

Kombinierte TDS-, LEED-, XPS- und AES-Untersuchungen von Kupfer auf einer Re(0001)-Oberfläche

R. Wagner*, D. Schlatterbeck, K. Christmann

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany

Abstract

Dünne Kupferfilme wurden auf einer Re(0001)-Oberfläche mittels Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), Beugung langsamer Elektronen (LEED), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht. Im TD-Spektrum zeigen sich drei Zustände, von denen die zwei bei höherer Temperatur ($T_{\max}=1055\text{K}$, 1120K , $\beta=7.7\text{K/s}$) der Ausbildung von einzelnen Lagen zugeordnet werden. Das Maximum des Zustandes bei tieferer Temperatur ($T_{\max}(3\text{ML})=1035\text{K}$) verschiebt sich mit zunehmender Anfangsbedeckung und überlagert ab 20ML die beiden anderen Zustände. Diesem dritte Zustand wird ein Wachstum von Kristalliten zugeordnet, so daß für das Gesamtsystem von einem unvollständigen Lagenwachstum (Stranski-Krastanov (2 Lagen)) ausgegangen werden kann. Bei der Ausbildung der ersten Lage kommt es zu einer (wahrscheinlich uniaxialen) Relaxation der Adteilchen. Zum Aufbau der beiden Lagen werden Inseln gebildet, die bei 400°C eine eher fraktale Struktur (kinetisch gehemmte Form) und bei $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ eine eher kompakte Struktur (thermodynamisch stabile Form) haben. Auch die sehr offene Struktur der Kristallite, die auf der zweiten Lage aufwachsen, kann durch 'Tempern' komprimiert werden. Für den Hochtemperaturdesorptionszustand ergeben sich starke Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Aktivierungsenergie der Desorption mit dem Bedeckungsgrad, was auf einen durch attraktive Adteilchenwechselwirkungen bedingten Phasenübergang 2D-Gas / 2D-Inseln zurückgeführt werden kann. Im weiteren Verlauf ist etwa konstant bei dem Wert der Sublimationsenthalpie des Kupfers ($300 - 340\text{kJ/mol}$).

Keywords: Rhenium: Kupfer:: Metallschichten: Dünne Filme: Einkristallobereflächen: Wachstum: Thermodesorptionsspektroskopie: Beugung langsamer Elektronen: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: Augerelektronenspektroskopie:

1. Einführung

Betrachtet man die Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Oberflächenuntersuchungen der letzten Jahre, kann man feststellen, daß sich ein großer Teil dieser Arbeiten mit dünnen metallischen Filmen beschäftigt. Dies widerspiegelt das große Interesse an diesem Gebiet. Das dies so ist, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, welch ein großes wissenschaftliches und technologisches Potential diesen Systemen innewohnt. Es können die Eigenschaften von Materialien durch das Aufbringen auf ein Trägermaterial verändert und für einen Prozeß nicht aktive Substanzen durch eine feine Verteilung aktiviert werden. Heterogenkatalytische Aktivitäten zeigen sich z.B. bei Kohlenwasserstoffsynthesen und Dekompositionsreaktionen. Dünne Filme finden aber auch in der optischen und elektronischen Industrie Anwendung.

Die Eigenschaften von Materialien können durch die Präparation eines Filmes z.T. sehr stark verändert werden. Aber auch die Morphologie und die Wechselwirkungen hängen vom Trägermaterial und der Art der Oberfläche ab. Die Anordnung der Adsorbatatome kann an bestimmte Plätze gelenkt werden, z.B. durch extrinsische (Stufenkanten, Versetzungen) oder intrinsische Effekte (Oberflächen mit Reihen oder Löchern, aber auch nur unterschiedliche Adsorptionsplätze wie „on top“, „bridge“ usw.). Es resultiert ein heteroepitaktisches Wachstum einer pseudomorphen Schicht. Aber die Verteilung der Adatome kann auch, bei sehr schwacher Wechselwirkung mit dem Substrat und einer glatten Oberfläche, in Bezug auf die gegebene

Oberflächenmorphologie eher zufällig sein und den Parametern des Adsorbates gehorchen. In Abhängigkeit von den Oberflächenenergien der beteiligten Metalle und der Energie der Grenzfläche kann erreicht werden, daß die Oberfläche gut oder schlecht benetzt wird, woraus ein eher zwei- oder dreidimensionales Wachstum resultiert^[1].

In dieser Arbeit wurde das Wachstum einer Kupferschicht auf der (0001)-Oberfläche des Rheniums studiert. Diese hexagonale Oberfläche mit einer Oberflächentatombichte von $\rho_{2D}=1,52 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ eignete sich besonders gut für die Untersuchungen, da das Rhenium einen sehr hohen Schmelzpunkt von 3453K besitzt. Dies ist zum einen sehr günstig für die Gewährleistung einer hohen Reinheit der Oberfläche durch thermische Behandlungen und die ausgeführten Thermodesorptionsuntersuchungen. Andererseits konnte so das Verhalten des Adsorbates auch bei höheren Temperaturen untersucht werden. Außerdem ist die (0001)-Oberfläche des hcp-Gitters des Rheniums besonders glatt und weist eine sehr kleine atomare Korrugation entlang der dicht gepackten Reihen von etwa $0,1\text{\AA}$ ^[2] auf und bestand bei unseren Experimenten aus Terrassen $>10\text{nm}$ ^[3] Kupfer als Adsorbat bietet sich zum einen wegen seines relativ niedrigen Schmelzpunktes von 1358K und der damit verbundenen recht hohen Mobilität schon bei Raumtemperatur sowie der guten Handhabbarkeit an. ¹⁾ Es bildet ein fcc-Gitter aus. Die elektronischen Wechselwirkungen von Kupfer mit Rhenium sollten gering sein. Dies läßt sich durch einige allgemeine Betrachtungen grob abschätzen. Kupferatome besitzen ein halb besetztes 4s-Orbital. Im Rheniumkristall ist das 5d-Valenzband

ebenfalls halb gefüllt. 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 (Re 1,9; Cu 1,95). Goodman et al.^[4] fand in XPS-Untersuchungen fast gleiche Bindungsenergien der $2p_{3/2}$ -Elektronen des Kupfers auf der Re-Oberfläche und auf der Oberfläche von reinem Kupfer. Ausgeprägte Mischphasen aus Kupfer und Rhenium existieren nicht^[5]. Die maximale Löslichkeit von Rhenium in Kupfer ist 1 bis 2 ppm^[6]. Der Misfit zwischen der (0001)-hcp-Fläche des Rheniums und der (111)-fcc-Fläche des Kupfers beträgt bei Raumtemperatur 13% zugunsten des Rheniums und verringert sich auf Grund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten mit steigender Temperatur. (Der Gittermisfit beträgt 6.8%.) Die Differenz der Oberflächenenergien beträgt 1.78 J/m^2 ^[7], was nur noch durch die vergleichbaren Systeme Cu/W(110), Ag/Re(0001) und Au/Re(0001) übertroffen wird. Die Re-Oberfläche sollte also durch Kupferatome gut benetzbar sein und es sollte sich zumindest anfänglich ein Lagenwachstum einstellen.

Bei der Untersuchungen des Systems kann auf die Erfahrungen mit ähnlichen Systemen, die in der Literatur gut bekannt sind, zurückgegriffen werden. Beispielsweise liegen Arbeiten zum Cu als Adsorbat (Re(0001)^[4, 8-10], Ru(0001)^[11-14], W(110), (110), (011)^[1, 15-20], Mo(110), (011)^[20-25], Co(0001)^[26], Rh(100)^[27], Pd(100)^[28] und zum Re als Substrat (Ag^[2, 3], Co^[30], Al^[2], Pd^[4]) vor. Gerade auf dem Gebiet der energetischen Auswertung von TD-Spektren haben sich zahlreiche Autoren verdient gemacht, wie z.B. Redhaed^[31], King^[32], Bauer^[1], Habenschaden und Küppers^[33]. Aber auch die Form der Spektren wurden zu Aufklärung von Wechselwirkungen und Morphologien herangezogen^[24, 34, 35]. Zahlreiche Modelle wurden zur Beschreibung von thermodesorptionsspektroskopisch meßbaren Oberflächenphänomenen entwickelt, und oftmals wurden TD-Spektren simuliert.

Legt man diese Erfahrungen zugrunde, sollte es möglich sein, ein sehr genaues und detailliertes Bild des Systems mit den verwendeten Meßmethoden Thermodesorptionsspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen, Röntgenphoto- und Augerelektronenspektroskopie zu erhalten. Insbesondere interessieren uns dabei die Fragestellungen: Wie groß sind die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen und die energetischen Wechselwirkungen des Adsorbats zur Unterlage und innerhalb der Schicht? Entstehen zusammenhängende Aggregate und sind diese eher fraktal oder kompakt? Bildet sich auf der Oberfläche eine zusammenhängende Lage aus, die sich an welchen Parametern orientiert? Treten dabei Veränderungen mit der Temperatur auf? Wie ist der Wachstumsmodus der Kupferschicht? Wie ist die Kinetik und Energetik der Desorption?

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach dieser kurzen Einführung wird zunächst die Durchführung der Experimente beschrieben, danach werden die

Ergebnisse präsentiert, wobei als Erstes innerhalb der TD-Messungen der Begriff der Monolage definiert wird. Nach der Diskussion der Meßergebnisse anhand der o.a. Literaturdaten folgt die Zusammenfassung der Erkenntnisse.

2. Experimentelles

Die Messungen wurden in einer Vakuumkammer durchgeführt, an der die Meßmethoden Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), Beugung langsamer Elektronen (LEED), Röntgenphotoemissionsspektroskopie und Augerelektronenspektroskopie etabliert waren. Die Kammer wurde über eine Ionengetterpumpe (400 l/s), eine Turbomolekularpumpe (240 l/s), eine Drehschieberpumpe und eine Titan-Sublimationspumpe auf einem Basisdruck von 6 bis 8×10^{-11} mbar gehalten. Beim Betrieb aller vorhandenen Heizquellen stieg der Druck bis 5×10^{-10} mbar an.

Die Probe bestand aus einem zylindrischen Rheniumkristall (10x1mm) mit einer definierten (0001)-Oberfläche. Sie war auf einem Horizontalmanipulator montiert, der gerade Bewegungen in alle drei Raumrichtungen, die Rotation um die Längsachse sowie eine Kippbewegung entlang dieser Horizontale erlaubte. Gehalten wurde die Probe durch zwei Tantal-Halter, die gleichzeitig zur Widerstandsheizung der Probe verwendet werden konnten. Meistens wurde die Probe jedoch durch Elektronenbeschuß geheizt. Dabei konnten sowohl äußerst lineare Heizrampen realisiert, als auch Flashtemperaturen von bis zu 2500K erreicht werden. Die Messung der Proben temperatur erfolgte über ein W/Re-Thermoelement, das an der Seite des Rheniumkristalls angeschweißt war. Gereinigt wurde die Probe vor jeder Meßserie durch folgende Prozedur: 1. kurzes Erhitzen auf 2000°C, 2. 2 min Glühen bei 1500°C in Sauerstoffatmosphäre ($p=3 \times 10^{-8}$ mbar), 3. kurzes Erhitzen auf 2000°C, 4. 10 min Glühen bei 850°C in Wasserstoffatmosphäre ($p=2 \times 10^{-7}$ mbar), 5. Abschließendes ca. 10 sec Erhitzen auf 2000°C. Der so präparierte reine Rheniumkristall zeigte ein LEED-Bild ohne Untergrund mit scharfen $p(1 \times 1)$ Reflexen. Im Augerspektrum waren weder Kohlenstoff, Schwefel noch Sauerstoff nachweisbar.

Das Adsorbatmetall Kupfer wurde aus UHV-Dichtungen (Elektrolysekupfer mit einem Reinheitsgrad von 99,99%) der Firma VTS gewonnen. Es wurde bei einer Verdampfungstemperatur von 1030°C aus einer Knudsenzelle verdampft. Der Probenhalter wurde durch eine Blende vor der Belegung mit Adsorbatmaterial geschützt. Der Kupferdampfdruck betrug $p=1,3 \times 10^{-4}$ mbar. Die Zelltemperatur wurde elektronisch konstant (± 1 K) gehalten. Durch geringe Änderung der Temperaturvorgabe konnte die Aufdampf rate variiert werden. Typische Aufdampfraten lagen bei etwa 1 ML/min, vgl. Abb.1. Die Monolageneichung geschah anhand von integrierten Thermodesorptionsspektren, s. dort und wurde durch die Erkenntnisse aus Auger- und XP-Spektren unterstützt. Meistens wurde bei einer Proben temperatur von 400°C gearbeitet, bei Temperversuchen bei bis zu 700°C.

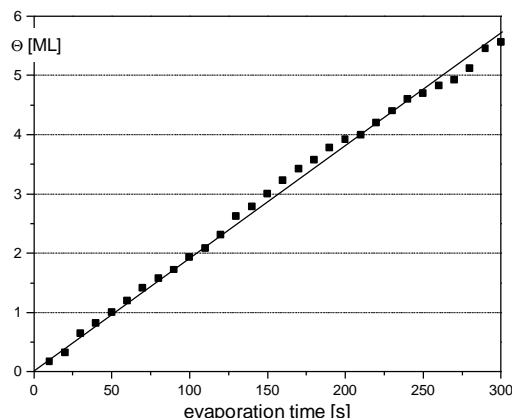


Abbildung 1 Bedeckungsgrad der Rhenium-Oberfläche als Funktion der Aufdampfzeit $d\Theta/dt = 1.11 \text{ ML/min}$

Die Aufnahme der TD-Spektren verlief voll rechnergestützt. Die linearen Heizrampen (7.7 bzw. 22.1 K/s) wurden vom Computer gesteuert und über einen PID-Regler an die Mittelspannungsversorgung der Elektronenstoßheizung übertragen. Um zu gewährleisten, daß nur Teilchen von der Probenoberfläche in das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer gelangten wurde in ca. 1mm Entfernung zur Oberfläche eine Blende mit einem Durchmesser von 3mm positioniert. Nach jeder Messung wurde die Probe vor der Blende auf 1500°C erhitzt, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Gleichzeitig wurde simultan zum Massenspektrometersignal die Thermospannung eingelesen. Je nach Meßmodus ist aus 20 bis 60 Meßwerten ein Mittelwert gebildet worden, so daß ein resultierendes Spektrum aus rund eintausend Meßpunkten bestand. Diejenigen Spektren, die sich wegen zufälliger Störeinflüsse nicht in die Serie einfügten, sind vernachlässigt worden. Die eingelesenen Werte der Thermospannung sind durch Extrapolation auf eine Wertetabelle (Thermospannung/Temperatur, Schrittweite 0.1mV/10K) erhalten worden.

Zur Aufnahme der XP-Spektren wurde die Probe mit Al K α -Strahlung (14keV) bestrahlt. Bei Augerelektronenspektren wurde die Probe mit Elektronen (2.8keV) beschossen. In beiden Fällen wurden die Photoelektronen mit einem sphärischen Elektronenenergieanalysator, der eine Auflösung von 200 meV besitzt, gemessen. XP-Spektren wurden mit einer konstanten Analysatorspannung von 50V aufgenommen, bei der Augerelektronenmessung betrug die Analysatorspannung $\frac{1}{4}$ der Elektronenenergie. Die Elektronenenergie wurde durch den Computer gesteuert, Counts und kinetische Energie wurden ebenfalls vom Computer eingelesen.

LEED-Bilder wurden direkt mittels einer CCD-Kamera in den Computer eingelesen und mit herkömmlichen Bildverarbeitungsprogrammen bearbeitet.

3. Ergebnisse

3.1. Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

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

Da das Signal des Massenspektrometers (TD-Spektrum) kein Absolutwert für die Bedeckungsgradänderung bzw. Desorptionsrate ist, sondern nur ein Relativwert, mußten alle Spektren auf den Wert $\Theta=1\text{ML}$ geeicht werden.

Dies geschah folgendermaßen. Für jede Spektrenserie wurde die Desorptionsrate über dem relativen Bedeckungsgrad aufgetragen, der durch Integration der Thermodesorptionsspektren errechnet worden war (Abb. 5). Der Eichquotient ist dabei genau der größte Schnittpunkt eines Spektrums mit der Bedeckungsgradachse, das noch allein dem ersten Zustand zuzuordnen ist.

Abb. 2 zeigt die Thermodesorptionsspektren bis zu einem Anfangsbedeckungsgrad Θ_0 von 5.5ML.

Es sind deutlich drei Desorptionszustände zu erkennen,

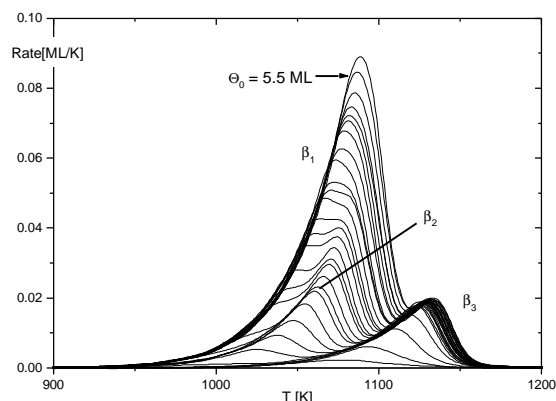


Abbildung 2 Thermodesorptionsspektren des Systems Cu/Re(0001) bis zu einer maximalen Bedeckung von 5.5 ML. $\vartheta_{\text{ads}}=400^\circ\text{C}$, $\beta=7.7\text{K/s}$

β_1 , β_2 und β_3 . Der β_3 -Zustand bildet sich (bei der gewählten Heizrate von 7,7K/s) ab $T=1020\text{K}$ aus und hat sein Maximum ($\Theta_0=1\text{ML}$) bei $T=1120\text{K}$. Der β_2 -Zustand entwickelt sich bei $T=950\text{K}$ und hat ein Maximum ($\Theta_0=2\text{ML}$) bei $T=1055\text{K}$. Der dritte Zustand, β_1 , beginnt bei $T=940\text{K}$ und hat ein Maximum ($\Theta_0=3\text{ML}$) bei $T=1035\text{K}$. Dieser Zustand gewinnt mit zunehmender Anfangsbedeckung sehr stark an Größe, so daß er, bei einer Anfangsbedeckung von etwa $\Theta_0=4.5\text{ML}$ den β_2 -Zustand überdeckt. Wie weitere Untersuchungen bis etwa $\Theta_0=20\text{ML}$ zeigten, wird auch der β_3 -Zustand überdeckt. Der β_1 -Zustand und der β_2 -Zustand liegen etwa im gleichen Temperaturbereich der Niedertemperatur-

seite 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 Goodman^[4, 9] sind nur der β_1 und der β_3 -Zustand zu erkennen, ein Umstand, der durch eine niedrigere Auflösung bei den Messungen zu erklären ist.

Durch eine Verringerung der Heizrate β verkleinern sich nicht nur die Maximumtemperaturen der Zustände, sondern auch die Intensitäten der Spektren bei gleichzeitiger Vergrößerung der Auflösung. Wird die Heizrate jedoch zu klein gewählt, verschwindet das Signal schließlich im Untergrund.

Sowohl bei Messungen mit kleinerer Heizrate ($\beta=2,1\text{K/s}$), als auch bei Versuchen mit höherer Aufdampftemperatur (700K) ergab sich die gleiche Spektrenform.

Besonderes Augenmerk galt der Ausbildung eines eventuellen vierten Peaks an der Niedertemperaturflanke des β_1 -Zustandes. Die Flanken der Spektren zeigen jedoch keine Schultern oder gar neue Maxima, was darauf schließen läßt, daß das System nur diese drei Desorptionszustände aufweist. 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^[3].

Zur genaueren Untersuchung der ersten beiden Lagen wurde eine weitere TD-Serie aufgenommen, s. Abb.3.

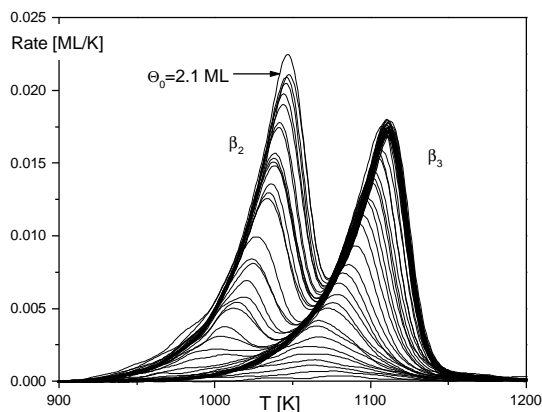


Abbildung 3 bis zu einer maximalen Bedeckung von 2.1 ML. $\vartheta_{\text{ads}}=400^\circ\text{C}$, $\beta=7.7\text{K/s}$

Wie aus Abb.2 und Abb.3 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 zu einer 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^[36-38]. Kreuzer^[34] beschreibt allerdings auch weiter, daß durch interschichtwechselwirkungen solche Effekte vorgetauscht werden können. Nichtsdestoweniger ist die vorliegende Kurvenform ein deutliches Indiz für eine Desorption nullter Ordnung. Eine solche Desorptionsordnung kann die Folge einer Desorption mit vorgelagertem Gleichgewicht sein. Dieses kann innerhalb von Lagen durch einen zweidimensionalen Phasenübergang erreicht werden^[39, 40] oder durch die Desorption von dreidimensionalen Kristalliten. Im vorliegenden Fall gehen wir davon aus, daß sich zunächst zwei Lagen auf der Oberfläche ausbilden, auf der dann Kristallite aufwachsen. Dies würde einem Quasi-SK-Wachstum entsprechen^[41]. Ein solches Verhalten wurde z.B. für das System Cu/Ru(0001) gefunden.

Da der Verlauf der Spektren für sehr kleine Bedeckungen aus den Abb. 2 und Abb. 3 nicht genau zu erkennen ist, wurde eine weitere Spektrenserie (Abb. 4) 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.

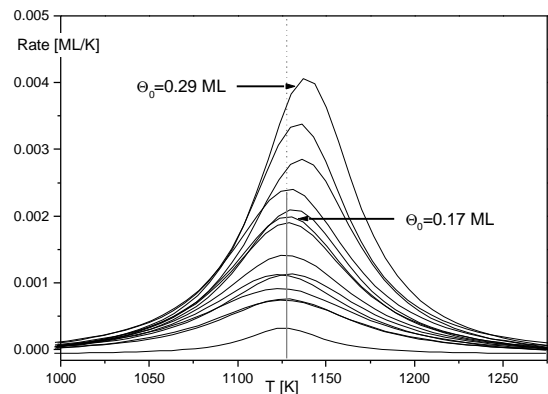


Abbildung 4 Thermodesorptionsspektren bis zu einer maximalen Bedeckung von 0.29 ML. $\vartheta_{\text{ads}}=400^\circ\text{C}$, $\beta=21.7\text{K/s}$

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 $T_{\text{max}}=1127\text{K}$ erhalten. Hier ist also der Effekt der gemeinsamen Flankenbildung nicht erkennbar. Wie oben ausgeführt, liegen sogar die Desorptionsmaxima übereinander, was auf eine Desorptionsordnung von $n=1$ hinweist. (Diese Zuordnung geht bereits auf Redhaed^[31] zurück. Er nutzte die konstante Maximumtemperatur sogar aus, um mit ihrer Hilfe die Desorptionsenergie abzuschätzen.) Im Bereich sehr kleiner Bedeckungen liegt also eine Desorption erster Ordnung vor. Dieser Befund ordnet sich sehr gut in die o.a. Aussagen ein, daß sich im Bereich der ersten Lage ein zweidimensionales Phasengleichgewicht einstellt^[39, 40].

Äquivalent verhält es sich bei den 'Layerplots'^[42], die eine Darstellung der Desorptionsrate als Funktion des momentanen Bedeckungsgrades sind, der durch Integration der TD-Spektren gewonnen wurde (Abb.5). Die Desorption vollzieht sich in dieser Darstellung von rechts nach links. In einem weiten anfänglichen Bereich zeigen fast alle Spektren (hauptsächlich die mit mittleren bis großen Lagenbedeckungen) einen konstanten Anstieg. Dies ist ein Zeichen für eine Desorption nach nullter Ordnung.

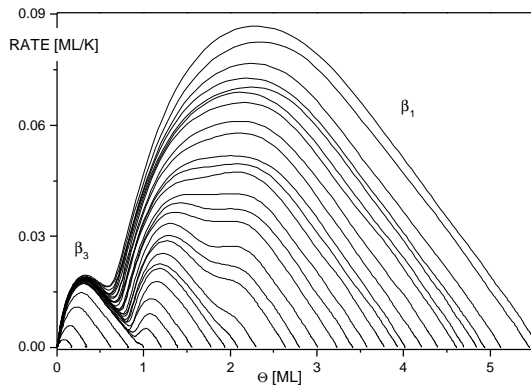


Abbildung 5 'Layerplots' der TD-Spektren aus Abb. 2

Betrachtet man das Minimum zwischen dem β_3 -Zustand und den beiden anderen Zuständen genau, kann man im Gegensatz zum System Ag/Re(0001)^[3] feststellen, daß sich die Lage dieses Minimums auf der Bedeckungsgradachse mit zunehmenden Anfangsbedeckungsgrad linear zu kleineren Werten verschiebt. Dies ist die Folge der starken Überlappung der einzelnen Zustände. Ein 'Knick' in der Verschiebung tritt nicht auf. In Beziehung zu der Argumentation beim Silbersystem kann somit ein Austausch zwischen dem β_3 - und dem β_2 -Zustand als unwahrscheinlich angenommen werden.

Das Thermodesorptionsexperiment an sich ist ein zweidimensionaler Vorgang. Man gibt eine Temperatur (-rampe) vor und mißt die Desorptionsrate. Der dritte Freiheitsgrad dieses Vorgangs, der Bedeckungsgrad, wird dabei weder gesteuert, noch gemessen und kann sich 'beliebig' einstellen. Durch nachträgliche Rechnungen kann er erhalten werden. Betrachtet man jetzt den Vorgang, so erkennt man, daß sich die Desorption nicht einfach nur als Funktion der Temperatur, sondern als 'Desorptionspfad' durch die 'Zustandsfläche des Systems', (Θ ; T) vollzieht^[43]. Diese TD-Pfade können in guter Näherung für homogene Systeme mit der Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben werden.

$$R = -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{n_n}{b} \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}}{k_B T}\right)$$

(R = Desorptionsrate, Θ = Bedeckungsgrad, ν = Frequenzfaktor, β = Heizrate, n = Desorptionsordnung, $-\Delta E_{des}$ = Desorptionsenergie) Wie schon oben ausge-

führt, hat man es hier mit einer Funktion zu tun, die von zwei Variablen abhängt, nämlich vom Bedeckungsgrad und von der Temperatur. Durch Parametrisierung jeweils einer der beiden Variablen gelangt man zwanglos zu Gleichungen für die isostere und die isotherme Desorption. Praktisch geschah dies dadurch, daß alle Wertetripel (Temperatur, Rate, Bedeckungsgrad) numerisch nach dem Bedeckungsgrad bzw. nach der Temperatur geordnet wurden.

Bei der Formulierung einer Isothermen Desorptionsrate (also einer Desorption bei konstanter Temperatur) drängt sich die Frage nach dem dazugehörigen Experiment auf. Tatsächlich werden solche Experimente durchgeführt. Bauer et al^[44] haben die direkt gemessenen Werte mit den aus TD-Spektren errechneten verglichen und eine gute Übereinstimmung festgestellt. Dabei wurde die Probe auf einer konstanten Temperatur im Intervall der Desorption gehalten und mit Adsorbatmaterial bedampft. Zum Zeitpunkt $t=0$ wurde der Teilchenstrom abgeschaltet und das resultierende Spektrum aufgezeichnet.

Eine interessante Anwendung der Formulierung von Isothermen ist deren doppellogarithmische Darstellung, die gemeinhin als 'Orderplot' bezeichnet wird (Abb. 6).

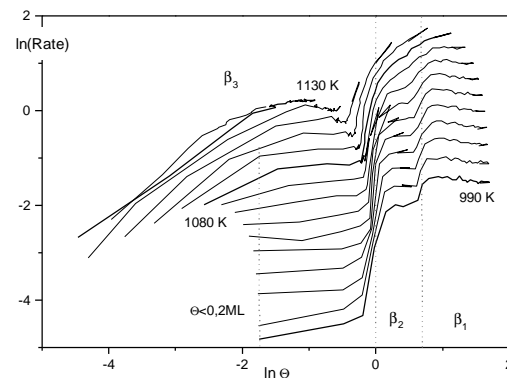


Abbildung 6 'Orderplots' der TD-Spektren aus Abb. 2

Aus der logarithmierten Form der Polanyi-Wigner-Gleichung

$$\ln R = n \cdot \ln \Theta + \ln\left(\frac{n_n}{b}\right) - \frac{\Delta E_{des}}{k_B T}$$

ist sofort erkennbar, daß aus dem Anstieg der dazu gehörigen Kurven direkt die Desorptionsordnung n zu entnehmen ist.

In Abb. 6 sind hauptsächlich vier Abschnitte zu erkennen, die einer gemeinsamen Steigung zuzuordnen sind. Besonders klar sind die Verhältnisse bei der Isotherme zu $T=990K$. Diese hat drei Abschnitte, in denen der Anstieg null ist. Im letzten Teil ($\Theta < 0,15ML$) 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 ab-

nimmt. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß mit ansteigender Temperatur mehr und mehr Teilchen desorbieren und deren Zustände zur Darstellung nicht mehr beitragen können.

Es ist also festzustellen, daß für den Bereich mit $\Theta < 0,15\text{ML}$ eine Desorption erster Ordnung vorliegt. Ab $\Theta=0,15\text{ML}$ wird die Desorptionsordnung null, bis eine Bedeckung von $\Theta=1\text{ML}$ erreicht ist. Diese Tatsache kann mit einem schon oben erwähnten zweidimensionalen Phasenübergang erklärt werden [39, 40]. Die gleiche Erklärung kann auf den konstanten Verlauf innerhalb der zweiten Lage angewendet werden. Einen vergleichbaren Verlauf der 'Orderplots' erhält Nagai [36] für den Übergang von $n=1$ zu $n=0$ simulierter Spektren.

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

Eine Möglichkeit, die Desorptionsenergie, $-\Delta E_{\text{des}}$ zu bestimmen, ist ein numerisches Verfahren nach Schlatterbeck [9], das auf dem Auswertungsverfahren nach Bauer [1] basiert. Es stellt eine sehr genaue Untersuchungsmethode für die Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie dar. Hierbei wird zunächst aus den Wertepaaren (Rate, Bedeckungsgrad) die Lebensdauer berechnet.

$$\tau(T) = \frac{\Theta_i}{R_i} = t(\Theta, T)$$

Man erhält so neue Wertetripel (T ; Θ ; τ) und daraus, wie o.a. Isosteren, die als Arrheniusplots dargestellt werden können:

$$\ln t(\Theta) = f\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta E_{\text{des}}}{k_b T} + \ln \frac{b}{n}$$

(Zum Bereich bis $\Theta=1\text{ML}$ wurden nur die TD-Spektren mit $\Theta_0 < 1$ berücksichtigt.)

Bei dieser Methode 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 fallen besonders stark ins Gewicht. Die Ergebnisse dieses Verfahrens unterscheiden sich nicht von denen, die durch Nutzung der Desorptionsrate anstelle der Lebenszeit erhalten werden.

Bei der Auswertung nach Habenschaden und Küppers [33] geht man von der logarithmierten Form der Polanyi-Wigner-Gleichung aus. Direkt aus der Auftra-

gung dieser Funktion über der reziproken Temperatur wird hier die Desorptionsenergie mit einer für diese ansich einfache Methode doch beachtlichen Genauigkeit entnommen. Eine Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Bedeckung, dem Frequenzfaktor und der Desorptionsordnung kann vernachlässigt werden, wenn die Thermodesorptionspektren nur im ersten, kleinen Teil des Anstieges auf der Niedertemperaturseite (bei uns 4%) untersucht werden.

Der große Vorteil dieser Methode ist neben dem geringen Rechenaufwand 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 Desorptionsenergiewerte auch für hohe Bedeckungen zu erhalten. Nachteilig ist allerdings das schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis der betrachteten kleinen Flankenabschnitte.

In Abb. 7 ist der Verlauf der Desorptionsenergie als Ergebnis der zwei verwendeten Methoden dargestellt.

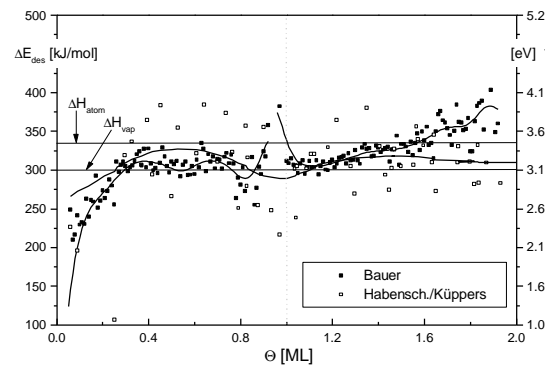


Abbildung 7 Desorptionsenergie des Systems Cu/Re(0001), nach Bauer und Habenschaden (5) Küppers

Im Bereich bis $0,25\text{ML}$ steigen die zunächst sehr niedrigen Energiewerte mit dem Bedeckungsgrad stark, nämlich von ca. 200kJ/mol auf etwa 310kJ/mol an. Dieser Anstieg der Desorptionsenergie kennzeichnet die Desorption von Teilchen, deren attraktive Wechselwirkungen untereinander mit zunehmenden Bedeckungsgrad größer werden.

Der Bereich von $0,25\text{ML}$ bis $0,75\text{ML}$ ist durch einen konstanten Wert der Desorptionsenergie von 310kJ/mol gekennzeichnet. Diese Konstanz ist durch die Ausbildung eines zweidimensionalen Phasengleichgewichtes bestimmt [39, 40]. Dieser Wert liegt zwischen der Sublimationsenthalpie des reinen Kupfers, der Enthalpie eines Vorganges, der zur Verdampfung des Materials auch die Abtrennung von kleinen Clustern zuläßt, und dessen Atomisierungsenthalpie.

Im Bereich von $0,75\text{ML}$ bis 1ML ist, besonders für die Werte nach Bauer, zunächst ein Abfall um etwa 20kJ/mol und danach ein Anstieg um etwa 80kJ/mol zu verzeichnen. Bei $\Theta=1\text{ML}$ hat sich der Wert von 310kJ/mol wieder eingestellt. Dieser Verlauf, der auch für das Systems Cu/W(110) beobachtet wurde [1], kann

auf unterschiedliche Art und Weise diskutiert werden: Der Effekt des Abfallens der Kurven kann die Konsequenz morphologischer Ursachen sein. Durch die Vollendung der ersten Lage müssen die Adatome immer dichter zusammenrücken und das Mißverhältnis der Gitterkonstanten kommt sehr stark in Form von Spannungen zum Ausdruck. Die Folge davon ist eine Erleichterung der Desorption (Verkleinerung von $-\Delta E_{\text{des}}$). Der Effekt des darauffolgenden Ansteigens kann, wie im ersten Bereich, aus enthalpischer Sicht beschrieben werden. Attraktive Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander werden, auf Grund der ansteigenden Zahl nächste Nachbarn, maximal. Derselbe Effekt läßt sich auch unter Zuhilfenahme des Kompensationseffektes zwischen der Desorptionsenergie und dem Frequenzfaktor, der die Desorptionsentropie beinhaltet, beschreiben. Geht man von der Voraussetzung aus, daß die erste Lage vollständig gefüllt ist, bedeutet dies, daß jedes Adatom vollständig lokalisiert ist. Daraus folgt ein enormer Anstieg der Desorptionsentropie vom Zustand der totalen Ordnung (vollständige Lokalisation auf der Oberfläche) zu einem Zustand totaler Unordnung (Wechselwirkungsfreiheit im (idealen) 3D-Gas). Dafür spricht die für dabei auftretende Frequenzfaktoren ($\nu=10^{22}\text{s}^{-1}$) berechnete Desorptionsentropie in der Größenordnung der Sublimationsentropie des reinen Kupfers.

Aber auch Wechselwirkungen der einzelnen Lagen untereinander sind möglich^[44]. 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^[3].

Der Bereich von 1ML bis 2ML ist durch einen leichten Anstieg der Desorptionsenergie ab einem Wert von 305kJ/mol gekennzeichnet. Die Wechselwirkungen mit dem Substrat sind hier keine Cu-Re-, sondern Cu-Cu-Wechselwirkungen, die um so stärker werden, je mehr nächste Nachbarn ein Teilchen dieser Lage hat. Der gesamte Verlauf der Desorptionsenergie resultiert aus der Form der Arrheniusplots. Der Anstieg sowie der konstante Verlauf der Desorptionsenergie bis etwa 0,75 ML und von 1ML bis 2ML sind durch die Geradenparameter der Arrheniusplots eindeutig festgelegt. Die starken Änderungen im Bereich von 0,75ML bis 1ML können damit erklärt werden, daß die Arrheniusplots hier drei unterschiedlichen Anstiegsabschnitte aufweisen. Die Frage, ob man über die unterschiedlichen Anstiege mitteln darf, kann sicherlich nicht endgültig beantwortet werden.

Die der Auswertung erhältlichen Werte für den Frequenzfaktor der Desorption zeigen eine zur Desorptionsenergie nahezu identische Kurvenform. Im mittleren Bereich der ersten Lage haben sie die Größenordnung von 10^{13}s^{-1} .

Der Bereich ab 2ML ist durch den konstanten Desorptionsenergiewert (ermittelt durch die Methode

nach Habeschaden/Küppers) von 305kJ/mol gekennzeichnet.

3.2. Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Es wurden LEED-Messungen durchgeführt, um Aussagen über den strukturellen Aufbau der Kupferschichten machen zu können. Dabei kam es darauf an, herauszufinden, ab welcher Bedeckung sich geordnete Adsorbatstrukturen ausbilden. Weiterhin interessiert es, ob sich die Kupferatome, die ja 6.7% kleiner sind als die Rheniumatome dem Substratgitter anpassen oder ob sich ihr Bindungsabstand vergrößert.

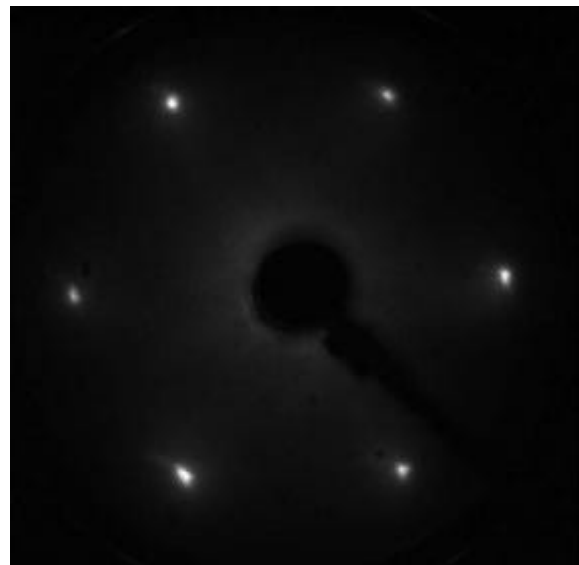


Abbildung 8 p(1x1)-Grundgitterreflexe der reinen Rhenium-(0001)-Oberfläche, E=124eV

Nach einer angemessenen Reinigung des Rhenium-Kristalls (vgl. 2.) zeigt die Oberfläche helle und scharfe p(1x1)-Reflexe (s. Abb.8)

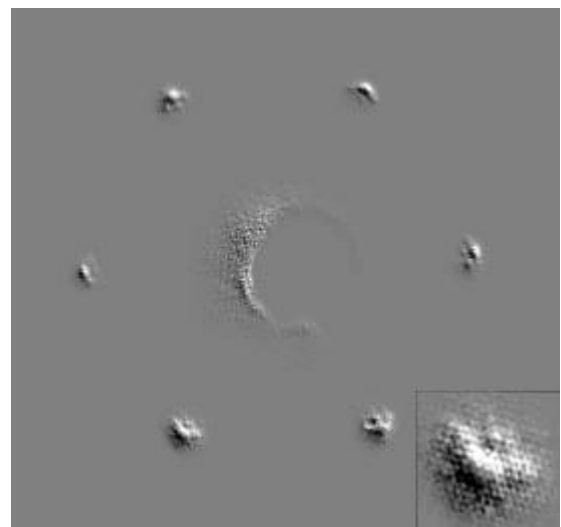


Abbildung 9 (14x1)-Überstruktureffekte einer 2.6ML Kupferschicht, E=126eV. Die Intensität der LEED-Signale ist hier als Höhenprofil dargestellt.

Bis zu einer Bedeckung von etwa 0.8ML Kupfer zeigt das LEED-Bild einen ansteigenden Untergrund. Auch die Grundgitterreflexe haben sich verbreitert und erscheinen etwas diffuser. Zusätzliche Reflexe sind nicht erkennbar. Dies kann ein Zeichen für eine statistische Verteilung der Kupferatome auf der Oberfläche sein, oder die sich gebildeten Aggregate sind kleiner als die Kohärenzweite des Elektronenstrahls.

Kupferfilme, die bei Raumtemperatur aufgedampft wurden, zeigen in einem Bedeckungsgradbereich von 1ML bis 4ML zeigen weitere Diffraktionsspot, die in Abb. 9 Dargestellt sind. Es kommt dabei zur Ausbildung von Satelliten um die Rheniumspots, die die glei-

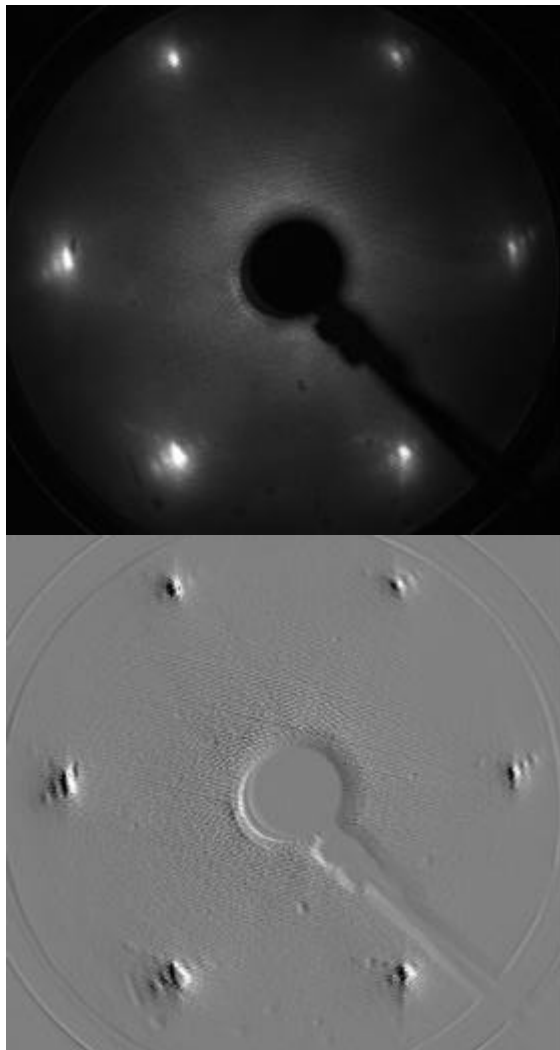


Abbildung 10 (14x1)-Überstrukturreflexe einer 1ML Kupferschicht nach dem Tempern 10 min auf 700°C, E=105eV

che Ausrichtung haben, wie die Grundgitterreflexe. Der Abstand dieser Reflexe zueinander entspricht 1/14 der Reflexe des Grundgitters.

Beim Tempern dieser Filme verbessert sich die Auflösung des LEED-Bildes. Hält man den Film 10 sec auf einer Temperatur von 700°C, so sind nicht nur die Überstrukturreflexe der ersten, sondern auch die der

zweiten Ordnung sichtbar. Tempert man 10 min bei dieser Temperatur, so werden auch Überstrukturreflexe bis zur vierten Ordnung sichtbar (vgl. Abb. 10).

Das Auftreten der Überstrukturreflexe kennzeichnet die Ausbildung einer Zusammenhängenden Kupferschicht auf der Substratoberfläche. Dabei tritt eine Periodizität auf, die 14 mal größer ist, als der Abstand der Rheniumatome. Dies kann damit erklärt werden, daß die Kupferatome eine zusammenhängende Schicht mit ihrer eigenen Gitterkonstante bilden. Dabei kommt es zur Ausbildung einer inkommensurablen Koinzidenzstruktur. Das heißt, alle 14 Rheniumatome sitzt jeweils ein 15. Kupferatom „on top“ und nach weiteren 7 Rheniumatomen ein Kupferatom auf einem Brückenplatz. Weiterhin ist interessant, daß die Reflexe höherer Ordnung sich hauptsächlich in der (01-10)-Richtung abbilden. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß sich eine Wellung der Lage vorzugsweise in einer Richtung ausbildet.

Der Film ist, bei Raumtemperatur präpariert, recht zerklüftet und glättet sich zusehends beim Tempern.

Nach weiterer Erhöhung der Schichtdicke verschwinden die Überstrukturreflexe wieder, und man erhält nun erneut eine p(1x1)-Struktur. Diesmal handelt es sich jedoch nicht um das LEED-Signal der Substratoberfläche, sondern um das der Kupferschicht. Die Reflexe haben einen 15/14 größeren Abstand zueinander, als die Grundgitterreflexe des Re. Überträgt man dieses Verhältnis in Realraumverhältnisse, so erhält man ein Größenverhältnis $R_{Re}/R_{Cu}=15/14=1.071$. Der Literaturwert^[45] beträgt 1.072

3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um weitere Aussagen zu den strukturellen Gegebenheiten des Adsorbatsystems machen zu können, aber auch Informationen über elektronische Wechselwirkungen zu erhalten, wurden XPS-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden Filme bei Raumtemperatur präpariert. Untersucht wurden die 4f- und 4d-Elektronen des Rheniums sowie die 3p_{3/2}-Elektronen des Kupfers. Ein Übersichts-spektrum zeigt Abb. 11.

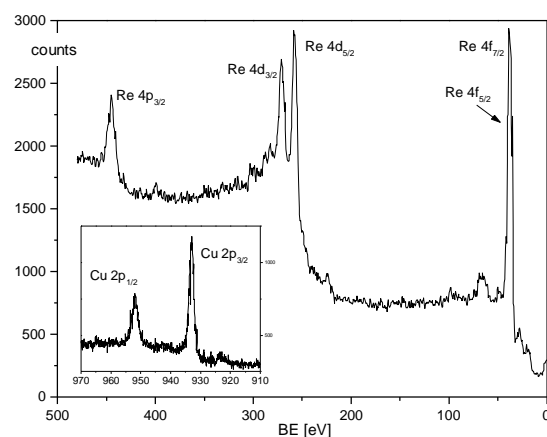


Abbildung 11 XP-Übersichtsspektren der Cu-2p_{3/2}-Elektronen (6ML Cu/Re(0001)), der Re-4f_{5/2}- und der Re-4f_{7/2}-Elektronen (reine Re-Oberfläche)

In Abb. 12 ist eine Serie von XP-Spektren der Cu-2p_{3/2}-, der Re-4f_{5/2}- und der Re-4f_{7/2}-Elektronen zu unterschiedlichen Bedeckungsgraden von bis zu 10 ML dargestellt. Wie man (im Rahmen der Meßgenauigkeit) erkennt, tritt weder bei den Rhenium- noch bei den Kupferelektronen eine Verschiebung der energetischen Lage der Peaks auf: (Die Untersuchung wurde auch für die Re-4d_{3/2}- und Re-4d_{5/2}-Elektronen durchgeführt, mit dem gleichen Ergebnis.)

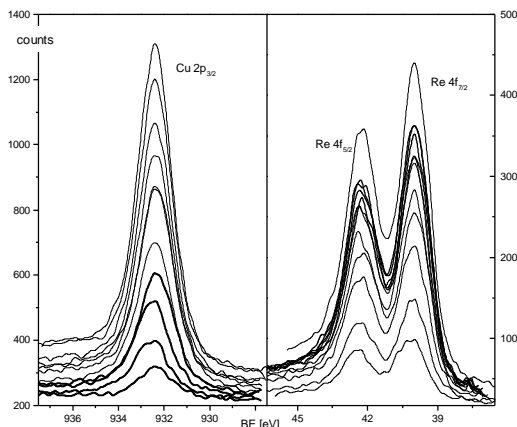


Abbildung 12 Serie von XP-Spektren der Cu-2p_{3/2}- und Re-4d-Elektronen von Filmen bis zu 10 ML Kupfer

Dieser Effekt widerspiegelt die sehr schwache elektronischen Wechselwirkungen zwischen Rhenium und Kupfer.

Weiterhin ist in Abb. 12 erwartungsgemäß ein starkes Ansteigen der Intensität des Kupfersignals und Abfallen des Rheniumsignals mit zunehmenden Bedeckungsgrad erkennbar. Dies resultiert aus der größeren Anzahl der Kupferatome und dem stärkeren Abgang der Re-XP-Elektronen. In Abb. 13 wird dies besonders deutlich.

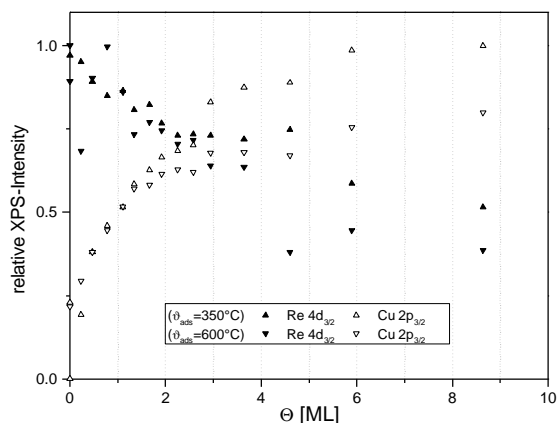


Abbildung 13 Integrierte Peakflächen der Re-4d_{3/2}- und 4d_{5/2}-Elektronen sowie der Cu-2p_{3/2}-Elektronen als Funktion des Bedeckungsgrades für Filme, die bei 350°C und bei 600°C präpariert wurden

Hier sind die integrierten Peakflächen der Re-4d_{3/2}- und 4d_{5/2}-Elektronen sowie der Cu-2p_{3/2}-Elektronen als Funktion des Bedeckungsgrades dargestellt. Die Integration der Spektren geschah numerisch. Die Filme wurden bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen präpariert, nämlich bei 350°C und bei 600°C.

Verfolgt man den Verlauf der Kurven bis etwa 2 ML, so kann man in allen vier Fällen einen linearen Verlauf erkennen, der bei den Kupferkurven einen Knick bei 1 ML aufweist. Die Kurven zur hohen und zu niedrigen Temperatur fallen bis zu diesem Punkt zusammen. Ab diesem Punkt laufen die Hoch- und Niedertemperaturkurven auseinander, besonders die Hochtemperaturkurve des Kupfers knickt bei diesem Punkt stark ab. Beide Hochtemperaturkurven zeigen einen flacheren Verlauf. Ein solcher Kurvenverlauf läßt sich mit der Ausbildung von zwei geschlossenen Lagen erklären, auf welchen Kristallite aufwachsen (Stranski-Krastanov-Wachstum^[41]). Diese Kristallite sind bei niedrigen Temperaturen recht fraktal und koagulieren beim Erwärmen zu kompakteren Einheiten. Diese können sowohl die XP-Elektronen des Rheniums als auch des Kupfers besser abfangen, als eher offene Strukturen.

Im Gegensatz zu den Rheniumkurven laufen die Kupferkurven ab etwa 6ML gegen einen Sättigungswert. Dies kann damit erklärt werden, daß selbst bei diesen höheren Bedeckungsgraden die Oberfläche noch so „offen“ ist, daß immer noch Rhenium „durchscheint“. Außerdem ist nicht auszuschließen, daß ein gewisser Anteil an Kupfer und Rhenium sich auf dem Probenhalter befindet und mit zu einem Grundrauschen der Spektren beiträgt.

3.4. Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Im folgendem sollen als Unterstützung und Ergänzung der XP-Spektren Augerelektronenspektren ausgewertet werden. Es wurden die Peak-zu-Peak-Abstände der Cu-M₅N₁N_{2,3}- und der Re-N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}-Übergänge^[46] (62eV und 33eV) der numerisch differenzierten Augerelektronenspektren ausgemessen. Diese sind als Funktion des Bedeckungsgrades für das Substrat (Rhenium) und das Adsorbat (Kupfer) in Abb. 14 gemeinsam aufgetragen worden.

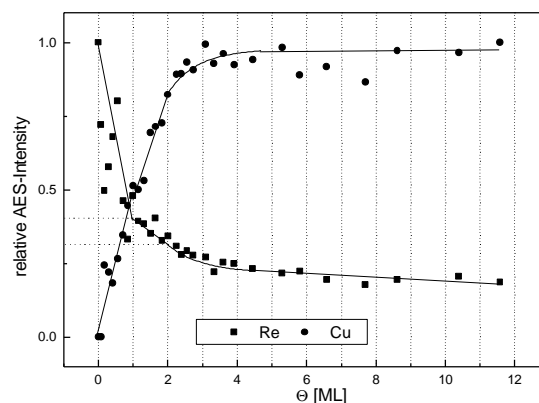


Abbildung 14 Peak-zu-Peak-Abstände der Cu-M₅N₁N_{2,3}- und der Re-N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}-Übergänge (62eV und 33eV) der differenzierten Augerelektronenspektren

Um Effekte auszuschließen, die von der energetischen Lage der Augerübergänge abhängig sind, wurden auch die Cu-L₃M_{4,5}M_{4,5}- und Re-N₅O₃O₃- Übergänge (920eV und 176eV) untersucht. Dabei konnten keine Abweichungen zu den Messungen der Augerelektronen niedrigerer Energie festgestellt werden.

Der Verlauf der Kurven in Abb. 14 ist äquivalent zu denen der XP-Elektronenspektren. Auch hier 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 Goodman et al^[8] beobachtet. Auch bei $\Theta=2$ ML ist ein, wenn auch nicht so stark ausgebildeter, weiterer Steigungsbruch zu erkennen. Ein aussagekräftigeres Bild liefern besonders die Darstellungen der Intensitätsverhältnisse des Adsorbates und des Substrates als Funktionen der Bedeckung. In dieser Darstellung (Abb. 15) 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, Goodman et al beschreiben diesen Anstieg als exponentiell und erklären

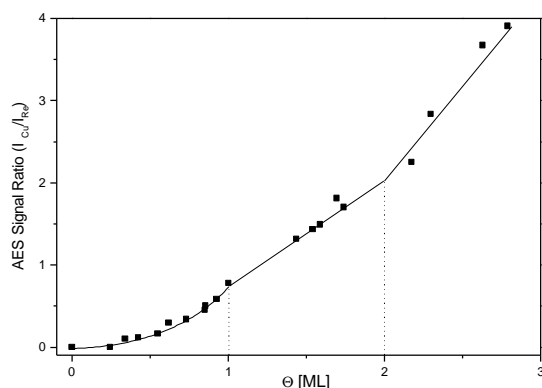


Abbildung 15 Intensitätenverhältnis der Peak-zu-Peak-Abstände aus Abb.

ihn durch den vorliegenden Phasenübergang^[8].

Die Intensität des Kupfersignals bleibt hier ab etwa $\Theta=4$ ML gleich, was eine konstante Wachstumsmorphologie kennzeichnet. Die Intensität des Rheniumsignals nimmt konstant ab, hat aber bei einer Bedeckung von $\Theta=12$ ML immer noch, wie im Fall der XP-Intensitäten, einen gewissen Anteil, hier von 20% der Intensität der reinen Rheniumoberfläche.

Aus Abb. 14 wurde die relative Substratintensität (der Durchdringungskoeffizient) $\alpha=0,55$ entnommen. Nach $\lambda=-3/(4 \ln \alpha)$ ist daraus die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen berechnet worden. Es ergibt sich ein Wert von 1.25 Atomlagen. Legt man den Gitterabstand von 255.6pm^[45] zugrunde, ergibt sich eine Länge von 3.2Å. Dieser Wert ist ein Maß für

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

Im Gegensatz zu den XP-Kurven kann festgestellt werden, daß die Intensitätskurve des Substrates auf Grund der höheren Intensität (besonders im Gebiet kleiner bis mittlerer Bedeckungen), aussagekräftiger als die des Adsorbates. Als Ursache dafür könnte in Betracht kommen, daß durch die starke Fokussierung des anregenden Elektronenstrahls im Augerexperiment eine Anregung von Atomen, die beispielsweise auf dem Probenhalter absorbiert sind, ausgeschlossen werden kann. Auf der anderen Seite ist nicht auszuschließen, daß es zu einer nicht zu vernachlässigenden starken lokalen Erwärmung der Adsorbatschicht kommen kann, was die Morphologie dieser Schicht beeinflussen könnte.

4. Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse, die unter 3. Dargestellt sind, diskutiert und mit denen ähnlicher Systeme verglichen werden. Unter dieser Maßgabe erscheint es als wichtig, zu vor einige Parameter der betrachteten Systeme kurz tabellarisch darzustellen (Tab. 1).

Größe	Elektronegativitätsdiff.	Gittermisfit	Flächenmisfit	OF-Energiediff.
System		%	%	J/m ²
Cu/Re(0001)	0.05	-6.75	-13.00	1.78
Cu/Ru(0001)	-0.30	-3.55	-7.34	1.23
Cu/Co(0001)	0.10	1.83	1.04	0.73
Cu/W(110)	-0.46	-6.75	-24.86	1.86
Cu/Mo(110)	-0.3	6.20	-23.73	1.18
Cu/Rh(100)	-0.38	-4.98	-9.60	0.98
Cu/Pd(100)	-0.30	7.09		0.38
Ag/Re(0001)	0.03	5.40	28.30	2.43
Au/Re(0001)	0.64	5.22	28.33	2.32
Pd/Re(0001)	0.30	0.36	0.65	1.68
Co/Re(0001)	-0.10	-8.43	-16.42	1.05

Tabelle 1 Adsorptionsparameter für verschiedene Metallsysteme

Bei der Berechnung der Elektronegativitätsdifferenzen sind die EN-Werte nach Pauling zugrunde gelegt worden. Gitter- und Flächenmisfit beziehen sich auf Raumtemperatur. Der Flächenmisfit bestimmt das Verhältnis der Atomanzahl in einer (111). Adsorbathfläche zu der angegebenen Substratoberfläche.

4.1. Elektronische Wechselwirkungen

Die elektronischen Wechselwirkungen von Kupfer und Rhenium sind als äußerst gering zu bezeichnen. In den XP-Spektren der Cu-2p_{3/2}-, Re-4d- und Re-4f-Elektronen ist mit veränderlicher Bedeckung des Substrates mit Kupferatomen im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verschiebung zu verzeichnen. Dies läßt sich damit erklären, daß die beiden Metalle nur einen sehr geringen Elektronegativitätsunterschied aufweisen (vgl. Tab. 1). Ähnliche Verhältnisse liegen beim System Ag/Re(0001) vor, wo ebenfalls keine Verschiebung der Bindungsenergien gefunden wurden^[3]. Untersuchungen von Goodman et al haben ergeben, daß ein sehr kleiner BE-Shift beim Cu/Re- System auftritt, nämlich eine Verschiebung um 0.15eV in einem Bedeckungsgradbereich von 0 bis 20ML^[4, 10]. Eine derart kleine Abweichung konnte im Rahmen unserer Meßgenauigkeit nicht bestimmt werden. Mit diesen sehr geringen elektronischen Wechselwirkungen, die sich mit der vergleichbaren Elektronenkonfiguration der beteiligten Metalle erklären lassen (vgl. Einleitung), nehmen diese beiden Systeme eine Sonderstellung innerhalb der hier betrachteten Systeme ein. Alle weiteren Systeme besitzen eine im Mittel etwa 10 mal so große EN-Differenz.

4.2. Struktur und Wachstum

Wie aus der Auswertung der TD-Experimente hervorgeht, hat das System drei Desorptionszustände (vgl. Abb. 2), von denen die beiden Zustände höherer Temperatur, β_2 und β_3 im Gegensatz zum Niedertemperaturzustand β_1 , dessen Peakintegral mit zunehmender Aufdampfzeit linear ansteigt, die gleiche Peakfläche besitzen. Dieser Sachverhalt kann damit erklärt werden, daß sich auf der Rheniumoberfläche zwei Lagen ausbilden, auf denen ein dreidimensionales Wachstum einsetzt. Das gleiche Verhalten zeigen auch die anderen Literatursysteme, Cu/Ru(0001)^[47, 48], Cu/Re(0001)^[4, 8-10], Pd/Re(0001)^[4], Cu/Rh(100)^[27] (1 Lage) und Cu/W(110)^[1, 15, 16], Cu/Mo(110)^[21, 22, 24], Ag/Re(0001)^[3] Co/Re(0001)^[30], (2 Lagen). In den Intensitätsspektren der XP- (Abb. 13) und AE-Messungen (Abb. 14 und 15) sind die Kurvenverläufe durch Knicke bei $\Theta=1\text{ML}$ und $\Theta=2\text{ML}$ gekennzeichnet, was nach Bauer^[51] ein Zeichen für die Ausbildung von Lagen ist. Auch hier ist eine Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen zu verzeichnen: Cu/Ru(0001)^[48] (1 Knick, AES) Co/Re(0001)^[30] (1 Knick, XPS), Cu/Re(0001)^[8, 9], Cu/Mo(110)^[21, 22], Cu/Rh(100)^[27], Ag/Re(0001)^[3] (2 Knicke, AES), Ag/Re(0001)^[3] (2 Knicke, XPS). Die Definition der ersten und zweiten Monolage ist somit klar, alle Bedeckungen $>2\text{ML}$ sind Äquivalente zur abgeschlossenen ersten Lage.

Der Submonolagenbereich ist durch eine sukzessive Auffüllung der Adsorptionsplätze gekennzeichnet. Im LEED-Bild äußert sich dies durch ein Ansteigen des Untergrundes und dadurch, daß die p(1x1)-Grundgitterreflexe zusehends unscharf werden. Dieser Befund wird auch von allen Literatursystemen^[8, 9, 27, 48] berichtet. Dieses Verhalten deutet entweder auf eine statistische Verteilung der Adteilchen auf der Oberfläche hin oder resultiert daraus, daß die Größe von sich

bildenden Inseln zu klein ist, um ein einheitliches LEED-Bild zu erhalten. Ist die Monolage fast gefüllt, ergeben sich (14x1)- Überstrukturreflexe, deren 1. Ordnung bei 400°C erkennbar ist (Abb. 9). Beim System Cu/Ru(0001)^[13] treten ebenfalls solche Satelliten auf. Beim Erhitzen der Probe auf 700°C verbessert sich die Auflösung und Reflexe bis zur 4. Ordnung werden sichtbar (Abb. 10). Dabei ist interessant, daß die meisten Reflexe entlang der (01-10)-Richtung zu erkennen sind. Dies deutet darauf hin, daß sich fraktale Inseln auf der Oberfläche ausbilden, die beim Erhitzen kompakter werden und dadurch ein einheitlicheres LEED-Bild 'produzieren'. Die bessere Auflösung entlang einer ausgezeichneten Richtung kann mit einer uniaxialen Relaxation der Adteilchen erklärt werden. Das hier beschriebene Verhalten ist konform zu den Ergebnissen der AES (Abb. 14) und XPS (Abb. 15). Hier wird ein linearer Anstieg der Signalintensitäten beobachtet. Der nicht lineare Verlauf der Kurve in Abb. 15 kann einen in diesem Bereich auftretenden Phasenübergang widerspiegeln, was durch die Auswertung der TDS bestärkt wird (s. 4.2). Für das Wachstum der ersten Lage kann, unter Berücksichtigung aller Aspekte gesagt werden, daß die Lage aus fraktalen Inseln zusammenwächst und dabei zumindest in einer Richtung relaxiert (s. Abb. 16). Die Wechselwirkungen mit dem Substrat sind offenbar so gering (s. auch 4.1), daß die Lage in dieser Richtung mit ihrer eigenen Gitterkonstante wachsen kann. Dies ergibt eine Wellung der Oberfläche mit einer Wellenlänge von 14 Substratatomen und einer Maximalamplitude von $\Delta d=14\%$, bei der jeweils ein zusätzliches Adatom 'on top' sitzt. Sowohl für das Ag/Re(0001)^[2], als auch für das Cu/Ru(0001)-System^[11, 14, 49] liegen STM-Aufnahmen vor. Auch hier wird bei niedrigen Temperaturen ein Wachstum von fraktalen Inseln beobachtet und für höhere Temperaturen das Auftreten von kompakten Inseln. Bei der Auffüllung der Lage wurde hier jedoch keine Wellung der Oberfläche festgestellt. Der vorhandene Misfit muß also Spannungen innerhalb der Schicht zur Folge haben.

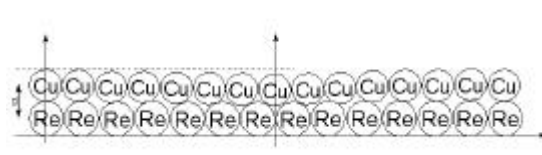


Abbildung 16 Schematische Darstellung der uniaxialen Relaxation der ersten Lage

Der im Submonolagenbereich begonnene Wachstumsmodus wird auch bei der Ausbildung der zweiten Lage beibehalten. Hierfür sprechen ein zur ersten Lage äquivalenter Verlauf der Intensitätsspektren der AES und XPS. Die LEED-Bilder entsprechen denen, die bei 1ML erhalten wurden. In STM-Aufnahmen der Systeme Ag/Re(0001)^[2] und Cu/Ru(0001)^[14] wird in diesem Bedeckungsgradbereich eine uniaxiale Wellung der Lage als mögliche Form der Relaxation beobachtet. Die beobachteten Wellenlängen (Ag/Re: $\lambda=13$, Cu/Ru: $\lambda=17$ Substratatome) entsprechen, wie schon beim hier behandelten System, den Verhältnissen Adsorbat / Substratradius.

Nach dem vollständigen Abschluß der zweiten Adsorbatlage ändert sich der Wachstumsmodus und es tritt ein *Wachstum von Kupfer-Kristalliten* ein. Dies ist vor allen aus den XP-Intensitätsspektren (Abb. 13), zu erkennen. Die Kurven für Tief- und Hochtemperaturmessungen sind nämlich bis 2ML jeweils für Substrat- und Adsorbatsignal deckungsgleich. Ab diesem Bedeckungsgrad zeigen die Hochtemperaturkurven sowohl für das Substrat, als auch für das Adsorbat einen deutlich flacheren Verlauf (etwa 10% bis 20% Abnahme bei 10ML). Das kann damit erklärt werden, daß es bei niedriger Temperatur zur Ausbildung einer sehr offenen Struktur kommt. Dies wird auch durch die LEED-Messungen bestätigt, bei denen noch bis etwa 4ML die typischen Satelliten um die Grundgitterreflexe zu beobachten sind. Heizt man diese Filme, so ‚verschmelzen‘ sie in gewissem Maße, was zu einer geringeren Intensität der diese Schicht durchdringenden Elektronen führt. Auch die Auflösung der LEED-Bilder verschlechtert sich für geheizte Filme. Das Verschmelzen ist nicht reversibel, was daraus erkennbar ist, daß die ‚Hochtemperaturspektren‘ nicht während sondern nach dem Heizen entstanden sind. Es handelt sich also bei Tieftemperaturfilmen um die kinetisch gehemmte, bei den Hochtemperaturfilmen um die thermodynamisch stabile Konfiguration. Ein solches Divergieren von HT- und LT-Elektronenspektren wurde auch für die Systeme Cu/Re(0001)^[8, 9], Cu/Ru(0001)^[13], Cu/Rh(100)^[27](AES) und Rh/Re(0001)^[50](XPS) gefunden. Ab ca. 4 bis 6ML setzt ein ‚Sättigungsverhalten‘ im Wachstum ein. Das ist daran zu erkennen, daß die AES- und XPS-Adsorbatintensitätskurven gegen ihren Maximalwert konvergieren und auch die Überstrukturreflexe im LEED-Bild vollständig verschwinden. Statt dessen wird dort wieder eine (1x1)-Struktur sichtbar, jetzt aber mit dem Gitterparametern des Kupfers. In den STM-Bildern des Systems Cu/Ru(0001)^[11, 12, 49] sind Strukturen aus hexagonalen Pyramiden zu erkennen, die eine bis zu 5 Lagen offene Schicht hervorrufen.

Das gesamte Wachstum des hier untersuchten Systems kann am besten mit einem unvollständigen Lagenwachstum (Stranski-Krastanov-Modus^[41]) beschrieben werden, bei dem sich zunächst zwei Lagen ausbilden, auf denen dann Kristallite aufwachsen.

4.3. Kinetik und Energetik der Desorption

Die Analyse der Resultate zeigt, daß sich die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften unseres Systems in mehreren Formen darstellen. Dies ermöglicht es uns, ausgehend von den Daten der TDS, ein recht umfassendes Bild der Wechselwirkungen von Cu mit Re(0001) im Temperaturbereich der Desorption (ca. 900K bis 1200K) zu geben.

Es bilden sich bei der Desorption einer genügend dicken Adsorbatschicht drei Desorptionszustände aus. Die Desorptionsmaxima der Zustände β_1 und β_2 liegen recht nahe beieinander, was sich auch durch eine etwa gleiche Aktivierungsenergie der Desorption manifestiert, s.u. Der β_3 -Zustand benötigt eine weitaus höhere Aktivierungsenergie, was entweder die Folge einer

besonderen Wechselwirkung mit dem Substrat ist oder daraus resultiert, daß zur Desorption von Teilchen aus diesem Zustand der bei tieferen Temperaturen liegende Zustand erst zu einem erheblichen Teil entvölkert sein muß.

Durch verschiedene Analysemethoden lassen sich Aussagen über die Desorptionsordnung treffen und bestätigen. Alle drei Desorptionszustände zeigen gemeinsame Anstiegsflanken. Dies ist ein Indiz für eine Desorption nullter Ordnung. (Stellt man die Spektren mit einer logarithmierten Ratenachse dar, ergibt sich in diesem Bereich ein linearer Verlauf.) Spektren mit Anfangsbedeckungsgraden $<0,15\text{ML}$ haben jedoch ein davon abweichendes Verhalten. Deren Desorptionsmaxima liegen bei gleichen Temperaturwerten, was ein Kriterium für eine Desorptionsordnung von eins ist. Dieses Verhalten läßt sich auch in Layerplots (Abb. 5) beschreiben. Einer Desorption nullter Ordnung ist hier einem konstanter Anstieg im Bereich der höheren Bedeckungsgrade zuzuordnen. Dieses Verhalten zeigen alle Spektren (in allen drei Zuständen) mit einem Anfangsbedeckungsgrad $>0,15\text{ML}$. Der Verlauf der Spektren mit $\Theta_0 < 0,15\text{ML}$ ist vollständig gekrümmt. Durch eine doppeltlogarithmische Darstellung der Isothermen des Desorptionsprozesses (Abb. 6) lassen sich auch Aussagen über den nicht konstant ansteigenden Teil der Layerplots treffen. Die durch den Anstieg dieser Orderplots bestimmte Desorptionsordnung in diesem Gebiet ist eins. Der restliche Teil der ersten Lage sowie die Gebiete der anderen beiden TD-Zustände besitzen voneinander getrennte, horizontale Verläufe ($n=0$). Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß der β_1 -Zustand durch eine Desorption nullter Ordnung gekennzeichnet ist. Da er mehrere Lagenäquivalente umfaßt, sollte er auf eine Desorption von Kristalliten zurückzuführen sein. Bei den Zuständen β_2 und besonders β_3 kommt es zu Desorptionsordnungswechseln zwischen eins und null, was mit zweidimensionalen Phasenübergängen erklärt werden kann^[39,40].

Die Auswertung der Desorptionsenergie untermauert die Ergebnisse der Kurvenformanalyse. In Tab. 2 sind alle Meßwerte den verschiedenen Literaturwerten gegenübergestellt.

Für den β_3 -Zustand ergibt sich ein Verlauf, der durch starke Unregelmäßigkeiten gekennzeichnet ist. Es kommt hier zur Überlagerung mehrerer Effekte. Der anfängliche Anstieg, der konstante mittlere Verlauf und der Anstieg im Bereich der Auffüllung der Lage können durch einen zweidimensionalen Phasenübergang in einem Adsorbatsystem mit lateralen attraktiven Wechselwirkungen beschrieben werden^[39, 40]. Dieser Übergang vollzieht sich zwischen einer Phase relativ frei beweglicher Teilchen (2D-Gas) und einer Phase kondensierter Teilchen (Inseln). Der Effekt des Absinkens der Desorptionsenergie bei etwa 0,8ML kann der stärker werdenden Spannungen infolge des Gittermisfits zugeordnet werden. (Geht man davon aus, daß die erste Kupferlage relaxiert und also mit ihrer eigenen Gitterkonstante aufwächst, so ist bei einem Bedeckungsgrad von $\Theta=0,87\text{ML}$ ein Verhältnis der Anzahl der Substrat- und Adsorbataatome von eins gegeben.) Ähnliche Verläufe

finden Bauer et al und Gollish et al für die Systeme Cu/W(110) und Cu/Mo(110). Die mittleren Desorptionsenergiwerte liegen vor allem für die W-Oberfläche höher, was durch eine stärkere elektronische Wechselwirkung erklärt werden kann. Für das System Ag/Re(0001) wird ein Wert von 293kJ/mol angegeben^[3]. Silber hat zwar eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie Kupfer, jedoch ist sein Atomradius von $r=1,44\text{\AA}$ größer als der von Rhenium $r=1,38\text{\AA}$. Natürlich stimmt auch der Radius des Kupferatoms $r=1,28\text{\AA}$ ^[45] nicht mit dem des Rheniums überein, doch

Übereinstimmung der Desorptionsenergie für die beiden Zustände.

5. Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es zu einer guten Übereinstimmung der Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden, TDS, LEED, XPS und AES kam.

Kupfer und Rhenium zeigen sehr geringe bis keine elektronischen Wechselwirkungen. Das Wachstum von Kupfer auf einer Re(0001)-Oberfläche vollzieht sich nach einem Stranski-Krastanov-Modus, bei dem sich zunächst nacheinander zwei (eventuell uniaxial) relaxierte Lagen ausbilden. Darauf tritt ein Wachstum von dreidimensionalen Kristalliten ein. Sowohl die gebildeten Inseln im Sublagenbereich, als auch die 3D-Kristallite besitzen eine kinetisch gehemmte Konfiguration bei niedrigen Temperaturen (fraktale Form), als auch eine thermodynamisch stabile bei höheren Temperaturen (kompakte Form). Zumindest beim Aufbau der ersten Lage und bei höheren Temperaturen kommt es zusätzlich zu einem Phasenübergang 2D-Gas / 2D-Kondensat als Folge attraktiver Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander. Die Aktivierungsenergie der Desorption entspricht in etwa der Sublimationsenthalpie von Kupfer.

System		Cu/Re(0001)	Cu/Re(0001) ^[4]	Cu/Ru(0001) ^[46]	Cu/W(110) ^[1]	Cu/Mo(110) ^[21]	Pd/Re(0001) ^[4]	Ag/Re(0001) ^[3]
T _{max}	β ₁	1035		1150				915
	β ₂	1055	1130		1160	1030	1450	930
	β ₃	1120	1181	1220	1251	1151	1250	990
ΔE _{des} [kJ/mol]	β ₁	305		334				273
	β ₂	310	310		444	309	376	273,3
	β ₃	200-350	389	351	366-405	241-338	414	293
lgv(β ₃)		9-16			14-16	10-14		12-14

Tabelle 2 Übersicht über die Meßwerte und Literaturwerte

ist auf Grund der Fehlanpassung zugunsten des Silbers eher von einer stärkeren Wechselwirkung auszugehen, die zu einer Lockerung der Bindung zum Substrat führt. Daraus resultiert die niedrigere Desorptionsenergie. Auch der Effekt des Anstieges der Desorptionsenergie im Bereich hoher Lagenbedeckungen wird wahrscheinlich durch den Misfit überdeckt. Der Literaturwert von 389kJ/mol für die Desorptionsenergie von Cu auf Re(0001) ^[4, 8-10] weicht erheblich von unserem Wert ab. Das rührt daher, daß dort nach einem Verfahren von Polanyi, was natürlich Schwächen aufweist, gearbeitet wurde. (Dabei wurde die Desorptionsenergie aus dem Anstieg der logarithmierten Anstiegsflanke über der reziproken Temperatur gewonnen.) 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.

Im Bereich des β₂-Zustandes steigt die Desorptionsenergie leicht an und für den β₁- Zustand ist die sie etwa konstant. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, s.o.. Auch der Literaturwert von Goodman et al ^[4, 9] (310kJ/mol) für Cu/Re(0001) stimmt mit unserem Meßwert überein. Die Wechselwirkungen des Substrats mit dem Adsorbat haben im Bereich der zweiten Lage bereits merklich nachgelassen, was man einerseits an den fehlenden (bzw. sehr schwachen) Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Desorptionsenergie erkennen kann, andererseits an der

6. Danksagung

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 290).

7. Literaturverzeichnis

- [1] E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa, G. Todd, „Thermal Desorption of Metals from Tungsten Single Crystal Surfaces“, Surf. Sci. **53** (1975)87.
- [2] M. Parschau, D. Schlatterbeck, K. Christmann, „Nucleation and Growth of Silver Films on a Rhenium (0001) Surface: A Cominated STM and LEED Study“, Surf. Sci. **376** (1997) 133.
- [3] D. Schlatterbeck, M. Parschau, K. Christmann, „Silver Films grown on a Rhenium (0001) Surface: A Cominated TDS, XPS and ΔΦ Study“, Surf. Sci., in press.
- [4] J. A. Rodriguez, R. A. Campbell, W. D. Goodman, „Electron Donor-Electron Acceptor Interactions in Surface Metal-Metal Bonds: The Cu/Re(0001) and Pd/Re(0001) Systems“, J. Vac.Sci. Technol. A **10** (1992) 2540.

- [5] F., Holland-Nell, U., Sauerwald, „Über die Wechselwirkungen von Rhenium mit Silber und Kupfer“, Z. Anorg. Chem. **276** (1954) 155.
- [6] M. Hensen, „Constitution of Binary Alloys, Supplements“, Mc Graw-Hill, New York (1969).
- [7] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Sriver, J. Kollár, „The Surface Energy of Metals“, Surf. Sci. **411** (1998) 186.
- [8] J.-W. He, D. W. Goodman, „Adsorption of Hydrogen, Carbon Monoxid And Nitrogen on Rhenium(0001) and Copper Overlayers on Rhenium(0001)“, J. Phys. Chem. **94** (1990) 1502.
- [9] J. W. He, D. W. Goodman, „Copper Overlayers on Rhenium(0001)“, J. Phys. Chem. **94** (1990) 1496.
- [10] J. A. Rodriguez, R. A. Campbell, D. W. Goodman, „Adsorption of CO, H₂, O₂ and CO₂ on Clean and Cu-Covered Re(0001): An XPS-Study“, Surf. Sci. **244** (1991) 211.
- [11] C. Günther, S. Günther, E. Kopatzki, R. Q. Hwang, J. Schröder, J. Vrijmoeth, R. J. Behm, „Microscopic Aspects of Thin Metal Film Epitaxial Growth on Metallic Substrates“, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 522.
- [12] G. Pötschke, J. Schröder, C. Günther, R. Q. Hwang, R. J. Behm, „A STM Investigation of the Nucleation and Growth of Thin Cu and Au Films on Ru(0001)“, Surf. Sci. **251** (1991) 592.
- [13] J. E. Houston, C. H. F. Peden, D. S. Blair, D. W. Goodman, „Monolayer and Multilayer Growth of Cu on the Ru(0001) Surface“, Surf. Sci. **167** (1986) 427.
- [14] C. Günther, J. Vrijmoeth, R. Q. Hwang, R. J. Behm, „Strain Relaxation in Hexagonally Close-Packed Metal-Metal Interfaces“, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 754.
- [15] E. Bauer, H. Poppa, G. Todd, F. Bonczek, „Adsorption and Condensation of Cu on W Single-Crystal Surfaces“, J. Appl. Phys. **45** (1974) 5164.
- [16] J. Kolaczkiwicz, E. Bauer, „The Law of Corresponding States for Chemisorbed Layers with Attractive Lateral Interactions“, Surf. Sci. **151** (1985) 333.
- [17] J. Kolaczkiwicz, E. Bauer, „The Dipole Moments of Noble And Transition Metal Atoms Adsorbed on W(110) and W(211) Surfaces“, Surf. Sci. **160** (1985) 1.
- [18] H. Wormeester, M. E. Kiene, E. Hüger, E. Bauer, „Growth of hcp Cu on W(100)“, Surf. Sci. **377** (1997) 988.
- [19] E. Z. Luo, Q. Cai, W. F. Chung, B. G. Orr, M. S. Altmann, „Competing Desorption Pathways During Epitaxial Growth: LEEM Investigation of Cu/W(110) Heteroepitaxy“, Phys. Rev. B **54** (1996) 14673.
- [20] J. Kolaczkiwicz, „Phase Transition: Condensate-Two Dimensional Gas in Super Thin Layers of Cu and Ag Adsorbed on the Mo(011) Face“, Surf. Sci. **183** (1987) 251.
- [21] M. Paunov, E. Bauer, „An Adsorption-Desorption Study of Cu on Mo(110)“, Appl. Phys. A **44** (1987) 201.
- [22] M. Tikhov, M. Stolzenberg, E. Bauer, „New Type of Two-Dimensional Phase Transition“, Phys. Rev. B **36** (1987) 8713.
- [23] M. Mundscha, E. Bauer, „Initial Epitaxial Growth of Cu on Mo(011) by LEED and PEEM“, J. Appl. Phys. **65** (1989) 581.
- [24] S. H. Payne, H. J. Kreuzer, A. Pavlovskaya, E. Bauer, „Multilayer Adsorption: Au and Cu on Mo(110)“, Surf. Sci. **345** (1996) L1.
- [25] J. Kolaczkiwicz, „Measurement of Work Function Changes as a Research Method for Structural Phase Transitions in Adsorbate Islands: Cu/Mo(011)“, Surf. Sci. **200** (1988) 335.
- [26] J. E. Prieto, C. Rath, S. Müller, R. Miranda, K. Heinz, „A Structural Analysis of the Co(0001) Surface and the Early Stages of the Epitaxial Growth of Cu on it“, Surf. Sci. **401** (1998) 248.
- [27] X. Jiang, D. W. Goodman, „An AES, LEED and CO Chemisorption Study of Copper Overlayers on Rh(100)“, Surf. Sci. **255** (1991) 1.
- [28] E. Hahn, E. Kampshoff, N. Wälchli, K. Kern, „Strain Driven fcc-bct Phase Transition of Pseudomorphic Cu Films on Pd(100)“, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 1803.
- [29] M. Parschau, K. Christmann, „The Growth of Aluminium on a Rhenium (10-10) Surface“, Surf. Sci. **347** (1996) 63.
- [30] D. Schlatterbeck, M. Parschau, K. Christmann, „Cobalt Films Grown on a Rhenium (0001) Surface: A Combined STM, TDS, XPS and $\Delta\Phi$ Study“, Surf. Sci., to be published.
- [31] Redhead, P.A., „Thermal Desorption of Gases“, Vacuum **12** (1962) 203.
- [32] King, D. A., „Thermal Desorption from Metal Surfaces“, Surf. Sci. **47** (1975) 384.
- [33] E. Habenschaden, J. Küppers, „Evaluation of Flash Desorption Spectra“, Surf. Sci. **138** (1983) L147.
- [34] S. H., Payne, H. J., Kreuzer, „Multilayer Adsorption and Desorption“, Surf. Sci. **338** (1995) 261.
- [35] S. H. Payne, H. A. McKay, H. J. Kreuzer, M. Gierer, H. Bludau, H. Over, G. Ertl, „Multilayer Adsorption and Desorption: Cs and Li on Ru(0001)“, Phys. Rev. B **54** (1996) 5073.
- [36] K. Nagai, „A Simple Rate Equation Useful for Adsorptions Systems: Analyses of Thermal Desorption Spectra“, Surf. Sci. **176** (1986) 193.

- [37] K. Nagai, „Thermal Desorption Spectrum of the Hard Hexagon Model“, *Surf. Sci.* **244** (1991) L147.
- [38] K. Christmann, „Introduction to Surface Physical Chemistry“, Springer, New York (1991), S. 21 ff., S. 48 ff, S. 152 ff..
- [39] R. Wagner, „Energetik und Kinetik des Systems Cu/Re(0001)“, Diplomarbeit, FU Berlin 1997.
- [40] R. Wagner, D. Schlatterbeck, K. Cristmann, „Phase Transitions While the Growth of Cu and Ag on a Re(0001) Surface“, to be published.
- [41] J. N. Stranski, Krastanov, L., *Ber. Akad. Wiss.* **146** (1938) 797.
- [42] H. Schlichting, D. Menzel, „High Resolution, Wide Range, Thermal Desorption Spectroscopy of Rare Gas Layers: Sticking, Desorption Kinetics, Layer Growth, Phase Transitions and Exchange Processes“, *Surf. Sci.* **272** (1992) 27.
- [43] R. Wagner, D. Schlatterbeck, K. Cristmann, „About the Threedimensionality of the Thermal Desorption Process“, to be published.
- [44] A. Pavlovska, H. Steffen, E. Bauer, „A Comparison of thermal Desorption Techniques at High Temperatures: Au on Mo(110)“, *Surf. Sci.* **195** (1988) 207.
- [45] <http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements/index-fr.html>
- [46] C. C. Chang, „Auger Electron Spectroscopy“, *Surf. Sci.* **25** (1971) 53.
- [47] K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, „Model Studies on Bimetallic Cu/Ru Catalysts 1. Cu on Ru(0001)“, *J. Catal.* **61** (1980) 397.
- [48] J. C. Vickerman, K. Christmann, G. Ertl, P. Heimann, F. J. Himpsel, D. E. Eastman, „Geometric Structure and Electronic States of Copper Films on a Ruthenium (0001) Surface“, *Surf. Sci.* **134** (1983) 367.
- [49] G. O. Pötschke, R. J. Behm, „Interface Structure and Misfit Dislocations in Thin Cu Films on Ru(0001)“, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 1442.
- [50] A. Mohr, „Wachstum und Morphologie von Rhodium – Schichten auf einer Rhenium – (0001) – Oberfläche“, Diplomarbeit, FU.
- [51] E. Bauer, „Epitaxy of Metals on Metals“, *Appl. Surf. Sci.* **11/12** (1982) 479.