesorptionsspektren der Serie 9 ein Wert von $T = 1127 \text{ K}$ entnommen. Die daraus nach Gleichung (44) errechneten Desorptionsenergien (in Abhängigkeit von der Vorgabe des Frequenzfaktors ν) sind in Tab.4 gegeben.

$\lg \nu$	$\Delta E_{\text{des}} [\text{kJ/mol}]$
10	218,6
13	283,4
16	348,1

Tabelle 4 Desorptionsenergien nach Redhead

Wie ersichtlich sind die Werte stark von der Größe des Frequenzfaktors abhängig. Ein Wert von ca. $\Delta E_{\text{des}} = 280 \text{ kJ/mol}$ soll hier als vorläufiges gemitteltes Ergebnis gelten.

1.4.2 Heizratenvariation

Eine wesentlich höhere Qualität der Datenauswertung kann durch die Heizratenvariation erzielt werden (vgl. I.3.1.6). Hier ist es möglich, Desorptionsenergien und Frequenzfaktoren für Desorptionen beliebiger Desorptionsordnungen zu erhalten.

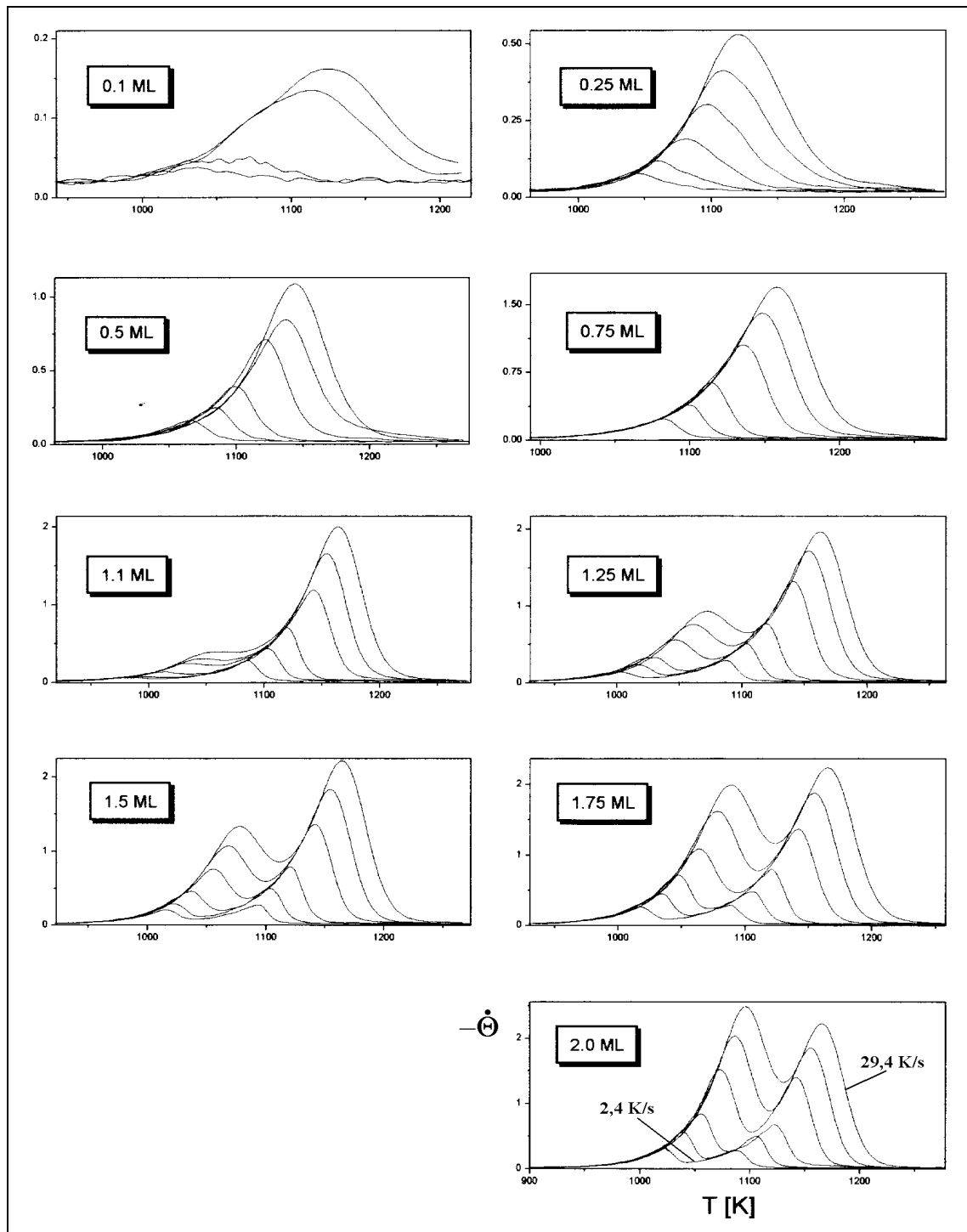


Abbildung 34 TD-Spektren der Serie 5 (s. Tab.3), $\vartheta_{\text{ads}} = 390^\circ \text{C}$; $\beta [\text{K/s}] = 2,4; 4,3; 7,4; 14,7; 21,7; 29,4$

Voraussetzung dafür ist, daß Serien von Thermodesorptionsspektren zu unterschiedlichen Heizraten aufgenommen werden. Das wurde in Serie 5 (Abb. 36) durchgeführt.

Aus diesen Spektren wurden die Temperaturen der Desorptionsmaxima für den β_2 - und den β_3 -Zustand zu den einzelnen Heizraten entnommen. Die so erhaltenen (zwei mal fünf) Wertepaare sind graphisch gegeneinander aufgetragen worden, und zwar in der Form $\ln T^2/\beta = f(1/T)$, entsprechend der Gleichung (45). Das Ergebnis ist in Abb.35 dargestellt.

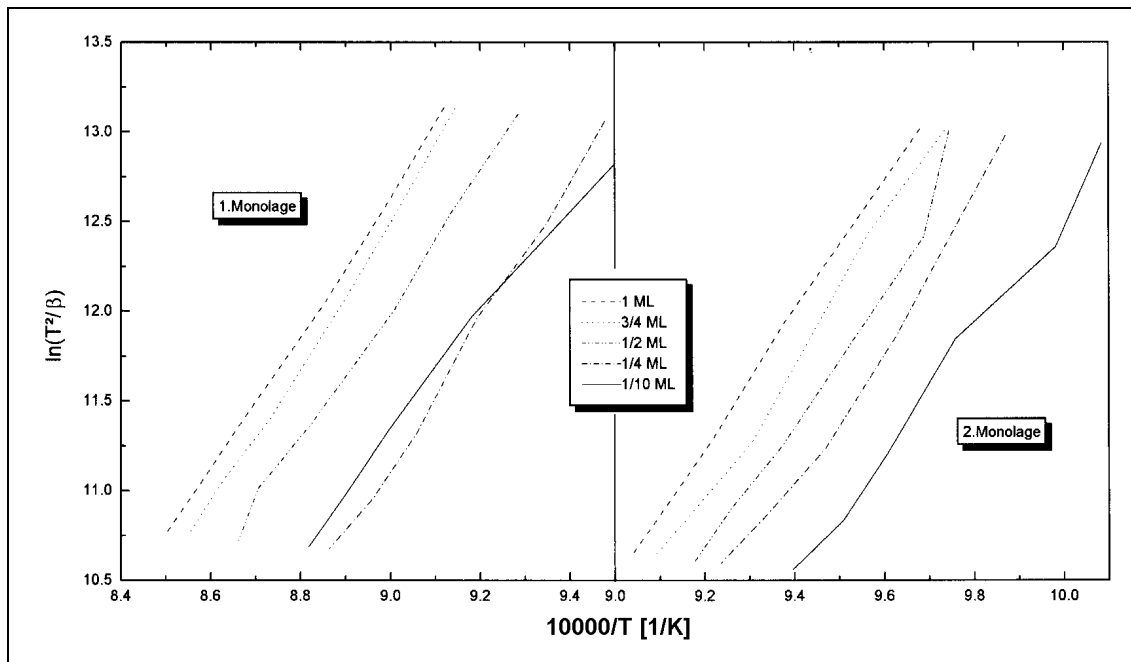


Abbildung 35 Heizratenvariation von Serie 5

Durch eine lineare Regression der Datenpunkte konnten Geraden erhalten werden, aus deren Anstieg und Absolutglied nach (45) sowohl die Desorptionsenergie als auch der Frequenzfaktor in Abhängigkeit von der Bedeckung errechnet wurden.

Beim Vergleich dieser Spektren für die Desorptionsenergie und den Frequenzfaktor (s. Abb.36) fällt zunächst der äquivalente Kurvenverlauf auf, der auf einen starken Kompensationseffekt zwischen diesen beiden Größen hinweist (vgl. I.2.1.2, Gleichung (7)).

Die Kurven für den Bereich der ersten Lage lassen sich in zwei Gebiete einteilen. Bis 0,2ML ist ein starker Anstieg von ΔE_{des} von 260kJ/mol auf 320kJ/mol und von ν von 10^{12}s^{-1} auf 10^{14}s^{-1} zu verzeichnen. Der Anstieg des Frequenzfaktors ist damit zu erklären, daß die im Modell geforderten idealen Gaseigenschaften mehr und mehr durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinträchtigt werden. (Für die Interpretation der Energiewerte vgl. 1.4.6.)

Im zweiten Bereich der ersten Lage bleiben der ΔE_{des} -Wert mit 320kJ/mol und der Frequenzfaktor mit $3 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$ konstant.

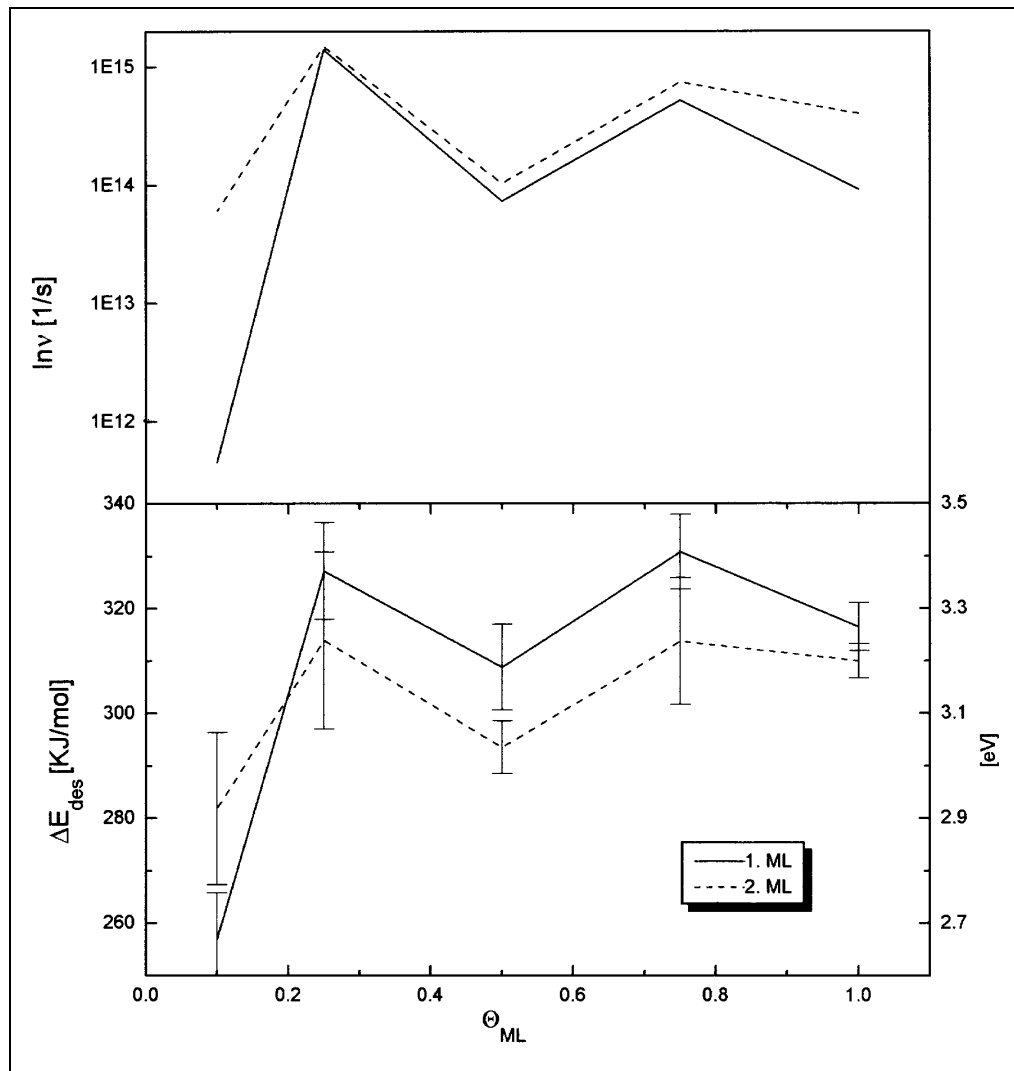


Abbildung 36 Heizratenvariation von Serie 5

Im gesamten Bereich der zweiten Lage ist dann ein schwacher Anstieg der Desorptionsenergie von 290kJ/mol auf 310kJ/mol zu verzeichnen. Der Wert des Frequenzfaktors liegt im gesamten Bereich konstant bei $3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

1.4.3 Methode nach Bauer

Eine sehr präzise Auswertungsmethode stellt das Verfahren nach Bauer dar (vgl. I.3.1.8). Die Desorptionsenergie und der Frequenzfaktor können bei dieser Methode bedeckungsgradabhängig sein. Die Desorptionsordnung kann bei diesem Verfahren beliebig sein.

Um zu verlässlichen Ergebnissen zu gelangen, ist es erforderlich, Spektren in möglichst kleinen Bedeckungsgradschritten aufzuzeichnen. Hier soll der Bereich bis zu zwei Lagen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die Thermodesorptionsspektren der Serie 6 aufgenommen (s. Abb.37).

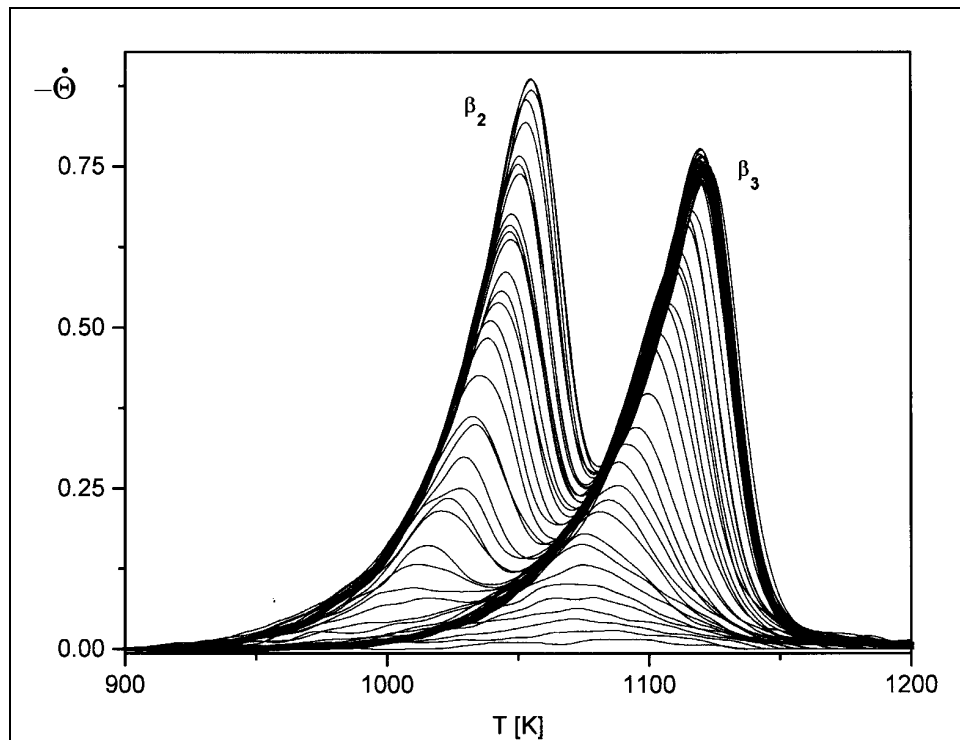


Abbildung 37 TD-Spektren der Serie 6 (s. Tab. 3), $\vartheta_{\text{ads}} = 390^\circ\text{C}$, $\beta = 7,7\text{K/s}$

Das Bauersche Verfahren, das ursprünglich der graphischen Auswertung diente, wurde hier rechnergestützt durchgeführt.

Um die zur Desorptionsrate gehörige Bedeckung zu erhalten, wurden als zweiter Schritt alle Spektren von der Hochtemperaturseite her integriert (s. Abb.38). Aus den Wertepaaren $(-\dot{\Theta}; \Theta)$ konnte die Lebensdauer τ nach Gleichung (49) berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb.39 als Funktion $\ln \tau = f(\Theta)$ dargestellt.

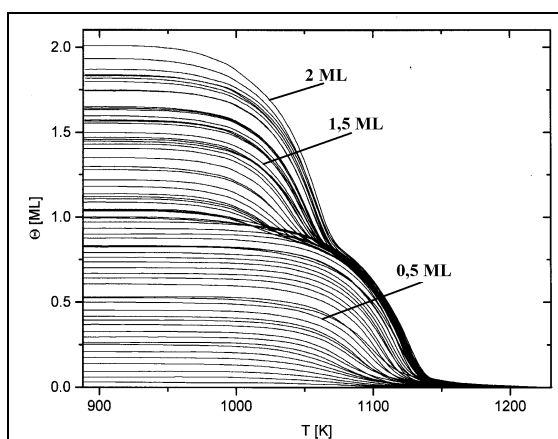


Abbildung 38 Temperaturabhängigkeit des Bedeckungsgrades für die Spektren der Serie 6

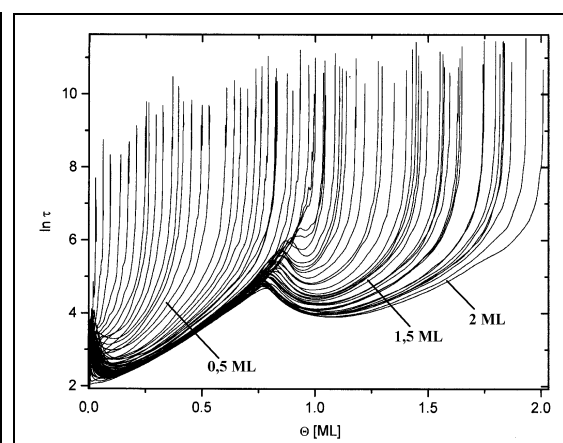


Abbildung 39 Bedeckungsgradabhängigkeit der Lebensdauer für die Spektren der Serie 6

Um den Rechenaufwand in sinnvollen Grenzen zu halten, wurde weiterhin für jedes Spektrum der Bedeckungsgradbereich (zwei Monolagen) mit einer Schrittweite von 0,01ML unterteilt.

Einem jedem solchen Bedeckungswert wird nun sein $\ln\tau$ -Wert zugeordnet, ebenso sein Temperaturwert. Als nächster Schritt werden die Wertetripel (Θ ; $\ln\tau$; T) nach der Temperatur umsortiert. Für die Werte der ersten Lage wurden die der zweiten Lage dabei nicht mit berücksichtigt. Aus einer Darstellung von $\ln\tau$ in Abhängigkeit von der Temperatur erhält man die 'Arrheniusgeraden' und zwar eine für jedes Spektrum. Da der Anstieg dieser Geraden die Desorptionsenergie beinhaltet und in deren Absolutglied der Frequenzfaktor enthalten ist, erhält man das Wertetripel (Θ_0 ; ΔE_{des} ; ν) für jedes Spektrum.

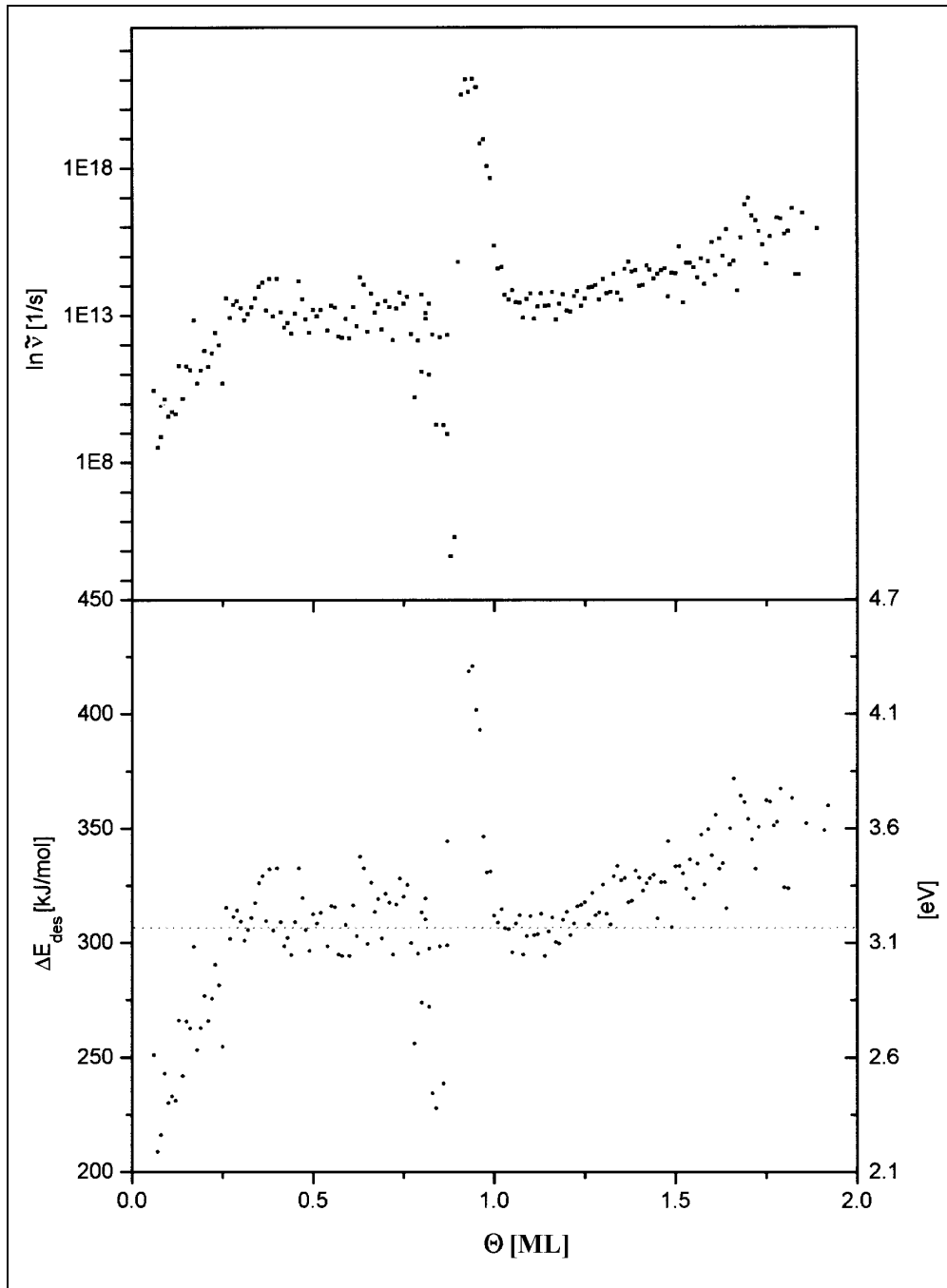


Abbildung 40 Desorptionsenergie und Frequenzfaktor für die ersten beiden Lagen (aus Spektren der Serie 6)

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abb.40 als Darstellung des Verlaufs der Desorptionsenergie und des Frequenzfaktors über der Anfangsbedeckung gegeben.

Auch hier sind für Bedeckungen oberhalb von 0,25ML die Desorptionsenergie und der Frequenzfaktor konstant ($\Delta E_{\text{des}}=305\text{kJ/mol}$, $\nu=10^{13}\text{s}^{-1}$). Im Bereich davor ist ein Anstieg der Werte zu verzeichnen und zwar für ΔE_{des} ab 220kJ/mol und für ν ab 10^9s^{-1} . Im Bedeckungsbereich von 1 bis 2ML steigt die Desorptionsenergie von 300kJ/mol auf 360kJ/mol und der Frequenzfaktor von 10^{13}s^{-1} auf 10^{16}s^{-1} an.

Im Bereich von 0,8 bis 1,0ML treten, abweichend von den Ergebnissen der Heizratenvariation, zusätzliche Effekte auf. Hier sinkt die Desorptionsenergie zunächst auf einen Wert von 220kJ/mol , um dann rasch auf einen Wert von 410kJ/mol anzusteigen. (Der Frequenzfaktor sinkt auf 10^6s^{-1} und steigt danach auf 10^{22}s^{-1} an.) Bei der Vollendung der ersten Lage haben sich beide Werte dem Ausgangszustand wieder angeglichen.

Zur genaueren Untersuchung des Submonolagenbereichs wurden aus den Spektren der Serie 9 ebenfalls die Energiewerte und Frequenzfaktoren errechnet. Dieser Bereich ist in Abb. 41 dargestellt.

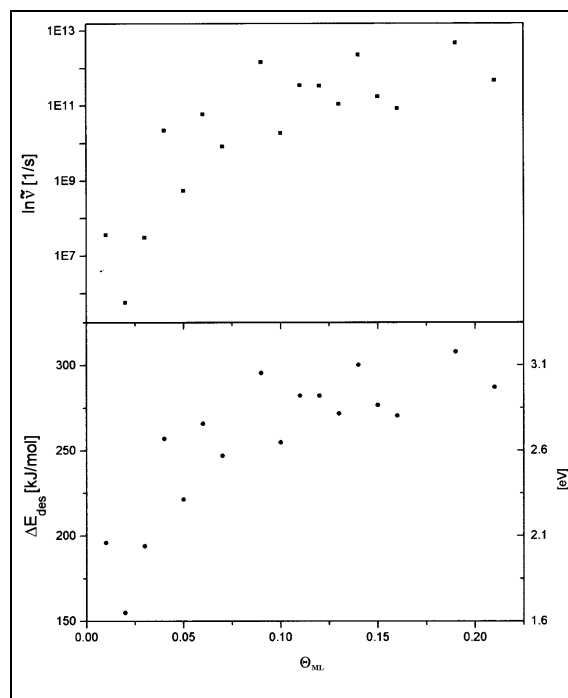


Abbildung 41 Desorptionsenergie und Frequenzfaktor für den Bereich des 2D-Gases (aus Spektren der Serie 9)

Der aus Abb. 40 schon bekannte Verlauf bestätigt sich hier im wesentlichen. Es ist ein exponentieller Anstieg der Kurven erkennbar. Die größten Änderungen vollziehen sich im Bereich bis 0,15ML. Die Desorptionsenergie steigt bis dahin von 180kJ/mol auf 280kJ/mol an. Gleichzeitig steigt auch der Frequenzfaktor von 10^7s^{-1} auf 10^{11}s^{-1} .

Zustandsseparation

Kontroverse Meinungen bestehen darüber, ob die Zustände der Thermodesorptionsspektren vor der Berechnung der Desorptionsenergie separiert werden sollen oder nicht ([BAU74] pro, [BAU75] contra). Es besteht nämlich die Möglichkeit, daß es bei $\Theta_{ML} \approx 1$ zu Interschichtwechselwirkungen kommt, d.h., daß bereits Teilchen aus einer unteren Lage desorbieren, obwohl sich auch noch Teilchen in der höheren Lage befinden. Dieser Effekt tritt z.B. bei Systemen wie Ag/Re(0001) auf [SCH97], wo das Adsorbat eine größere Gitterkonstante besitzt als das Substrat und es zu starken Spannungen im Adsorbatgitter bei der Ausbildung einer (besonders der ersten) Lage kommt.

Um zu entscheiden, welche Vorgehensweise in diesem Fall zu bevorzugen ist, wurde die Separation für die Serie 6 (vgl. I.3.1.2) ausgeführt.

Als einfache Näherung kann dazu die Gleichung (32) verwendet werden. Die Separation des β_2 - vom β_3 -Zustand ist sinnvoll und erlaubt, da beide recht gut aufgespalten sind. Für den β_3 -Zustand braucht kein Rechenaufwand betrieben zu werden; hier können die Spektren des β_2 -Zustandes einfach unberücksichtigt bleiben.

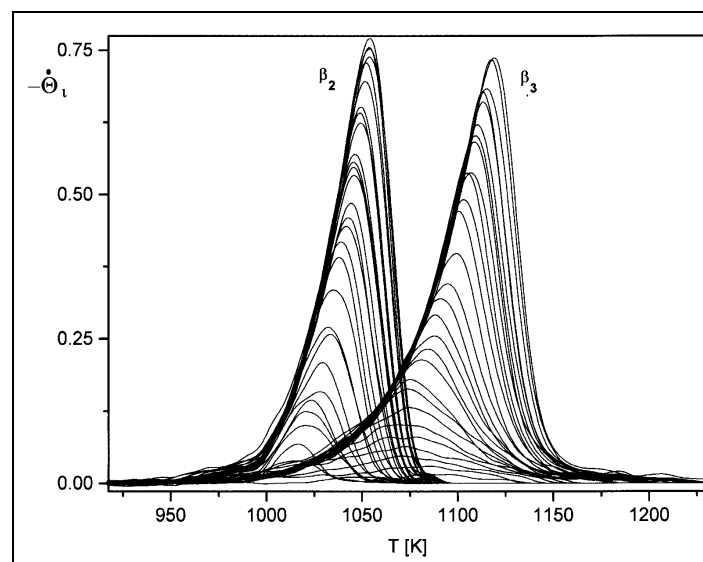


Abbildung 42 Separation des β_2 - und β_3 -Zustandes für Spektren der Serie 6

Zunächst sind einige kurze Bemerkungen zum Verlauf der Kurven nötig. Besonders für den β_2 -Zustand ergibt sich aus der Separation gegenüber der Ursprungsserie (Abb.38) eine wichtige Konsequenz. Es zeigt sich, daß die Spektren des β_2 -Zustandes eine fast symmetrische Form haben. He et al [HEG90] räumen die Möglichkeit ein, daß es sich um eine Desorption erster Ordnung mit starken attraktiven Wechselwirkungen handeln könnte. Der Umstand, daß alle Spektren in einer gemeinsamen Anstiegsflanke bis zu T_g ansteigen, ist aber auch hier gegeben, und es soll auch weiterhin von einer Desorption nullter Ordnung für den β_2 -Zustand ausgegangen werden.

Aus den Spektren für den β_2 -Zustand wurden die Desorptionsenergiewerte nach dem o.a. Verfahren ermittelt. Es zeigte es sich, daß die Daten erheblich streuten und deren Mittelwert deutlich über dem aus der Rechnung der nicht separierten Spektren lag.

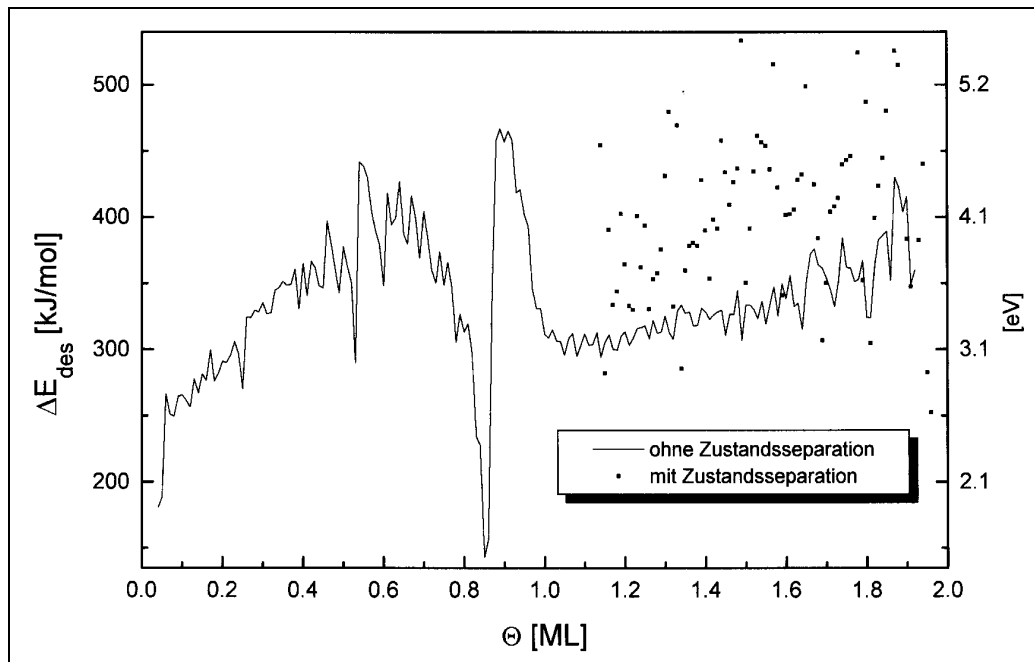


Abbildung 43 Bauersche Desorptionsenergieauswertung

Dieser Befund führt zu der Behauptung, daß eine Zustandsseparation für das System Cu/Re(0001) nicht günstig ist.

1.4.4 Methode nach King

Die Auswertungsmethode nach King (vgl. I.3.1.7) unterscheidet sich letztlich nur unwesentlich von der nach Bauer. Hier wird nicht mit $\ln\tau$, sondern statt dessen mit $\ln-\dot{\Theta}$ gearbeitet, was die graphischen Auswertungen durchaus unterscheidet. Bei der rechnergestützten Auswertung ergeben sich aber kaum Unterschiede. Die erhaltenen Werte weichen tatsächlich kaum von denen der Bauerschen Methode ab, teilweise sind sie sogar identisch (s. Abb.45).

1.4.5 Methode nach Habenschaden und Küppers

Eine grundsätzlich andere Methode ist von Habenschaden und Küppers [HAB83] (vgl. I.3.1.9) entwickelt worden. Sie stützt sich auf die Auswertungsmethode für Desorptionen nullter Ordnung nach Polanyi (vgl. I.3.1.4). Für jedes Spektrum wird der natürliche Logarithmus der Desorptionsrate in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade, aus deren Anstieg direkt die Desorptionsenergie errechnet wurde. Im Unterschied zum Polanyischen Verfahren wird hier nicht der gesamte Spektrenverlauf betrachtet, sondern nur der Bereich bis $\dot{\Theta} = \dot{\Theta}_{\max} / 100$ der Niedertemperaturflanke.

Es sind zunächst die Spektren der Serie 6 der Auswertung unterzogen worden (s. Abb.45). Der eigentliche Vorteil dieser Methode ist allerdings der, daß auf Grund des kleinen betrachteten Θ -Bereiches, jegliche Wechselwirkung der einzelnen Desorptionszustände ausgeschlossen werden kann. Es ist somit möglich, mit relativ hoher Genauigkeit Desorptionsenergiwerte auch für hohe Bedeckungen zu erhalten. Nachteilig ist allerdings das schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis der betrachteten kleinen Flankenabschnitte.

Diese Methode wurde weiterhin auf die Spektren der Serien 4 und 8 angewendet, s. Abb.44.

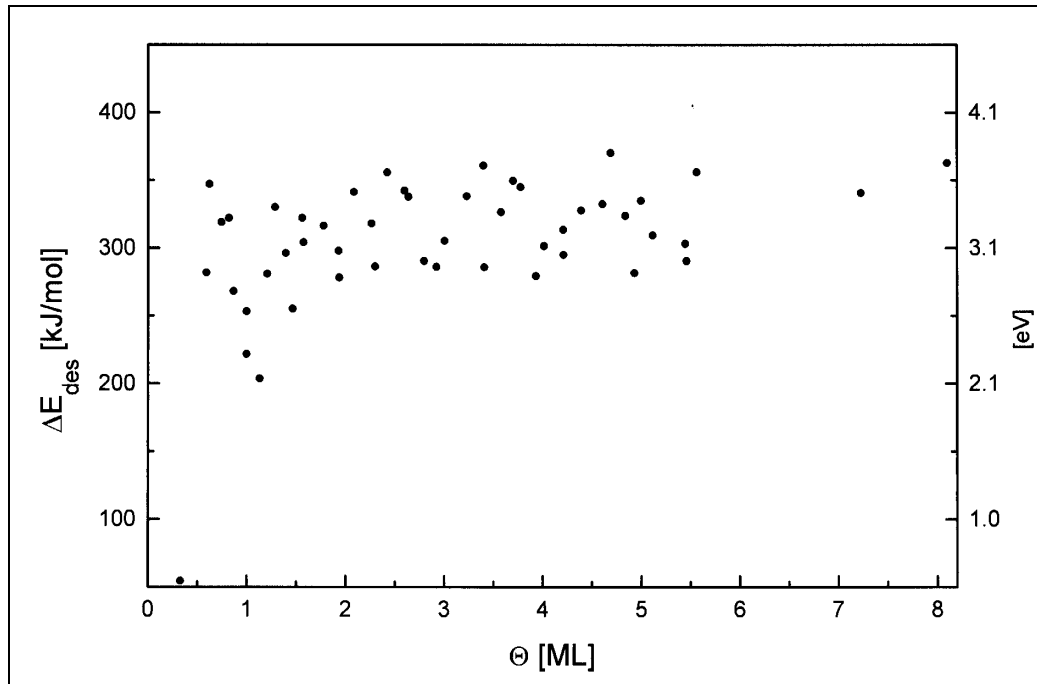


Abbildung 44 Desorptionsenergie für Spektren der Serie 4 und 8 (Tab. 3) nach Habenschaden-Küppers

Die Desorptionsenergie liegt im Bereich ab 2ML konstant bei 305kJ/mol. Dieser Wert korreliert mit den Literaturwerten für die Sublimationsenthalpie (s. Tab.1). Im Bereich davor treten starke Änderungen der Desorptionsenergie auf, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.

1.4.6 Gemeinsame Betrachtung der Auswertungsmethoden

Zum besseren Vergleich sind in Abb. 45 die Desorptionsenergiwerte nach den verschiedenen Auswertungsmethoden in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad dargestellt.

Zunächst soll der Verlauf der Desorptionsenergie im Bereich bis zwei Lagen diskutiert werden, der aus der gemeinsamen Betrachtung der Werte aller Verfahren erhalten wurde. Danach wird auf Besonderheiten im Verlauf der Desorptionsenergie eingegangen und abschließend soll die Abweichung der Werte der verschiedenen Verfahren diskutiert werden.

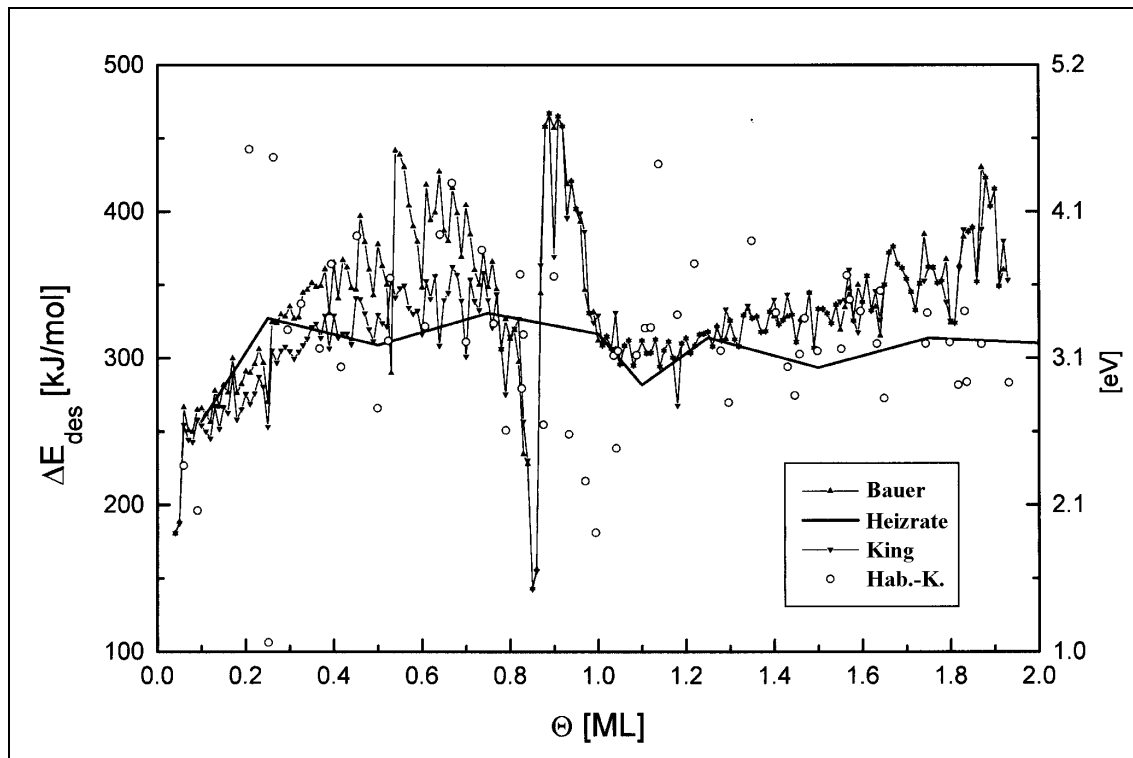


Abbildung 45 Desorptionsenergien für die Spektren der Serie 6, nach Bauer [BAU75], King [KIN75], Habenschaden-Küppers [HAB83] (Hab.-K.) und aus der Heizratenvariation (Heizrate)

a) Beurteilung der Ergebnisse

Im **Bereich bis $\frac{1}{4}$ ML** steigen die zunächst sehr niedrigen Energiewerte mit dem Bedeckungsgrad stark, nämlich von **180 kJ/mol** auf etwa **310 kJ/mol** an. (Dieser Verlauf ergab sich auch aus der Untersuchung des Submonolagenbereichs (Serie 9) mit dem Bauerschen Verfahren (s. Abb. 41).)

Niedrige Desorptionsenergien kennzeichnen die Desorption aus der 2D-Gasphase. Die Teilchen besitzen bereits eine gewisse Energie, um sich frei auf der Oberfläche bewegen zu können. Diese Beweglichkeit wird jedoch mit zunehmender Bedeckung eingeschränkt, da sich attraktive Wechselwirkungen ausbilden und zunehmen. Nach Gleichung (53) muß ebenfalls die Wechselwirkungsenergie E_{ww} überwunden werden, damit Teilchen desorbieren können. Die Bindungsenergie wird damit größer. Es muß mehr Energie aufgewendet werden, damit die Teilchen desorbieren können.

Der **Bereich von $\frac{1}{4}$ ML bis 1 ML** ist durch einen konstanten Wert **330 kJ/mol** für die Desorptionsenergie gekennzeichnet. (Der Bereich bei etwa 1 ML wird später behandelt.) Dieser Bereich ist durch die Desorption aus einem Gebiet gekennzeichnet, in dem sowohl 2D-Gasteilchen als auch kondensierte Teilchen vorliegen. Diese Teilchen üben auf Grund der größeren Dichte der Komponente stärkere Wechselwirkungen aufeinander aus.

Der Literaturwert von 389 kJ/mol für die Desorptionsenergie von Cu auf Re(0001) [ROD91], [HEG90] weicht erheblich von der o.a. Energie ab. Das rührt daher, daß dort nach dem Verfahren von Polanyi, was natürlich Schwächen aufweist, gearbeitet wurde. Außerdem sind diese Spektren mit einer sehr hohen Heizrate aufgenommen worden,

was die 'Deutlichkeit' der Kurven beeinträchtigt. Es wurde weiterhin auch kein Kurvenverlauf angegeben, sondern nur ein (wahrscheinlich gemittelter) Wert.

Als weitere Literaturwerte für die Desorptionsenergie von Cu auf Metalloberflächen sind 405 kJ/mol [BAU74] und 347 kJ/mol [GOL86] für das System Cu/W(110) sowie 338 kJ/mol [BAU87] für das System Cu/Mo(110) anzuführen. Die Wechselwirkungen von Kupfer mit den betrachteten Substraten W, Mo ist größer als die mit Re. Beide Substrate sind elektronenärmer als Cu und Re und somit kann ein stärkerer Charge-Transfer-Effekt zwischen Kupfer und den Substraten erwartet werden.

Für das System Ag/Re(0001) wird ein Wert von 293 kJ/mol angegeben [SCH97] und für Pd/Re(0001) ein Wert von 414 kJ/mol. Silber hat zwar eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie Kupfer, jedoch ist sein Atomradius von $r=1,44\text{Å}$ [SHR91] größer als der von Rhenium $r=1,38\text{Å}$. Natürlich stimmt auch der Radius des Kupferatoms $r=1,28\text{Å}$ [WEA74] nicht mit dem des Rheniums überein, doch ist beim Silber auf Grund der positiven Fehlanpassung eher von einer repulsiven Wechselwirkung auszugehen. Diese Wechselwirkungen führen zu einer Lockerung der Bindung zum Substrat, woraus die niedrigere Desorptionsenergie resultiert.

Der **Bereich der zweiten Lage** ist durch eine konstante Desorptionsenergie in Höhe von **310 kJ/mol** gekennzeichnet. Die Wechselwirkungen mit dem Substrat haben bereits merklich an Einfluß verloren, und es werden hauptsächlich Desorptionsenergien in Höhe der Sublimationsentropie des Kupfers erhalten (s. Tab.1).

Der Literaturwert von He et al [HEG90] und [ROD91] ist 310 kJ/mol für Cu/Re(0001). Dieser Wert stimmt genau mit unserem Meßwert überein. Weitere Literaturwerte sind in Tabelle 6 angegeben.

b) Der Bereich $0,8\text{ML} \leq \Theta \leq 1,1\text{ML}$

Der Abfall der Desorptionsenergie auf Werte um 200 kJ/mol bei 0,85 ML (Bauer+King) bzw. bei 1 ML (Hab.-K.) und der darauf folgende Anstieg auf Werte um 450 kJ/mol im Bereich von etwa **0,8 ML bis 1,1 ML**, die auch für das Systems Cu/W(110) beobachtet wurden [BAU74], können auf unterschiedliche Art und Weise diskutiert werden:

1. Man kann sich auf den Standpunkt stellen, daß die Desorptionsenergieänderungen Artefakte sind, die sich aus der Konstruktion der Arrheniusplots ergeben. Hierbei werden nämlich einige Effekte, wie z.B. das Auftreten von mehr als einem Adsorptionsplatz, laterale Wechselwirkungen, Desorption nicht aus Ungleichgewichtszuständen und Temperaturabhängigkeiten [KRE91], [PAY93] nicht berücksichtigt. Dafür spricht auch das Auftreten der Schwankungen bei unterschiedlichen Bedeckungen in Abhängigkeit von der angewendeten Auswertungsmethode. Außerdem sind die Energieänderungen bei der Heizratenvariation überhaupt nicht zu erkennen.
2. Die Effekte werden als physikalisch real betrachtet und als Konsequenz des Kompensationseffektes zwischen der Desorptionsenergie und dem Frequenzfaktor, der die Desorptionsentropie beinhaltet, beschrieben. Dazu muß man beachten, daß die Desorptionsenergie sowohl den entropischen als auch den enthalpischen Beitrag zur Desorption beinhaltet. Der Abfall der Kurven wäre dadurch erklärbar, daß mit Vollendung der ersten Lage die Adatome immer dichter zusammenrücken und das

Mißverhältnis der Gitterkonstanten sehr stark in Form von Spannungen zum Ausdruck kommt. Der Effekt des darauffolgenden Anstieges könnte eventuell aus enthalpischer Sicht beschrieben werden. Ginge man von der Voraussetzung aus, daß die erste Lage vollständig gefüllt ist, bedeutete dies, daß jedes Adatom vollständig lokalisiert ist. Daraus folgte ein enormer Anstieg der Desorptionsentropie vom Zustand der totalen Ordnung zu einem Zustand totaler Unordnung (Differenz der Entropie des (idealen) 3D-Gases und der Entropie des Systems Adsorbat/Substrat). Dafür spricht die für dabei auftretende Frequenzfaktoren ($\nu=10^{22}\text{s}^{-1}$) berechnete Desorptionsentropie in der Größenordnung der Sublimationsentropie des reinen Kupfers (s. Tab.5).

3. Aber auch Wechselwirkungen der einzelnen Lagen untereinander sind möglich [BAU87]. Bevor die erste Lage vollständig aufgefüllt ist, könnten Atome in die zweite Lage eingebaut werden. Bei der Desorption können ebenfalls Atome der ersten Lage desorbieren, bevor die zweite Lage vollständig desorbiert ist. Dies ist z.B. beim System Ag/Re(0001) der Fall, wo allerdings das Adsorbat die größere Gitterkonstante hat [SCH97].

Eine endgültige Klärung dieser Effekte kann hier nicht gegeben werden. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf (nicht nur eigene) zukünftige Arbeiten und diskutieren diese Desorptionsenergieänderungen vorerst nicht weiter.

c) Vergleich der Auswertungsmethoden

Abschließend soll die Genauigkeit der einzelnen Methoden, die sich nach dem jeweils untersuchten Bedeckungsbereich unterteilen lassen, beurteilt werden. Bei den Methoden nach King und Bauer wird nicht nur der gesamte Spektrenbereich der Analyse unterzogen, sondern auch mehrere Spektren einer Serie. Daraus resultiert ein geringes Rauschen der Daten, aber Effekte z.B. beim Übergang zwischen zwei Lagen (s.o.) fallen besonders stark ins Gewicht. Die Methode nach Habenschaden und Küppers untersucht nur den ersten kleinen Teil der Niedertemperaturflanke eines Spektrums, ist damit frei von Wechselwirkungen, jedoch sehr rauschempfindlich. Bei der Heizratenvariation wird jeweils die Maximumstemperatur zur Rechnung benutzt. Andere Spektren können, allerdings nicht sehr stark wechselwirken. Auf Grund der hohen Signalintensität besitzt diese Methode ein besonders gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Das Abweichen der Energien zwischen dem Bauerschen und dem Kingschen Verfahren bei mittleren Bedeckungsgraden der ersten Lage sind als Artefakt einzustufen. Sie resultieren wohl aus einer notwendigen Glättung der Daten innerhalb der Methode nach Bauer.

2. Auswertung der Augerelektronenspektren

Im folgendem sollen als Unterstützung und Ergänzung der Thermodesorptionsdaten Augerelektronenspektren ausgewertet werden. Dabei wurden sowohl für das Substrat als auch für das Adsorbat je zwei Augerübergänge untersucht.

2.1 Die Übergänge Re (176 eV) und Kupfer (920 eV)

Wie in II.5 beschrieben, wurden die Peak-zu-Peak-Abstände bestimmter Zustände der differenzierten Augerelektronenspektren ausgemessen. Diese sind als Funktion des Bedeckungsgrades für das Substrat (Rhenium) und das Adsorbat (Kupfer) gemeinsam aufgetragen worden (s. Abb.46).

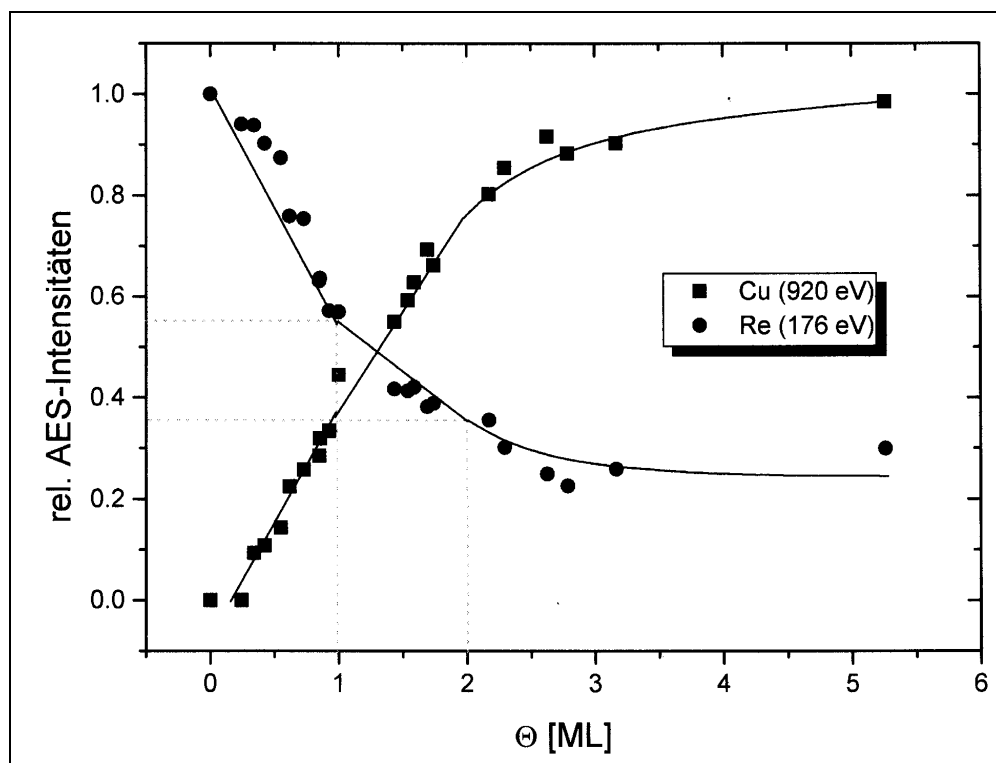


Abbildung 46 Relative Augerintensitäten des Systems Cu/Re(0001)

Erwartungsgemäß zeigt die Kurve für das Rhenium einen abfallenden und die für das Kupfer einen ansteigenden Verlauf. Bei einer Bedeckung von $\Theta=1$ ML ist besonders in der Rhenium-Kurve ein Steigungsbruch zu erkennen. Daß in der Kupferkurve kein Steigungsbruch bei $\Theta=1$ ML auftritt, könnte an der geringen Intensität und dem damit verbundenem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis liegen. Dieser Effekt wurde auch von He et al [HEG90] beobachtet. Auch bei $\Theta=2$ ML ist ein, wenn auch nicht so stark ausgeprägter, weiterer Steigungsbruch zu erkennen. Ein aussagekräftigeres Bild liefern besonders die Darstellungen der Intensitätsverhältnisse als Funktionen der Bedeckung, aber auch die der Augerintensität des Adsorbates als Funktion der Augerintensität des Substrates (Abb.47, Abb.48).

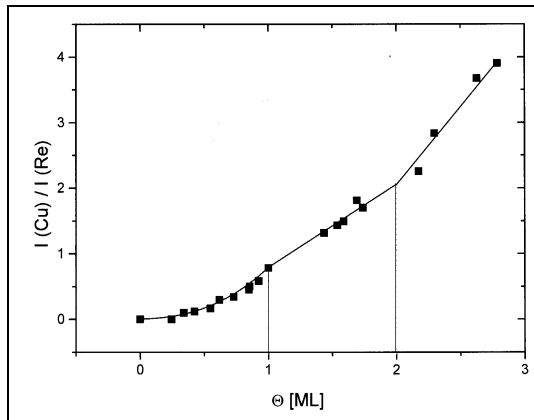


Abbildung 47 AES-Intensitätsverhältnis für das System Cu/Re(0001)

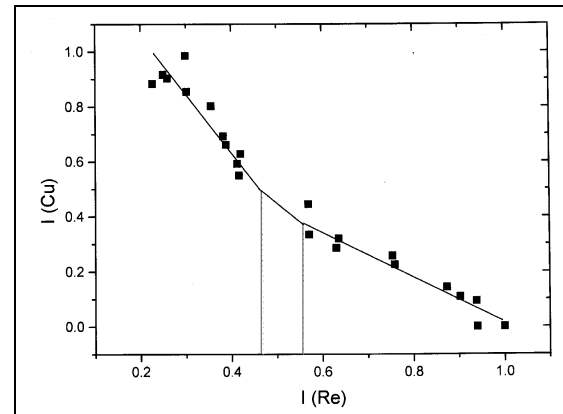


Abbildung 48 Relative AES-Intensitäten für das System Cu/Re(0001)

In der Darstellung der Intensitätsverhältnisse sind im Bereich von einer bis drei Lagen zwei Abschnitte mit annähernd linearem Verlauf zu erkennen. Bei $\Theta = 2$ ML liegt ein starker Steigungswechsel vor. Im Monolagenbereich ist die Kurve nicht linear, He et al beschreiben diesen Anstieg als exponentiell und erklären ihn durch den vorliegenden Phasenübergang [HEG90].

2.2 Die Übergänge Re (33eV) und Kupfer (60eV)

Um Effekte auszuschließen, die von der energetischen Lage der Augerübergänge abhängig sind, wurden ein weiterer Adsorbat- und ein Substrat-Übergang untersucht (s. Abb.49).

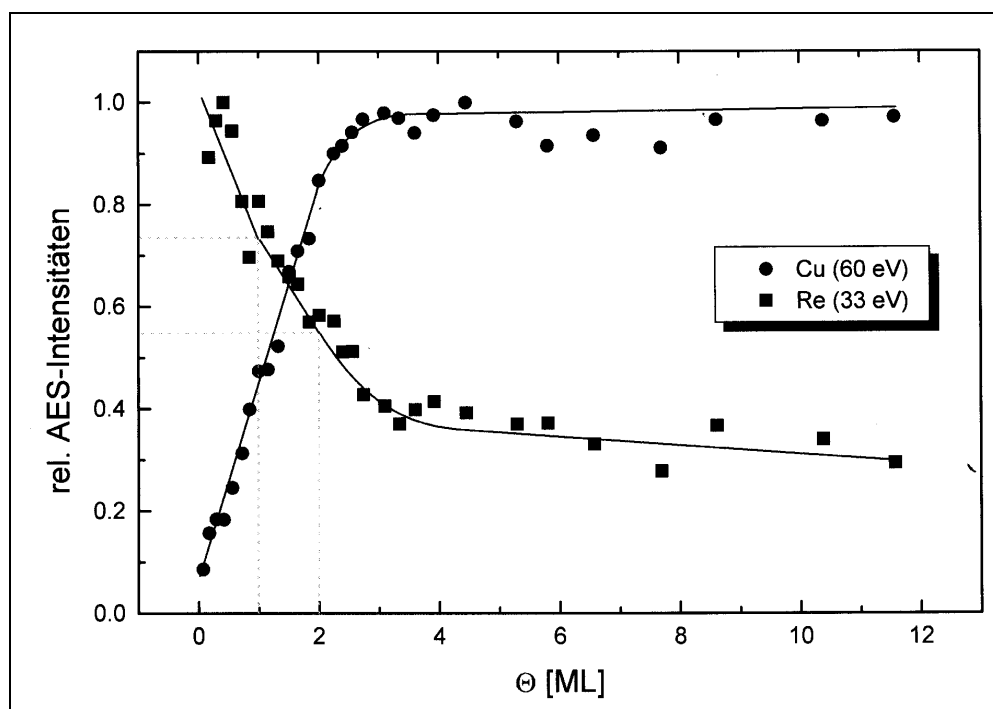


Abbildung 49 Relative Augerintensitäten des Systems Cu/Re(0001)

Auch hier ist der gleiche Verlauf wie in Abb.46 zu erkennen. Die Intensität des Kupfersignals bleibt ab etwa $\Theta=4\text{ML}$ gleich, was eine konstante Wachstums-morphologie kennzeichnet. Die Intensität des Rheniumsignals nimmt konstant ab, hat aber bei einer Bedeckung von $\Theta=12\text{ML}$ immer noch einen Anteil von 20% der Intensität der reinen Rheniumoberfläche. Durch eine relativ offene Struktur (z.B. von Kupferkristalliten) können die Augerelektronen aus dem Rhenium offenbar selbst bei so hohen Bedeckungen noch zum Analysator gelangen, ohne vollständig durch Wechselwirkungen mit den Kupferatomen abgefangen zu werden.

2.3 Die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen

Aus Abb.46 wurde die relative Substratintensität (der Durchdringungskoeffizient) $\alpha=0,55$ entnommen. Nach Gleichung (58) ist daraus die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen berechnet worden. Es ergibt sich ein Wert von 1.25 Atomlagen. Legt man den Gitterabstand a_2 (Tab.2) zugrunde, ergibt sich eine Länge von $5,5\text{\AA}$.

Dieser Wert ist ein Maß für die Oberflächenempfindlichkeit der angewendeten Analysenmethode. Gleichzeitig kann er als Bestätigung des unter 1.3.2 beschriebenen Wachstumsmoduses gelten. Den Augerelektronen ist es nicht möglich, sich durch eine große Anzahl von geschlossenen Atomlagen zu bewegen. In Abb.49 ist aber ein Signal noch bei einer Bedeckung von fünf Monolagen zu erkennen. Ein vollständiges Lagenwachstum (FM-Modus) kann somit als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Aus allen drei Darstellungen können (auch in Übereinstimmung mit den Thermodesorptionsdaten) folgende Informationen gewonnen werden:

1. Es liegt ein Wachstumsmodus ähnlich dem nach Stranski-Krastanov (vgl. I.2.2) vor.
2. Es werden zunächst zwei Monolagen ausgebildet, danach tritt Wachstum von Kristalliten ein.
3. Das Submonolagegebiet ist durch zusätzliche Effekte beim Lagenaufbau gekennzeichnet (speziell durch einen Phasenübergang).
4. Die Intensitätskurve des Substrates ist auf Grund der höheren Intensität (besonders im Gebiet kleiner bis mittlerer Bedeckungen), aussagekräftiger als die des Adsorbates.

3. Weiterführende Untersuchungen

In diesem Abschnitt sollen einige weiterführende (allerdings kurze) Überlegungen zur Entropie der Desorption angestellt werden. Danach wird ausführlicher auf das sich ergebende Phasengleich-gewichtsverhalten des Systems Cu/Re(0001) eingegangen sowie eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe Aussagen zu Phasenparametern wie der kritischen Temperatur T_c gewonnen werden. Weiterhin wird die interne Wechselwirkungsenergie der Adsorbatteilchen E_{WW} bestimmt.

3.1 Schlußfolgerungen für die Desorptionsentropie

ΔS_{des} kann als negative Adsorptionsentropie angesehen werden. Sie ist die Differenz der Entropie der (3D-) Gasphase und der Gesamtentropie des Systems Substrat/Adsorbat. Da die Entropie der (als ideal angesehenen) Gasphase stets die größere ist, ist ΔS_{des} immer positiv. Eine hohe Desorptionsentropie kennzeichnet also eine kleine Entropie des Adsorptionssystems und damit einen hohen Ordnungszustand auf der Oberfläche.

Nach Gleichung (14) ist die Desorptionsentropie mit dem Frequenzfaktor exponentiell verknüpft. (ν ist der sich aus den Rechnungen ergebende Frequenzfaktor, der noch die Heizrate beinhaltet.)

$$\Delta S_{des} = R \cdot \ln \left(\frac{h \tilde{\nu} \beta}{k_B T} \right) \quad (59)$$

Der Verlauf der Desorptionsentropiekurve bei einer vorgegebenen Temperatur ist also bis auf einen Faktor derselbe wie der von $\lg \nu$. Im Bereich bis etwa 0,2 ML steigt ΔS_{des} bis auf einen konstanten Wert von etwa 10,5 J/(molK) an. Im ersten Bereich sind die Teilchen noch sehr beweglich, d.h. sehr ungeordnet. Der Entropiegewinn beim Übergang ins 3D-Gas ist nicht sehr groß. Im Bereich der Koexistenz 2D-Gas/Kondensat muß der Übergang vom Kondensat ins 2D-Gas berücksichtigt werden. Dabei bleibt die Desorptionsentropie konstant auf einem mittleren Wert. (Kurz vor dem Abschluß der ersten Lage wird sie sehr groß, da der Ordnungszustand der jetzt vollständig kondensierten und lokalisierten Phase maximal ist.) Die einzelnen Werte der Desorptionsentropie bei Raumtemperatur (hier ist zur Umrechnung ein konstanter Verlauf der Molwärme mit der Temperatur approximiert worden) und bei den Temperaturen zu Beginn und zum Ende der Desorption sind in Tab. 5 gegeben.

ΔS_{des} [J/molK]		T [K]		
Θ [ML]	ν [1/s]	300	950	1150
0,50	1,00E+13	21	11,3	9,7
0,95	1,00E+22	193	183,6	182,0
1,00	1,00E+13	21	11,3	9,7
1,75	1,00E+16	78	68,7	67,1
ΔH_{sub} [J/molK]	1,40E+21	177	167,2	165,7

Tabelle 5 Desorptionsentropie, Sublimationsenthalpie nach [WEA71]

3.2 Mikroskopische Betrachtungen

3.2.1 Das Modell des zweidimensionalen Gases

Eventuell etwas vorgreifend auf die Erkenntnisse der folgenden Ausführungen soll, bezugnehmend auf Kapitel I.2.1.3 (Das Modell des zweidimensionalen Gases), zunächst das verwendete Modell genau beschrieben werden. Das betrachtete System besteht aus einer Substratoberfläche (Re(0001)), die eine genau definierte Anzahl von Adsorptionsplätzen N besitzt. Auf dieser Oberfläche befinden sich, je nach Verlauf der Adsorption eine bestimmte Anzahl von Adsorbatteilchen (Cu-Atome).

Diese gehen Wechselwirkungen mit dem Substrat ein (gekennzeichnet durch die Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads}), aber sie können auch mit ihren nächsten Nachbarn, in Abhängigkeit ihrer Oberflächenkonzentration Interaktionen ausbilden (bestimmt durch die interne Wechselwirkungsenergie E_{WW}).

Es wird davon ausgegangen, daß sich die Teilchen nur in einer Monolage befinden und eine zweite Lage nicht ausgebildet wird. Damit kann man die Gesamtoberflächenkonzentration durch die Bedeckung dieser Lage Θ_{ML} ausdrücken. Diese Größe kann maximal eins sein, d.h. jeder Adsorptionsplatz ist durch genau ein Teilchen besetzt.

Betrachtet wird (durch Thermodesorptionsspektroskopie) der Vorgang der durch thermische Energie $k_{\text{B}}T$ induzierten Desorption in einem Temperaturbereich vom Einsetzen bis zum Abklingen des Vorganges (etwa 950 K bis 1200 K). Zu Beginn der Desorption ist die Bedeckung gleich der Anfangsbedeckung $\Theta_{\text{ML}} = \Theta_0$ und nimmt während des Prozesses ab, bis kein Teilchen mehr auf der Substratoberfläche vorhanden ist. Die Energie, die aufgebracht werden muß, damit ein (Mol) Teilchen desorbiert, ist die Desorptionsenergie ΔE_{des} .

Auf der Oberfläche bilden sich, je nach Bedeckung ein oder zwei Phasen aus. Bei geringen Bedeckungen befinden sich alle Teilchen in der Phase des 2D-Gases und können sich frei (vom Potential in x- und y- Richtung) auf der Oberfläche bewegen. Für $\Theta_{\text{ML}} \rightarrow 0$ besitzen die Adsorbatteilchen ideale Gaseigenschaften, die durch zunehmende Bedeckung und damit verbundene vermehrte interne Wechselwirkungen abklingen. Ab einer bestimmten Bedeckung $\Theta_{\text{g,u}}$ (bei der niedrigsten Desorptionstemperatur, 950 K) werden die Wechselwirkungen wegen des zu geringen Platzangebotes so stark, daß eine zweite Phase gebildet wird, die aus kondensierten Teilchen besteht. Diese bilden Inseln auf der Oberfläche aus, zwischen denen sich weiterhin 2D-Gasteilchen bewegen können. In dieser Koexistenzregion, die zu hohen Temperaturen begrenzt ist (bei der kritischen Temperatur T_{c}), stehen die beiden Phasen im Gleichgewicht.

In dieser Region ist die Konzentration der Teilchen in beiden Phasen konstant. Die 2D-Gaskonzentration entspricht derjenigen bei $\Theta_{\text{g,u}}$ und die der kondensierten Phase ist stets eins. Die gebildeten Inseln sind also in sich kompakt, was nichts über ihre äußere Form aussagt. Die Bedeckung mit kondensierten Teilchen Θ_{c} kann sich jedoch durch die Veränderung von Anzahl und Größe der Inseln ändern. Äquivalent (nach $\Theta_{\text{ML}} = \Theta_{\text{c}} + \Theta_2$) kann sich bei konstanter Konzentration mit 2D-Gasteilchen auch die Bedeckung durch diese Teilchen Θ_2 ändern.

Die Desorption erfolgt stets aus der 2D-Gasphase, die jedoch durch das o.a. vorgelagerte Gleichgewicht sofort nachgebildet wird, so daß ihre Konzentration konstant bleibt, solange die kondensierte Phase vorhanden ist.

Bei $\Theta_{ML} \rightarrow 1$ ist nur noch die kondensierte Phase vorhanden, da *jeder* Adsorptionsplatz von einem Teilchen besetzt ist.

Wie unter 1.3.1 ausgeführt ist die Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke der Thermodesorptionsspektren ein Zeichen für eine Desorption nullter Ordnung. Die Temperatur T_g , bei der die Flanken der einzelnen Spektren Abweichungen von der gemeinsamen Anstiegsflanke zeigen, kennzeichnet den Übergang von der Koexistenzregion 2D-Gas/Kondensat zu der reinen 2D-Gasphase [NAG86], (vgl. I.3.1.10). Die Desorptionsrate steigt ab dieser Temperatur nicht mehr so stark an wie davor (s. z.B. Abb.37). Dieser Effekt wird durch die Konzentrationsabnahme der Teilchen im 2D-Gas ausgelöst.

Die Spektren der kleinsten Anfangsbedeckungen ($\Theta_0 < 0.1 \text{ ML}$) besitzen, wie schon oben ausgeführt, keine gemeinsame Flanke. Das bedeutet, daß bis zu dieser Bedeckung nicht von einer Bedeckungsgradunabhängigkeit der Desorptionsrate ausgegangen werden kann.

3.2.2 Das Phasendiagramm

Es soll hier eine einfache Möglichkeit vorgestellt werden, um aus den Daten einer Serie von Thermodesorptionsspektren in einem $T(\Theta)$ -Diagramm die Phasengrenze 2D-Gas/2D-Gas-Kondensat bis etwa zur kritischen Bedeckung Θ_c zu erhalten. Am Beispiel des β_3 -Zustandes (1.Monolage) ist dies durchgeführt worden (s. Abb.50).

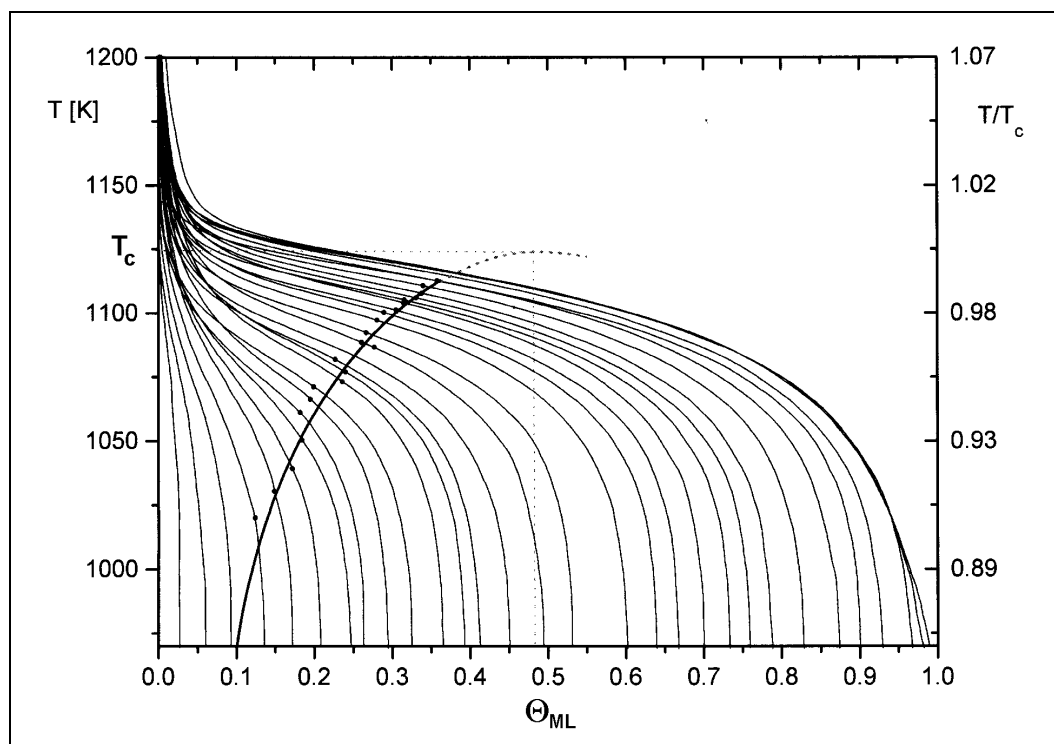


Abbildung 50 Phasendiagramm für das System Cu/Re(0001)

Jedem Spektrum innerhalb der Serie wird dazu als erstes das Wertepaar $(\Theta_0; T_g)$ entnommen. Als zweites werden die Spektren von der Hochtemperaturseite her integriert, um den Verlauf der Bedeckungsgrade mit der Temperatur $\Theta_{ML}=f(T)$ zu erhalten. Die Serie der integrierten Thermodesorptionsspektren wird dann invers, also in der Form $T=f(\Theta_{ML})$ dargestellt.

Auf den so entstandenen Desorptionslinien (die die Abhängigkeit der Desorptionstemperatur vom Bedeckungsgrad für die Desorption ausgehend von einer bestimmten Anfangsbedeckung Θ_0 darstellen) wird jeweils das Wertepaar $(\Theta_0; T_g)$ eingetragen. Durch die so erhaltenen Punkte kann das Wertepaar zum Wertetripel $(\Theta_0; T_g; \Theta_g)$ erweitert werden, indem man die zu T_g gehörige Phasengrenzbedeckung dem Diagramm entnimmt. Außerdem können die Punkte zu einer Linie verbunden werden, die die Phasengrenze 2D-Gas/Koexistenzregion markiert.

Die Phasengrenzlinie kann so natürlich nur bis zu dem Punkt erhalten werden, an dem die Desorptionslinien die Phasengrenze durchschneiden. Um die kritische Temperatur T_c und die kritische Bedeckung Θ_c zu erhalten, wird berücksichtigt, daß im Bereich der Auffüllung der Monolage die Phasengrenze die Θ_{ML} -Achse wieder schneidet. Bei $\Theta_{ML}=1$ kann keine Koexistenzregion mehr vorhanden sein, da alle Teilchen kondensiert vorliegen (s.o.). Extrapoliert man den Kurvenverlauf unter Berücksichtigung dieses Umstandes weiter, erhält man das Maximum der Kurve, dessen Koordinaten die kritischen Werte sind.

Aus Abb.50 wurden folgende Werte entnommen: $T_c=1120\text{K}$, $\Theta_c=0,48\text{ML}$. Als Literaturwerte wurden für das System Cu/W(110) $T_c=1150\text{K}$ und $\Theta_c=0,215\text{ML}$ [BAU85] sowie für das System Cu/Mo(110) $T_c=1148\text{K}$ [BAU87] gefunden. Diese Punkte liegen weit außerhalb der Koexistenzregion aus Abb.50. In den von Bauer betrachteten Systemen ist diese Koexistenzregion also größer. Das ist auch verständlich, da dort, wie schon unter 1.4.6.a ausgeführt, die Wechselwirkungen stärker sind und sich in einem größeren Bereich des Phasendiagramms eine Region ausbilden kann, die z.T. aus kondensierten Teilchen besteht.

3.2.3 Weitere Parameter

Nach [NAG84] und [BAU87] ist es (unter Anwendung der Molekularfeldnäherung) möglich, aus der kritischen Temperatur die Wechselwirkungsenergie E_{ww} der Adsorbatteilchen untereinander zu bestimmen.

$$E_{ww} = \frac{2}{3} R \cdot T_c \quad (60)$$

Der so errechnete Wert beträgt $E_{ww}=6,2\text{kJ/mol}$. Das sind 2% der Desorptionsenergie. (Nach Gleichung (29) ergibt sich bei Nichtberücksichtigung dieses Wertes bei der Desorptionsenergieauswertung ein Fehler von 6%.) Folgende Literaturwerte wurden für ähnliche Systeme gefunden: Cu/W(110) $E_{ww}=7,9\text{kJ/mol}$ [BAU85] und Cu/Mo(110) $E_{ww}=7,6\text{kJ/mol}$ [BAU87].

Als ein weiterer Parameter wurde die untere Grenzbedeckung ($T=950\text{K}$) $\Theta_{g,u} \approx 0,1$ bestimmt. Das ist die Bedeckung, bei der die Desorptionslinien ausschließlich im 2D-Gasphasengebiet liegen, bzw. die Anfangsbedeckung, bis zu der die Thermo-desorptionsspektren überhaupt nicht in der gemeinsamen Anstiegsflanke der Spektren zu höheren Anfangsbedeckungen laufen.

Diese Bedeckung ist aus Abb.50 nur mit geringer Genauigkeit zu entnehmen. Eine Erhöhung der Genauigkeit zur Bestimmung der Grenzbedeckung wird durch die Verwendung der Darstellung der Desorptionsrate vs. Bedeckungsgrad (vgl. 1.2) erreicht. Hier können mit dem Wertepaar (Θ_0 ; Θ_g) wiederum Punkte bestimmt werden, die zu einer Linie verbunden werden.

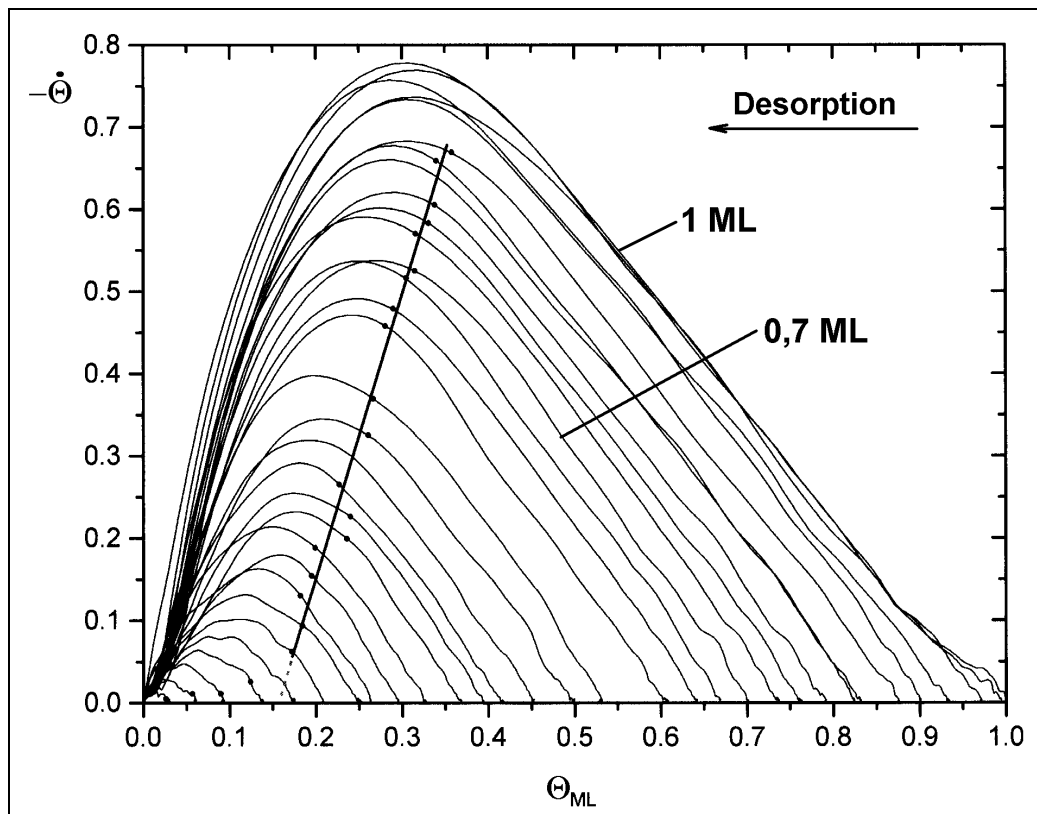


Abbildung 51 Bestimmung der unteren Phasengrenzbedeckung

Diese Linie zeigt in einem weiten Bereich, nämlich zwischen 0,17 und 0,35 einen konstanten Anstieg. Der physikalische Hintergrund kann unter Zuhilfenahme der Polanyi-Wigner-Gleichung erläutert werden.

$$-\dot{\Theta} = \nu_n \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (10)$$

Der konstante Anstieg der Linie in Abb.51 kennzeichnet die Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzbedeckung Θ_g und damit auch das Phasengleichgewicht zwischen reiner 2D-Gasphase und der Koexistenzregion. Der eigentlich exponentielle Anstieg der Phasengrenzbedeckung mit der Temperatur ist durch die besondere Auftragung

Desorptionsrate vs. Bedeckungsgrad in Abb.51 zu einer linearen Funktion gestreckt worden (wie man aus (10) entnehmen kann ($-\dot{\Theta} = f(\exp T^{-1})$)).

Extrapoliert man den konstanten Verlauf der Kurve auf die Θ -Achse, erhält man mit großer Genauigkeit den Wert von $\Theta_{g,u}$. Für das hier betrachtete System ist $\Theta_{g,u}=0,16$. (Dieser Wert wurde auch schon aus Abb.31a erhalten.)

Um Abb. 51 genau verstehen zu können, muß man bedenken, daß in der Darstellung von rechts nach links der Verlauf der Desorption beschrieben wird. Dem Diagramm kann die Desorptionsrate zum momentanen Bedeckungsgrad für eine Desorption, ausgehend von einer bestimmten Anfangsbedeckung entnommen werden.

Die Abschnitte der Desorptionslinien, die im Bereich der Koexistenzregion 2D-Gas/Kondensat, also im rechten Teil der Darstellung laufen, zeigen ebenfalls einen konstanten Anstieg. Geht man von Gleichung (10) aus, sollte die Desorptionsrate für eine Desorption nullter Ordnung (wie für die Koexistenzregion konstatiert) durch $n=0$ konstant sein. Das dies nicht der Fall ist rührt daher, daß sich die Desorptionsordnung auf die Konzentration der desorbierenden Komponente bezieht, die Abszisse der Darstellung jedoch die Gesamtbedeckung ist.

Wir haben die Vorstellung, daß die Teilchen nur aus der (stets und instantan nachgebildeten) 2D-Gas-Komponente der Koexistenzregion heraus desorbieren. Die Desorptionsordnung ist dann allein abhängig von der Konzentration dieser 2D-Gasteilchen und bleibt solange konstant null, wie Teilchen aus der kondensierten Komponente mit einer hohen Geschwindigkeit in 2D-Gasteilchen überführt werden, also das Phasengleichgewicht eingestellt bleibt. Betrachtet man jedoch die Gesamtbedeckung, so ist natürlich die Desorptionsordnung keineswegs konstant, sondern ändert sich abhängig davon, ob das Gleichgewicht erhalten bleibt oder nicht.

3.2.4 Kinetik der Desorption

Wir können die Kinetik der Vorgänge auf der Substratoberfläche über ein Schema approximieren, das die Desorption als eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht beschreibt.

Als Reaktionsgleichung für diese Reaktion gilt:



v_{c2} ist der Frequenzfaktor für den Übergang von kondensierten Teilchen zu 2D-Gasteilchen, v_2 ist der Frequenzfaktor für die Desorption aus der 2D-Gasphase, **C**=Teilchen der kondensierten Phase, **2** =Teilchen der 2D-Gasphase und **3D**=Teilchen der 3D-Gasphase.

Um die Vorgänge bei der Desorption besser verstehen zu können, betrachten wir zunächst den Fall a) der isothermen Adsorption und danach den Fall b) der Desorption ausgehend von bestimmten Anfangsbedeckungen.

In Abb.52 sind die beiden Prozesse dargestellt, nämlich die isotherme Adsorption von links nach rechts und die Desorption von rechts nach links. Als Abszisse ist die Gesamtbedeckung gewählt. Auf der linken Achse ist die (auf die Maximalbedeckung bei Adsorptionstemperatur) normierte Bedeckung mit 2D-Gasteilchen abgetragen, die rechte Achse gibt die Summe der Bedeckung mit 2D-Gasteilchen und kondensierten Teilchen an.

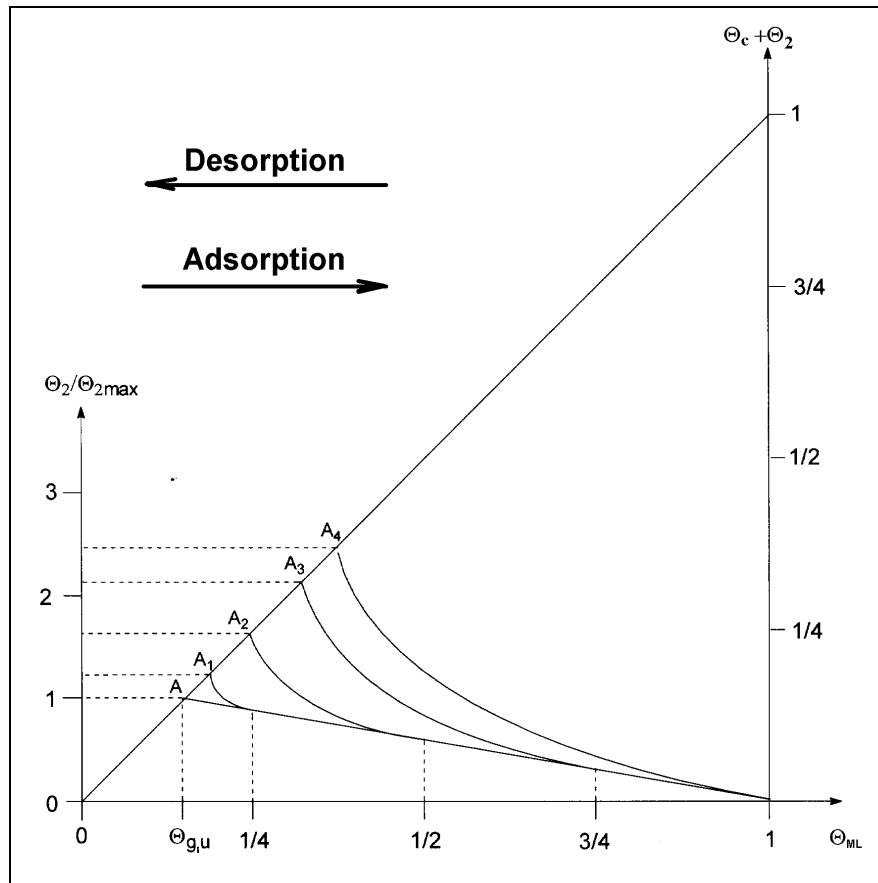


Abbildung 52 Konzentration der Komponenten des 2D-Gasmodells

a) Isotherme Adsorption:

Anhand von Abb.51 haben wir gesehen, daß bei der Adsorption im Bereich bis $\Theta_{g,u}(=0,16)$ alle Teilchen als 2D-Gasteilchen vorliegen. Ehe $\Theta_{g,u}$ erreicht ist, nimmt die Dichte der Teilchen stetig zu. Der Ausdruck für den Frequenzfaktor der Desorption aus der 2D-Gasphase (Gleichung (22)) kann also so nur für den Fall $\Theta \rightarrow 0$ gelten. Bei $\Theta_{g,u}$ wird $v_2 = v_c$, so daß der Ausdruck für den Frequenzfaktor der Desorption aus der kondensierten Phase v_c (Gleichung (24)) für die Desorption aus der dichtesten 2D-Gasphase (bzw. für die Desorption aus der 2D-Gaskomponente der Koexistenzphase) ebenso gilt.

Wird $\Theta_{g,u}$ überschritten (A), führt eine weiter steigende Bedeckung zur Ausbildung und Erhöhung des Anteils der kondensierten Phase; wir erhalten die Koexistenz-region 2D-Gas/Kondensat. Durch den steigenden Anteil der kondensierten 2D-Phase wird der dem 2D-Gas zur Verfügung stehende Raum kleiner, deshalb verringert sich auch bei konstanter Gasdichte der Flächenanteil dieser Spezies. Im Extremfall, bei $\Theta_{ML}=1$ sind

gar keine 2D-Gasteilchen mehr vorhanden, da für jedes Teilchen genau ein Adsorptionsplatz zur Verfügung steht.

Wir sehen also, daß die Kurve, die den 2D-Gasanteil beschreibt, zunächst linear bis zum Punkt A ansteigt, dann aber ebenso linear wieder abnimmt.

b) Desorption (zu bestimmten Θ_0):

In Abb.52 sind die Desorptionslinien für die Desorption von fünf verschiedenen Anfangsbedeckungen eingetragen ($\Theta_0=1\text{ML}$; $0,75\text{ML}$; $0,5\text{ML}$; $0,25\text{ML}$; $0,16\text{ML}$). Diese durchlaufen die Punkte A_4 bis A.

Wir beginnen mit einer bestimmten Anfangsbedeckung (z.B. $\Theta_0=1\text{ML}$) und betrachten die 2D-Gasbedeckungsänderung als Funktion der (wegen der linearen Temperaturerhöhung) abnehmenden Gesamtbedeckung.

Die Desorption besteht, außer für den Fall $\Theta_{\text{ML}}=1$, einzig aus dem Übergang von 2D-Gasteilchen in die 3D-Gasphase. Interessant ist, daß sich dabei die Bedeckung durch 2D-Gasteilchen zunächst (bis Θ_g) vergrößert. Die Desorption beinhaltet den umgekehrten Prozeß der isothermen Adsorption. D.h., durch die Desorption verringert sich die Konzentration der 2D-Gaskomponente deshalb nur scheinbar, weil sofort Teilchen der kondensierten Komponente zu 2D-Gasteilchen nachreagieren. Der Raumbedarf der kondensierten Komponente wird dabei geringer, und so werden noch mehr 2D-Gasteilchen gebildet. Als zusätzlicher Effekt tritt die stärkere Beweglichkeit der Teilchen bei höherer Temperatur auf (die Temperatur wird ja gerade bei der Thermodesorption linear erhöht). Dadurch treten, nach dem in Abb.50 erkennbaren exponentiellen Zusammenhang zwischen Bedeckung und Temperatur, mehr kondensierte Teilchen in die 2D-Gaskomponente über. Bei den Punkten A_1 bis A_4 liegen, je nach Anfangsbedeckung (A_4 für $\Theta_0=1\text{ML}$), ausschließlich 2D-Gasteilchen vor.

Während des Prozesses erhöht sich zwar die Bedeckung mit 2D-Gasteilchen, die Dichte dieser Komponente und damit die die Reaktionsordnung bestimmende Konzentration bleibt jedoch konstant. Daraus erklärt sich der Wert $n=0$.

Nachdem die Desorption die Punkte A_n durchlaufen hat, verringert sich schließlich sowohl die Bedeckung durch die 2D-Gasteilchen als auch deren Konzentration, und die Desorptionordnung ist hier $n=1$.

Teil IV - Zusammenfassung der Ergebnisse

Wird eine hochreine (0001)-Oberfläche eines Rheniumeinkristalls unter Ultrahochvakuum-Bedingungen mit Kupfer bedampft, so wächst dieses nach einem Mechanismus, ähnlich dem nach Stranski-Krastanov, auf. Dabei bilden sich zunächst zwei geschlossene Monolagen. Aus dieser Fläche wachsen dann Kristallite heraus.

Der Durchdringungskoeffizient für austretende Augerelektronen ist $\alpha=0,55\pm 10\%$, die mittlere freie Weglänge ist $\lambda=1,25\pm 10\%$ Atomlagen.

Führt man dem System über eine lineare Heizrampe thermische Energie zu, können drei Zustände bei der Desorption unterschieden werden. Zwei Zustände liegen recht nahe beieinander, $T_{\max}(\beta_1)=1083\text{K}$ und $T_{\max}(\beta_2)=1103\text{K}$. Ein dritter Zustand tritt bei $T_{\max}(\beta_3)=1170\text{K}$ auf (alle Angaben beziehen sich auf eine Heizrate von $4,1\text{K/s}$ und auf Bedeckungen von drei, zwei bzw. einer Lage).

Es besteht ein starker Kompensationseffekt zwischen der Desorptionsenergie und der Desorptionsentropie. Deren Abhängigkeit von der Bedeckung ist deshalb beinahe identisch. Im Bereich unterhalb von $0,2\text{ML}$ steigen beide bis auf einen Wert an, der bis etwa 1ML konstant bleibt ($\Delta E_{\text{des}}=180\text{kJ/mol}$ bis 305kJ/mol , $\Delta S_{\text{des}}\leq 10\text{J/(molK)}$, bei Desorptionstemperaturen). Im Bereich der zweiten Lage liegen die Desorptionsenergiewerte konstant bei 310kJ/mol , die der Desorptionsentropie bei 68J/(molK) . Im weiteren Bereich ist $\Delta E_{\text{des}}=305\text{kJ/mol}$.

Innerhalb der ersten Monolage kommt es zur Ausbildung von zwei Phasen. Bis zu einer Bedeckung von $0,16$ Monolagen existiert eine Phase, bei der die Adsorbatteilchen zwar auf der Oberfläche gebunden sind, sich jedoch frei bewegen können (2D-Gasphase). Aus dieser Phase desorbieren Teilchen nach erster Ordnung.

Von dieser Bedeckung an geht ein Teil der Adsorbatteilchen in eine Phase über, in der die Teilchen in Form von Inseln auf der Oberfläche lokalisiert sind. Der Rest des Adsorbats kann sich weiterhin frei zwischen diesen Inseln bewegen. Diese Koexistenzregion ist bei hohen Temperaturen begrenzt. Die kritische Temperatur ist $T_c=1120\text{K}\pm 5\text{K}$, die dazugehörige kritische Bedeckung $\Theta_c=0,48\pm 0,05$. Eine Desorption aus dieser Region ist nullter Ordnung.

Die interne Wechselwirkungsenergie der Adsorbatteilchen beträgt $6,2\text{kJ/mol}\pm 3\%$.

Es wurden die gängigsten Methoden zur Bestimmung der Desorptionsenergie geprüft und miteinander verglichen. Sehr schnell und einfach ist das Verfahren nach Redhaed, das allerdings nur Näherungswerte liefert. Die Methoden nach Bauer bzw. King unterscheiden sich hinsichtlich der erhaltenen Werte kaum. Sie eignen sich besonders gut zur Untersuchung der ersten Lage. Für einen größeren Bedeckungsbereich bieten sich das Verfahren nach Habenschaden und Küppers und die Heizratenvariation an.

Anhang

Vergleich der Meß- und Literaturwerte

In Tab.6 sind alle Ergebnisse aufgeführt und den Literaturwerten für das gleiche System sowie für Systeme mit gleichem Substrat bzw. gleichem Adsorbat gegenübergestellt.

System	Cu/Re (0001)	Cu/Re (0001)	Cu/W (110)	Cu/Mo (110)	Pd/Re (0001)	Ag/Re (0001)
ρ_{2D} [10^{15} cm^{-2}]		$1,51 \times 10^{15}$ ^{a)}	$1,41 \times 10^{15}$ ^{c)}	$1,00 \times 10^{15}$ ^{c)}	$1,54 \times 10^{15}$ ^{h)}	
$T_{\max}(\beta_1)$ [K]	1083					915 ⁱ⁾
$T_{\max}(\beta_2)$ [K]	1103	1100 ^{b)}	1160 ^{c)}	1030 ^{g)}	1450 ^{h)}	
		1130 ^{a)}		1000 ^{f)}		930 ⁱ⁾
$T_{\max}(\beta_3)$ [K]	1170	1181 ^{a)}	1251 ^{c)}	1151 ^{f)}	1250 ^{h)}	990 ⁱ⁾
		1231 ^{b)}		1151 ^{g)}		
$\Delta E_{\text{des}}(\beta_1)$ [kJ/mol]	305					273 ⁱ⁾
$\Delta E_{\text{des}}(\beta_2)$ [kJ/mol]	310	310 ^{b)}	434 ^{e)}	309 ^{g)}	376 ^{h)}	273,3 ⁱ⁾
		310 ^{a)}				
$\Delta E_{\text{des}}(\beta_3)$ [kJ/mol]	180-	389 ^{a)}	347 ^{e)}	241-338 ^{g)}	414 ^{h)}	293 ⁱ⁾
	330	389 ^{b)}	366-405 ^{c)}			
$\nu(\beta_3)$ [1/s]	10^9 - 10^{13}		10^{14} - 10^{16} ^{c)}	10^{10} - 10^{14} ^{g)}		9×10^{13} ⁱ⁾

Tabelle 6 Übersicht über die Meßwerte ($\beta=4 \text{ K/s}$) und Literaturwerte (^{a)} [ROD91], ^{b)} [HEG90] ($\beta=10 \text{ K/s}$), ^{c)} [BAU74], ^{d)} [BAU85], ^{e)} [GOL86], ^{f)} [PAY96] ($\beta=2,4 \text{ K/s}$), ^{g)} [BAU87], ^{h)} [ROD92], ⁱ⁾ [SCH97] ($\beta=2,5 \text{ K/s}$))

Die wichtigsten Formeln

Thermodynamische Größen

Die Bedeckung

$$(31) \quad \Theta(t) = \int_t^{\infty} \dot{\Theta} \cdot dt$$

$$(48) \quad \Theta(T) = \int_T^{\infty} \beta \cdot \dot{\Theta} \cdot dT$$

Die Lebensdauer

$$(2) \text{ mit (1) } \tau = \frac{\Theta}{\dot{\Theta}_{total}} = \frac{\Theta}{\dot{\Theta}^+ - \dot{\Theta}}$$

$$(7) \quad \tau = \nu^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{des}}{k_B T}\right)$$

Die Heizrate

$$\beta = dT/dt$$

Die Desorptionsenergie

$$(12) \quad -\Delta E_{des} = \frac{\Delta H_{ads}}{(N_A)}$$

Die Desorptionsentropie

$$(13) \quad \Delta S_{des} = R \cdot \ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right)$$

$$(59) \quad \Delta S_{des} = R \cdot \ln\left(\frac{h \tilde{\nu} \beta}{k_B T}\right)$$

Die interne 2D-Wechselwirkungsenergie (MFA)

$$(60) \quad E_{WW} = \frac{2}{3} R \cdot T_c$$

Das chemische Potential für das Modell des 2D-Gases

$$(17) \quad \mu_a = -V + k_B T \cdot \left(\ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) - \ln Z \right)$$

$$(28) \quad \mu_{a,koex} = \frac{1}{2} c \cdot E_{WW} - k_B T \cdot \ln Z \quad \text{im Gleichgewichtsfall}$$

Zustandssummen (für die 2D-Gasteilchen)

$$(20) \quad Z_{xy} = \frac{1}{N\lambda_{th}^2}$$

(für die kondensierten Teilchen nach Bauer bzw. Kreuzer)

$$(25) \quad Z_z = \exp\left(\frac{-h\nu_z}{2k_B T}\right) \quad (19) \quad Z_z = \exp\left(\frac{h\nu_z}{2k_B T}\right) / \exp\left(\frac{h\nu_z}{2k_B T} - 1\right)$$

Die thermische Wellenlänge

$$(16) \quad \lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Desorptionsratengleichungen

Die Polanyi-Wigner-Gleichung

$$(10) \quad r_{des} = -\dot{\Theta} = \nu_n \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des}}{k_B T}\right) \quad (11) \quad \nu = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z}$$

für das Modell des 2D-Gases

$$(15) \quad -\dot{\Theta} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{1}{N\lambda_{th}^2} \cdot Z \cdot \exp\left(\frac{\mu_a}{k_B T}\right)$$

$$(21) \quad -\dot{\Theta}_2 = \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \nu_z \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B T}\right) \quad (22) \quad \nu_2 = \frac{\nu_z}{1-\Theta}$$

$$(23) \quad -\dot{\Theta}_c = \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{2\pi m}{Nk_B T} \cdot \nu_x \cdot \nu_y \cdot \nu_z \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B T}\right) \quad (24) \quad \nu_c = \frac{2\pi m}{Nk_B T} \cdot \frac{\nu_x \cdot \nu_y \cdot \nu_z}{1-\Theta}$$

$$(26) \quad -\dot{\Theta}_{Bau} = \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{1}{N\lambda_{th}^2} \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B T}\right) \quad (27) \quad \nu_{Bau} = \frac{k_B T}{Nh\lambda_{th}^2} \cdot \frac{1}{1-\Theta}$$

für die Koexistenzphase

$$(29) \quad -\dot{\Theta} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{1}{N\lambda_{th}^2} \cdot \exp\left(\frac{-V - \frac{1}{2} c E_{ww}}{k_B T}\right)$$

$$(53) \quad -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu}{\beta} \cdot \left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right)^n \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{des} - n \cdot \Theta \cdot E_{ww}}{k_B T}\right)$$

Auswertung der Thermodesorptionsspektren

Arrheniusgeraden/'Orderplots'

$$(47) \quad \ln \left| -\frac{d\Theta}{dT} \right| = \ln \frac{\nu_n}{\beta} + n \ln \Theta - \frac{\Delta E_{des}}{k_B T}$$

Auswertung nach Polanyi (nullter/erster Ordnung)

$$(36) \quad \ln |-\dot{\Theta}| = -\frac{\Delta E_{des}}{k_B T} + \ln \left(\frac{\nu_0}{\beta} \right) \quad (39) \quad \ln \left(\frac{\beta \cdot \Delta E_{des}}{\nu_1 k_B T_{max}^2} \right) = \frac{-\Delta E_{des}}{k_B T_{max}}$$

Auswertung nach Redhaed (erster Ordnung)

$$(44) \quad \frac{\Delta E_{des}}{R \cdot T_{max}} = \ln \left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} \right) - 3.64$$

Heizratenvariation (nullte, erste Ordnung)

$$(45), (46) \quad \ln \left(\frac{T_{max}^2}{\beta} \right) = f \left(\frac{1}{T_{max}} \right) = \frac{\Delta E_{des}}{k_B T_{max}} + \ln \left(\frac{\Delta E_{des}}{\nu \cdot k_B} \right)$$

Auswertung nach Bauer

$$(50) \quad \ln \tau(\Theta) = f \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta E_{des}}{k_B T} + \ln \frac{\beta}{\nu}$$

$$(51) \quad \ln(T^2 \tau) = f \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta E_{des}}{k_B T} + \ln \left(\frac{h}{k_B T} \cdot \lambda_{th}^2 \cdot N(1 - \Theta) \right)$$

Auswertung der Augerelektronenspektren

Der Durchdringungskoeffizient

$$(57) \quad \alpha_s^A = \frac{I_{s1}}{I_{s0}}$$

Die mittlere freie Wegstrecke der Elektronen

$$(58) \quad \lambda = -\frac{3}{4 \ln \alpha}$$

Literaturverzeichnis

- ADA74 Adams, D. L., „Consequences of Adsorbate-Adsorbate Interactions for Thermal Desorption and LEED Measurements“, *Surf. Sci.*, **42** (1974) 12.
- ARG89 Argile, C., Rhead, G. E., „Adsorbed Layer and Thin Film Growth Modes Monitored by Auger Electron Spectroscopy“, *Surf. Sci.*, **10** (1989) 277.
- ATK87 Atkins, P. W., „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim (1987), S. 205 f..
- BAU74 Bauer, E., Poppa, H., Todd, G., Bonczek, F., „Adsorption and Condensation of Cu on W Single-Crystal Surfaces“, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 5164.
- BAU75 Bauer, E., Todd, G., „Thermal Desorption of Metals from Tungsten Single Crystal Surfaces“, *Surf. Sci.* **53** (1975) 87.
- BAU82 Bauer, E., „Epitaxy of Metals on Metals“, *Appl. Surf. Sci.*, **11/12** (1982) 479.
- BAU85 Kolaczkiwicz, J., Bauer, E., „The Law of Corresponding States for Chemisorbed Layers with Attractive Lateral Interactions“, *Surf. Sci.*, **151** (1985) 333.
- BAU87 Paunov, M., Bauer, E., „An Adsorption-Desorption Study of Cu on Mo(110)“, *Appl. Phys.*, **A44** (1987) 201.
- BEH91 Pötschke, G., Behm, R., „Interface Structure and Misfit Dislocations in Thin Cu Films on Ru(0001)“, *Phys. Rev.*, **B44** (1991) 1442.
- BIB79 Biberian, J. P., Somorjai, G. A., „On the Determination of Monolayer Coverage by Auger Electron Spectroscopy“, *Surf. Sci.*, **2** (1979) 352.
- BIS89 Bishop, H. E., „Auger Electron Spectroscopy“ in „Methods of Surface Analyses“, ed. by Walls, M., Cambridge University Press, Cambridge (1989), S. 87 ff.
- BUR55 Burhop, E. H. S., „Le Redement de Fluorescence“, *J. Phys. Radium*, **16** (1955) 625.
- CHA71 Chang, C. C., „Auger Electron Spectroscopy“, *Surf. Sci.*, **25** (1971) 53.
- CHR91 Christmann, K., „Introduction to Surface Physical Chemistry“, Springer, New York (1991), S. 21 ff., S. 48 ff, S. 152 ff..
- ERT74 Ertl, G., Küppers, J., „Low Energy Electrons and Surface Chemistry“, Verlag Chemie, Weinheim (1974) S. 13 ff..
- EYR41 Glasstone, S., Laidler, K. J., Eyring, H., „The Theorie of Rate Process“, Mc Graw-Hill, New York (1941).
- FRA49 Frank, F. C., van der Merwe, J. H., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A198** (1949) 205.
- GOL81 Golze, M., Grunze, M., „The Effect of Attractive Lateral Interactions on Flash-Desorption Spectra“, *Vacuum*, **31** (1981) 697.
- GOL86 Gollisch, H., „Adsorption of Cu, Ag and Au on W(110): A Theoretical Study Based on a Non-Additiv Effective Binding Potential“, *Surf. Sci.*, **175** (1986) 249.
- GOO90 He, J. W., Goodman, D. W., „Adsorption of Hydrogen, Carbon Monoxide, and Nitrogen on Rhenium (0001) and Copper Overlayers on Rhenium (0001)“, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 1502.
- GRA85 Grasserbauer, M., Dudek, H. J., Ebel, M., „Angewandte Oberflächenanalyse“ Springer-Verlag, Berlin (1985) S.99 ff..

- GÜN93 Günther, C., Günther, S., Kopatzki, E., Hwang, R. Q., Schröder, J., Vrijmoeth, J., Behm, R. J., „Microscopic Aspects of Thin Metal Film Epitaxial Growth on Metallic Substrates“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97** (1993) 522.
- HAB83 Habenschaden, E., Küppers, J., „Evaluation of Flash Desorption Spectra“, *Surf. Sci.*, **138** (1983) L147.
- HAH94 Hahn, E., Kampshoff, E., Wälchli, N., Kern, K., „Strain Driven fcc-bct Phase Transition of Pseudomorphic Cu Films on Pd(110)“, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 1803.
- HEG90 He, J. W., Goodman, D. W., „Copper Overlayers on Rhenium (0001)“, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 1496.
- HEN69 Hensen, M., „Constitution of Binary Alloys, Supplements“, Mc Graw-Hill, New York (1969).
- HIR86 Nagai, K., Hirashima, A., „Reply to „On One of the Ways of Application of the Lattice-Gas Model to Describe the Kinetics of Desorption“ by V. P. Zhdanov“, *Surf. Sci.*, **171** (1986) L464.
- HOL54 Holland-Nell, U., Sauerwald, F., „Über die Wechselwirkungen von Rhenium mit Silber und Kupfer“, *Z. Anorg. Chem.*, **276** (1954) 155.
- JON90 de Jong, A. M., Niemantsverdriet, J. W., „Thermal Desorption Analyses: Comparative Test of Ten Commonly Applied Procedures“, *Surf. Sci.* **233** (1991) 355.
- KIN75 King, D. A., „Thermal Desorption from Metal Surfaces“, *Surf. Sci.* **47** (1975) 384.
- KRE88 Kreuzer, H. J., Payne, S. H., „Desorption from a Two-Phase Adsorbate: Zero or Fractional Order“, *Surf. Sci.* **200** (1988) L433.
- KRE91 Kreuzer, H. J., Payne, S. H. in: „Dynamics of Gas-Surface Interactions“, Eds. Ashfold, M. N. R., Rettner, C. T., Royal Soc. of Chem., Cambridge (1991) S. 220 ff..
- NAG86 Nagai, K., „A Simple Rate Equation Useful for Adsorptions Systems: Analyses of Thermal Desorption Spectra“, *Surf. Sci.* **176** (1986) 193.
- NAG87 Nagai, K., Hirashima, A., „Zero-Order Desorption is Always Observed in Phase Equilibrium within Adsorbates?“, *Surf. Sci.*, **187** (1987) L616.
- NAG88 Nagai, K., „Reply to the Comment by A. Cassuto „On the Validity of the Desorption-Rate Version of the Langmuir Isotherm Proposed by K. Nagai“, *Surf. Sci.*, **203** (1988) L659.
- NAG91 Nagai, K., „Thermal Desorption Spectrum of the Hard Hexagon Model“, *Surf. Sci.*, **244** (1991) L147.
- NIC95 Nichols, R. J., Bunge, E., Meyer, H., Baumgärtel, H., „Classification of Growth Behaviour for Copper on Various Substrates with In-situ Scanning Probe Microscopy“, *Surf. Sci.*, **335** (1995) 110.
- PAL83 Palmberg, P. W., Riach, G. E., Weber, R. E., Mc Donald, N. C., „Handbook of AES“, Physical Electronics Ind. Inc., Edina (1983) S. 57, 141.
- PAR96 Parschau, M., „Über die Keimbildung und das Wachstum von dünnen Kobalt- und Silberfilmen auf einer Re(0001)-Oberfläche“, Inaugural Dissertation am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin, (1996) S.35.
- PAY88 Payne, S. H., Kreuzer, H. J., „Nonequilibrium Thermodynamics of a Two-Phase Adsorbate: Lattice Gas and van der Waals Models“, *Surf. Sci.*, **205** (1988) 153.

- PAY93 Payne, S. H., Wierzbicki, A., Kreuzer, H. J., „Kinetic Lattice Gas Model in One Dimension“, *Surf. Sci.*, **291** (1993) 242.
- PAY96 Payne, S. H., Kreuzer, H. J., Pavlovskaya, A., Bauer, E., „Multilayer Adsorption: Au and Cu on Mo(110)“, *Surf. Sci.*, **345** (1996) L1.
- PÖT91 Pötschke, G., Schröder, J., Günther, C., Hwang, R. Q., Behm, R. J., „A STM Investigation of the Nucleation and Growth of Thin Cu and Au Films on Ru(0001)“, *Surf. Sci.*, **251** (1991) 592.
- RED62 Redhead, P.A., „Thermal Desorption of Gases“, *Vacuum* **12** (1962) 203.
- REM61 Remy, H., „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Bd. 2, 11. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1961) S. 246 ff., 426 ff..
- ROD91 Rodriguez, J. A., Campbell, R. A., Goodman, D. W., „Adsorption of CO, H₂, O₂ and CO₂ on Clean and Cu-Covered Re(0001): An XPS Study“, *Surf. Sci.*, **244** (1991) 211.
- ROD92 Rodriguez, J. A., Campbell, R. A., Goodman, D. W., „Electron Donor-Electron Acceptor Interactions in Surface Metal-Metal Bonds: The Cu/Re(0001) and Pd/Re(0001) Systems“, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10** (4) (1992) 2540.
- SCH97 Schlatterbeck, D., bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- SHR92 Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H., „Anorganische Chemie“, VCH, Weinheim (1992) S. 629 ff., 697 ff..
- STR38 Stranski, J. N., Krastanov, L., *Ber. Akad. Wiss.*, **146** (1938) 797.
- TAM71 Tamm, P. W., Schmidt, L. D., „Binding States of Hydrogen on Tungsten“, *J. Chem. Phys.*, **54** Nr. 11 (1971) 4775.
- VOL26 Vollmer, M., Weber, A., Z., „Keimbildung in übersättigten Gebilden“, *Phys. Chem.* **119** (1926) 277.
- WEA72 Weast, R. C., „Handbook of Chemistry and Physics“, 52. Ed., Chemical Rubber Co., Cleveland (1952).
- NET01 [HTTP://WWW.CHEMLAB.PC.MARICOPA.EDU/PERIODIC.HTML](http://WWW.CHEMLAB.PC.MARICOPA.EDU/PERIODIC.HTML)
- NET02 [HTTP://WWW.THE-TECH.MIT.EDU/CHEMICOOL/ELEMENTS.HTML](http://WWW.THE-TECH.MIT.EDU/CHEMICOOL/ELEMENTS.HTML)