

6 Ergebnisse: Silber auf Rhenium (10-10)

6.1 Präparationen

6.1.1 Probenpräparation

Der verwendete Rheniumkristall wurde mittels Funkenerosion geschnitten und mit Diamantpaste poliert. Die Orientierung der Oberfläche wurde durch Laue-Aufnahmen überprüft, sie weicht maximal 0.5° von der gewünschten (10-10)-Orientierung ab.

Hauptverunreinigungen des Rheniums sind Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff. Zur Präparation des Re-Kristalls gibt es unterschiedliche Prozeduren. So ist in der Literatur zu finden, daß Glühen der Probe bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und Temperaturen von 2300 K die Oberfläche von S und C befreit⁷⁰. Muschiol⁷¹ beschreibt ein Verfahren, bei dem der Kristall zunächst rasch auf 2600 K geheizt, danach für eine Minute bei 1100 K einem O_2 -Partialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und anschließend sechs Minuten ebenfalls bei 1100 K einem H_2 -Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar ausgesetzt wird, gefolgt von erneutem Heizen auf 2600 K.

Ein vollständiges Entfernen der Kohlenstoffverunreinigung war bei der verwendeten, stark mit C verunreinigten Probe auf diese Weise jedoch nicht möglich, so daß folgende Prozedur angewandt wurde:

- schnelles Heizen der Probe auf 2300 K im UHV
- Heizen der Probe auf 2300 K bei einem O_2 -Partialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar
- Tempern der Probe bei 2300 K im O_2 -Partialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar für ein bis zwei Minuten
- mehrmaliges Heizen auf 2300 K

sowie mehrere Sputter-Heiz-Zyklen. Diese Methode führte zur vollständigen Oxidation und Desorption der Kohlenstoffverunreinigungen (ein stark C-verunreinigter Kristall zeigt im Beugungsbild eine (2x1)-Überstruktur). Schwefelkontamination konnte nicht festgestellt werden.

Die Probenreinheit wurde mit Auger-Elektronenspektroskopie und LEED überprüft.

Es wurde festgestellt, daß man den Kristall vor Verunreinigungen schützen kann, wenn man ihn mit 2-3 Monolagen Silber belegt. Desorbieren des Silbers und zweimaliges Heizen auf 2300 K liefern die reine Oberfläche.

6.1.2 Filmpräparation

Die Präparation der Silberfilme wurde mit einer Knudsenzelle der Firma Tectra, bestehend aus einem Graphittiegel, der mittels einer Wolframwendel geheizt wird, durchgeführt. Ein am Tiegel angebrachtes W/Re Thermoelement dient der Temperaturmessung und -steuerung über einen PID-Regler.

Die Silberfilme wurden mit Raten von 0.1 - 0.5 Monolagen pro Minute aufgedampft, wobei zunächst eine Kalibrierung der Aufdampfquelle mit einer Quarzmikrowaage der Firma Tectra vorgenommen wurde. Die Aufdampfrate war über lange Zeiträume konstant, sofern die Knudsenzelle zwischenzeitlich nicht abgeschaltet wurde.

6.1.3 Bedeckungsgrad-Kalibrierung

Als Bedeckungsgrad $\Theta = 1$ sehen wir die Ausbildung der Monolage an, bei der alle Gräben der Re-Oberfläche mit Silber gefüllt sind. Die Kalibrierung basiert auf der Auswertung der Thermodesorptionsdaten (Layerplots), der bedeckungsgradabhängigen Intensitätsverläufen bei AES (Steigungsänderung) sowie der Überstrukturen im LEED. Die aus diesen drei Meßmethoden unabhängig voneinander gewonnenen Kalibrierungen für $\Theta = 1$ stimmen innerhalb von 10% überein.

Siehe auch Kapitel 6.2. zu den LEED-Strukturen, Kapitel 6.3. zu den AES-Daten und Kapitel 6.4. zu den TD-Daten.

6.2 niederenergetische Elektronenbeugung (LEED), Phasenbildung

Die Beugungsbilder wurden für Silberfilme mit einer Dicke von 0 - 20 Monolagen bei verschiedenen Aufdampfzeiten, Aufdampftemperaturen und Probertemperaturen aufgenommen.

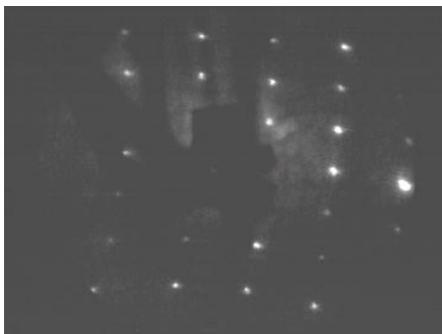


Abb. 43: *Beugungsbild der reinen Re(10-10) Oberfläche*

Im Submonolagenbereich wurden nach dem Bedampfen mit Silber drei LEED-Strukturen gefunden, nämlich eine $c(2 \times 2)$ -, eine (1×4) - und eine (1×1) -Struktur, gefolgt von einer (1×1) -Struktur für den Bereich weniger Monolagen, einer in $[1-210]$ -Richtung aufgespaltenen (1×1) -Phase und schließlich einer Struktur mit "laufenden" Reflexen in $[0001]$ -Richtung bei deutlich höheren Bedeckungsgraden ($\Theta > 5$ ML).

6.2.1 der Submonolagenbereich

Kumulatives Aufdampfen von Silber auf die Re(10-10) Oberfläche führt im gesamten Submonolagenbereich bei einer Temperatur von 350 K zunächst zu einer (1×4) -Struktur, die jedoch nicht besonders scharf ausgeprägt ist. Wird die Probe mit dem aufgedampften Film kurz auf 800 K getempert, so verschwindet die (1×4) -Struktur zugunsten einer $c(2 \times 2)$ -Phase. Abkühlen auf Raumtemperatur liefert erneut die (1×4) -Struktur, die nun jedoch sehr gut

sichtbar ist. Tempern führt offenbar zu einem höheren Ordnungszustand des Films im Vergleich zu dem bei Raumtemperatur aufgebrachtem Film.



Abb. 44: *Beugungsbilder der Silber-c(2x2)-Struktur (links) und der (1x4)-Überstruktur (rechts) im Submonolagenbereich, Elektronenenergie 96 eV*

Durch erneutes Heizen läßt sich wiederum die c(2x2)-Struktur erhalten, die beim Abkühlen wieder in eine (1x4)-Phase übergeht. Dieser Prozeß ist reversibel. Aus der (1x4)-Phase entwickelt sich jedoch innerhalb mehrerer Stunden eine (1x1)-Phase, die langzeitstabil ist. Durch Tempern kann man immer wieder in den Zyklus c(2x2)—(1x4)—(1x1) eintreten. Sowohl die Überstrukturen als auch das reversible Verhalten werden weder von der Aufdampfgeschwindigkeit, der Aufdampftemperatur noch vom Aufdampfmodus (schrittweises, kumulatives Aufwachsen des Films oder Aufdampfen in einem Schritt bis zur gewünschten Bedeckung) beeinflusst. Aufbringen des Silbers auf die "heiße" Oberfläche führt lediglich dazu, daß man den Zyklus der LEED-Phasen mit der c(2x2)-Struktur beginnt.

Die Umwandlungstemperaturen der (1x4)- in die c(2x2)-Phase - respektive umgekehrt - sowie die Dauer der Umwandlung der (1x4)- in die (1x1)-Struktur hängen jedoch vom Bedeckungsgrad ab.

Die folgende Tabelle zeigt die Temperatur- und Bedeckungsgradabhängigkeiten der Überstrukturen:

Bedeckung Θ [ML]	LEED- Strukturen	nach Tempern auf 700 K	nach Abkühlen	Koexistenz- Temp. [K] *	"(1x4)- Temp." [K] **
0	Grundgitter (GG)	GG	GG		
0.05	GG	GG	GG		
0.1	GG sehr schwache Ver- streuung in [0001]-Richtg.				
0.15	sehr schwache (1x4) u. c(2x2)	schwache c(2x2)	schwache (1x4)	430	390
0.2	c(2x2), (1x4)			430	
0.25	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	430	390
0.3	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	430	390
0.35	c(2x2), (1x4)				
0.4	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	450	380
0.45	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	450	
0.5	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	460	430
0.55	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	450	430
0.6	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)		410
0.65	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)		410
0.7	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	480	410
0.75	c(2x2), (1x4)	c(2x2)	(1x4)	480	
0.8	c(2x2), (1x4)	c(2x2), schwache (1x4)	(1x4)	500	450
0.85	(1x4), (1x1) nach Aufd.	(1x4)	(1x4)	-	
0.9	(1x4), (1x1)	(1x4)	(1x4)		
1	(1x1)	(1x1)	(1x1)		
1.1	(1x1)	(1x1)	(1x1)		
1.2	(1x1)	(1x1)	(1x1)		
1.3	(1x1)	(1x1)	(1x1)		
1.4	(1x1)	(1x1)	(1x1)		
1.5	(1x1)	(1x1)	(1x1)		
2	(1x1)	(1x1)	(1x1), in [1-210] aufgespalten		
3	(1x1)	(1x1)	(1x1), in [1-210] aufgespalten		
5	(1x1), [1-210] aufgespalten	(1x1)	(1x1), in [1-210] aufgespalten		
10	(1x1), laufende Reflexe [0001]		(1x1), laufende Reflexe [0001]		
20	(1x1), laufende Reflexe [0001]		(1x1), laufende Reflexe [0001]		

- * Temperatur, bei der die LEED-Reflexe der $c(2 \times 2)$ und (1×4) -Phase vergleichbar intensiv sind
- ** Temperatur, ab der die $c(2 \times 2)$ völlig verschwunden und nur noch die (1×4) vorhanden ist

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß über einen weiten Bedeckungsbereich unterhalb der Monolage die $c(2 \times 2)$ -, (1×4) - und (1×1) -Strukturen in Abhängigkeit von der Temperatur (bei jeweils konstanter Bedeckung) existieren. Für Bedeckungen $0.15 < \Theta < 0.85$ sehen wir bei hohen Temperaturen die $c(2 \times 2)$ -Phase, bei niedrigen Temperaturen die (1×4) -Struktur, wobei mit steigender Bedeckung die Temperatur, bei der beide Phasen koexistieren, sowie die Temperatur, bei der die $c(2 \times 2)$ -Struktur völlig verschwunden ist um etwa 70 K ansteigen. Dies bedeutet, daß mit höherer Silberbedeckung geringfügig mehr Energie für den Phasenübergang benötigt wird.

Die bei Raumtemperatur stattfindende Umwandlung der (1×4) -Phase in die (1×1) -Phase verläuft um so schneller, je höher die Bedeckung ist. So dauert der Phasenübergang bei 0.3 Monolagen (ML) ca. 10 Stunden, bei 0.7 ML nur noch 3-4 Stunden. Ferner kann man beobachten, daß der Übergang $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$ über eine (1×5) und (1×6) Zwischenphase verläuft.

Genauere Untersuchungen der $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ -Umwandlung haben gezeigt, daß die Umwandlungstemperaturen beim Aufheizen und Abkühlen unterschiedlich sind und sich somit eine Hysterese für diesen Phasenübergang ergibt, die ihrerseits von der Bedeckung abhängig ist.

Bedeckung Θ [ML]	Heizen		Abkühlen	
	Erscheinen der $c(2 \times 2)$	Verschwenden der (1×4)	Erscheinen der (1×4)	Verschwenden der $c(2 \times 2)$
0.3	640K	660K	510K	400K
0.4	530K	620K	480K	380K
0.5	500K	580K	480K	380K
0.6	620K	640K	480K	380K

Es zeigt sich also, daß für eine Bedeckung von einer halben Monolage die Umwandlungstemperatur am geringsten ist, d.h. der Phasenübergang geht bei dieser Bedeckung am leichtesten vonstatten.

6.2.1.1 Video-LEED

Um den Phasenübergang in Abhängigkeit von der Temperatur und Bedeckung genauer zu untersuchen, wurden Video-LEED-Experimente durchgeführt. Hierzu wurden für verschiedene Bedeckungen mit einer CCD-Kamera die Intensitäten einzelner Beugungsreflexe aufgezeichnet, indem, wie in Abbildung 45 gezeigt, Meßfenster gesetzt wurden, deren Intensität integriert gemessen wurde. Bei konstanter Elektronenenergie wurde nun die Probestemperatur variiert. Bei hohen Temperaturen über 800 K sind die Intensitäten der LEED-Reflexe aufgrund des Debye-Waller-Faktors gering. Mit sinkender Temperatur ist dann zunächst ein Anstieg der Grundgitterintensitäten sowie das Erscheinen einer $c(2 \times 2)$ -Überstruktur zu beobachten, die über einen Koexistenzbereich beider Phasen in eine (1×4) -Struktur übergeht.

Bedauerlicherweise war es aus technischen Gründen nicht möglich, die Probe zu kühlen oder bestimmte Phasen einzufrieren, so daß die Intensitätsverläufe der LEED-Reflexe nach vorherigem Heizen nur während des „natürlichen“ Abkühlens aufgenommen werden konnten. Dies hatte zur Folge, daß keine linearen Temperaturverläufe zugänglich waren. Video-LEED-Aufnahmen während des Heizens wurden selbstverständlich auch durchgeführt, allerdings stören Felder, erhöhter Hintergrund sowie im höheren Temperaturbereich das Glühen der Heizdrähte die Messung erheblich.

Ein elektronischer Chopper mit entsprechender Ansteuerung ist gerade im Bau befindlich.

Abbildung 46 zeigt die LEED-Intensitäten ausgewählter Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Bedeckungen. Auf der Abszisse ist der Fortgang der Messung, d.h. die Zeit aufgetragen, die Ordinate gibt die Intensitäten der Reflexe in willkürlichen Einheiten wieder. Gleichzeitig wurde die Temperatur der Probe mitaufgezeichnet.

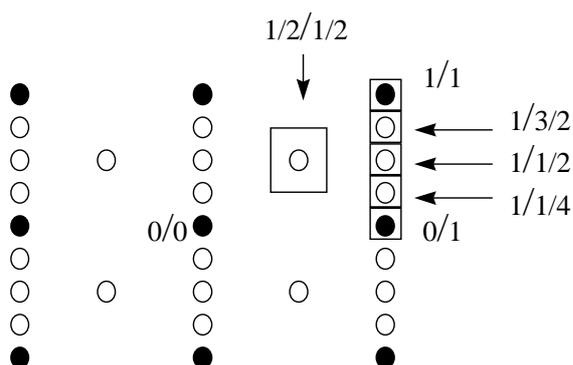


Abb. 45: für die Auswertung der Reflexintensitäten gesetzte Fenster, schwarz: Grundgitterreflexe, weiß: Überstrukturreflexe

Die folgenden Abbildungen zeigen die Intensitätsverläufe für ausgewählte Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erkennt, daß die reine Oberfläche keine Überstrukturereflexe zeigt. Für eine geringe Bedeckung ($\Theta = 0.125$) sehen wir bereits die $c(2 \times 2)$ - sowie die (1×4) -Phase, jedoch sind ihre Intensitäten gering. Der 'Grundgitterreflex' $(1/1)$ zeigt einen ähnlichen Intensitätsverlauf wie der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflex der $c(2 \times 2)$ -Phase. Mit weiter steigender Bedeckung erkennt man deutlich, wie die Intensität der Überstrukturereflexe zunimmt, aber auch, daß die Intensität der 'Grundgitterreflexe' sowohl den Verlauf der $c(2 \times 2)$ -, als auch den der (1×4) -Reflexintensitäten widerspiegelt. Bei Bedeckungen von $\Theta > 1$ sehen wir keine Intensität in den $c(2 \times 2)$ - oder (1×4) -Reflexen mehr, jedoch sind die $(1/1)$ und $(0/1)$ Spots nun sehr intensiv. Der Temperaturbereich, in dem gemessen wurde, läuft von 800 K bis Raumtemperatur und ist den einzelnen Abbildungen mit eingetragen. Das Abkühlen von 800 K auf 300 K dauert 10 min. Durch Konstanthalten einer Temperatur oberhalb des Phasenübergangs läßt sich die $c(2 \times 2)$ -Struktur über Stunden stabilisieren, d.h. der Phasenübergang $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ ist eine Funktion der Temperatur und nicht der Zeit. Der Übergang $(1 \times 4) \leftrightarrow (1 \times 1)$ findet bei Raumtemperatur bei allen Submonolagenbedeckungen statt, ist jedoch bei hohen Bedeckungen schneller als bei niedrigen. Während die (1×4) -Phase bei $\Theta = 0.3$ mehrere Stunden stabil ist, wandelt sie sich bei $\Theta = 0.8$ innerhalb von 2 Stunden in die (1×1) -Struktur um.

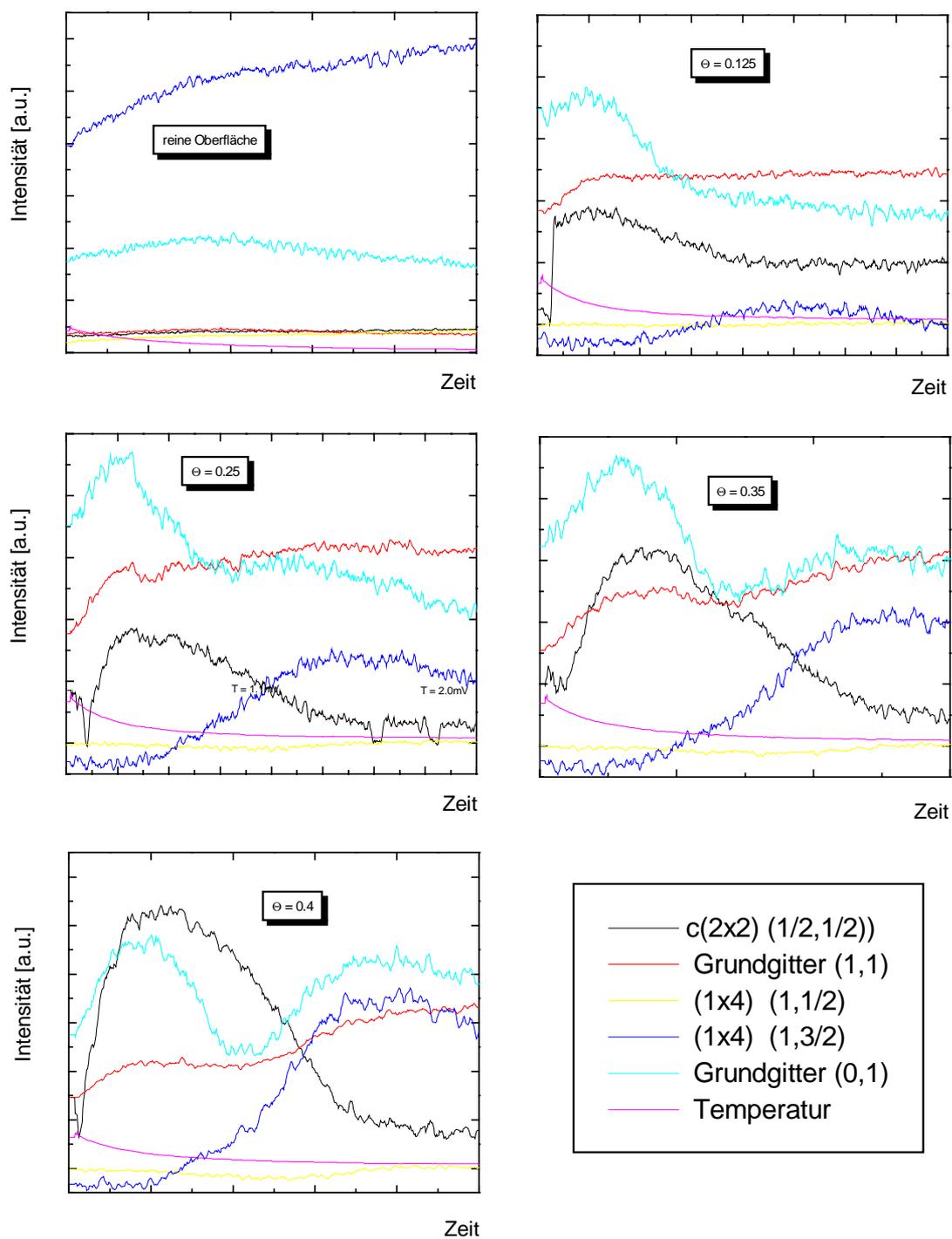


Abb. 46: Intensitätsmessungen verschiedener LEED-Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Bedeckungen, das Abkühlen von 800K auf 300K dauert etwa 10 Minuten

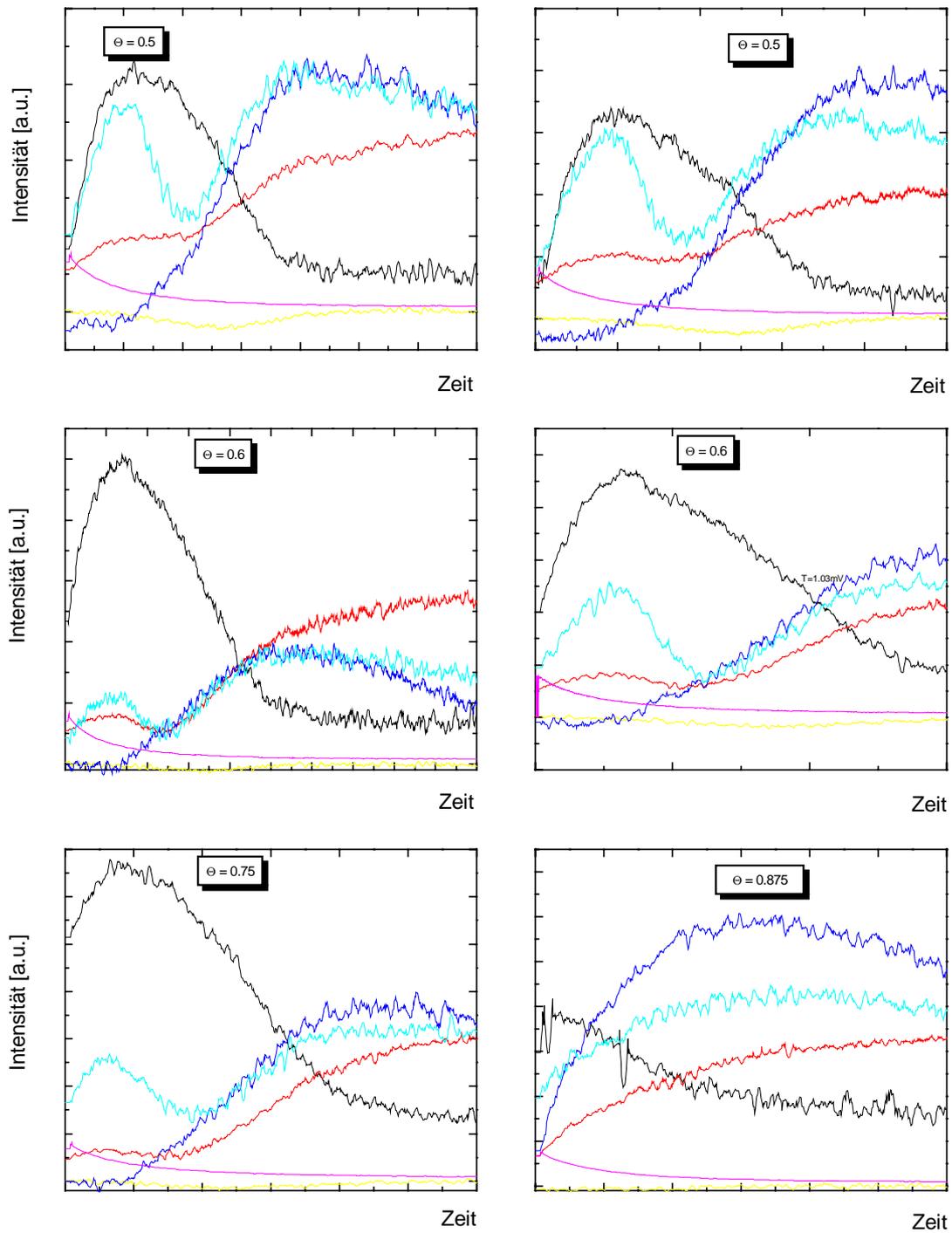


Abb. 46: Intensitätsmessungen verschiedener LEED-Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Bedeckungen, das Abkühlen von 800K auf 300K dauert etwa 10 Minuten

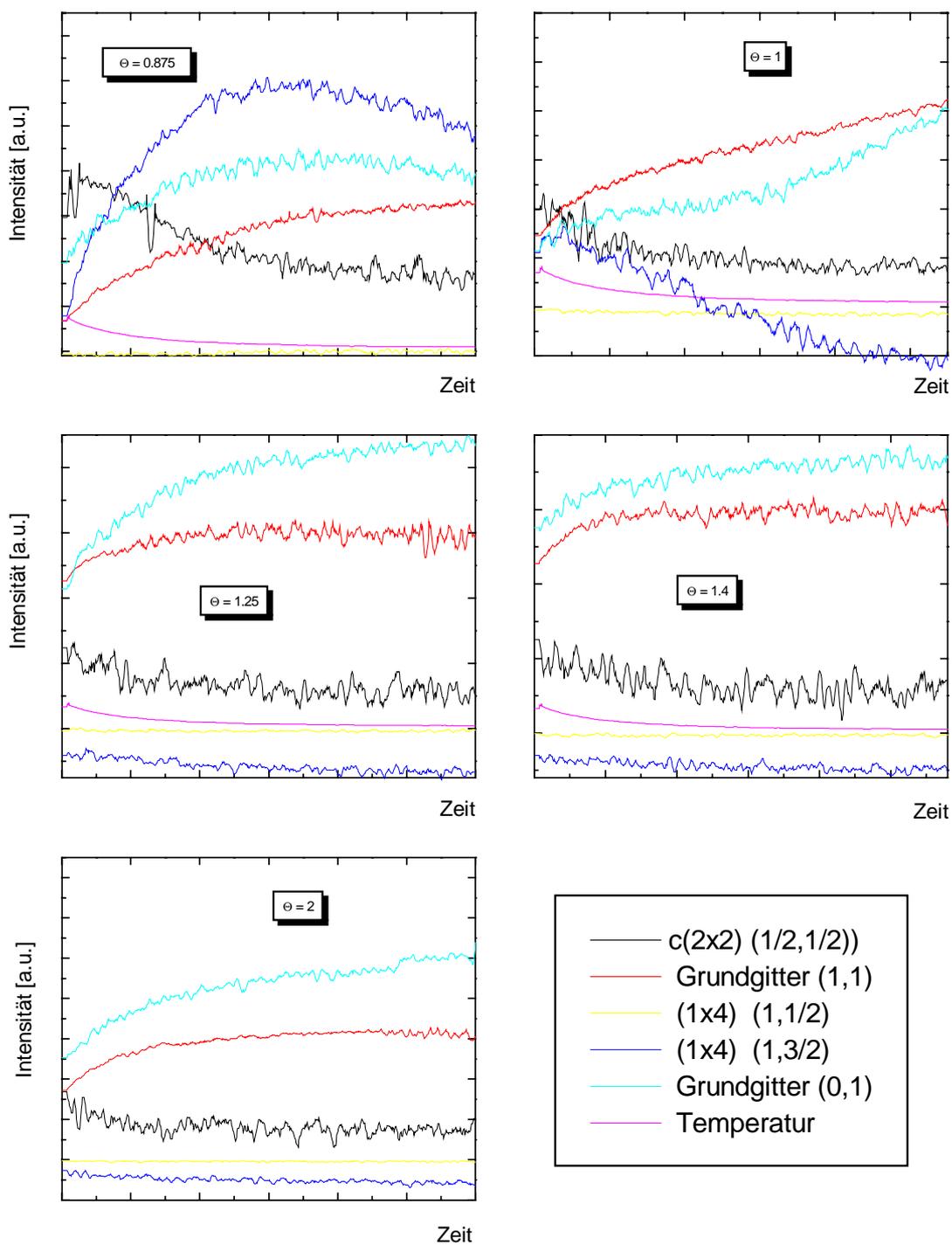


Abb. 46: Intensitätsmessungen verschiedener LEED-Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Bedeckungen, das Abkühlen von 800K auf 300K dauert etwa 10 Minuten

6.2.2 LEED-Phasendiagramm

Aus den temperaturabhängigen Messungen bei verschiedenen Bedeckungen konnte ein LEED-Phasendiagramm (Abbildung 47) erhalten werden, das die Existenzbereiche der einzelnen Überstrukturen verdeutlicht. Hierzu wurden die Intensitäten des $c(2 \times 2)$ - $(\frac{1}{2}/\frac{1}{2})$ -Reflexes und des (1×4) - $(1^3/4)$ -Reflexes für verschiedene Bedeckungen über der Temperatur aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß die Intensität der Reflexe mit steigender Bedeckung zunimmt, bei Erreichen der Monolage jedoch auf Null absinkt. Ferner erkennt man einen optimalen Temperaturbereich für die $c(2 \times 2)$ -Phase zwischen 550 K und 450 K, die (1×4) -Struktur zeigt ihre deutlichste Ausbildung bei Raumtemperatur.

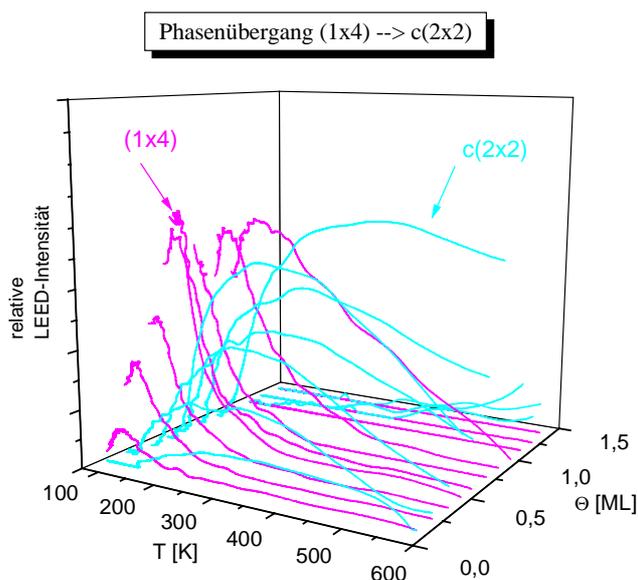


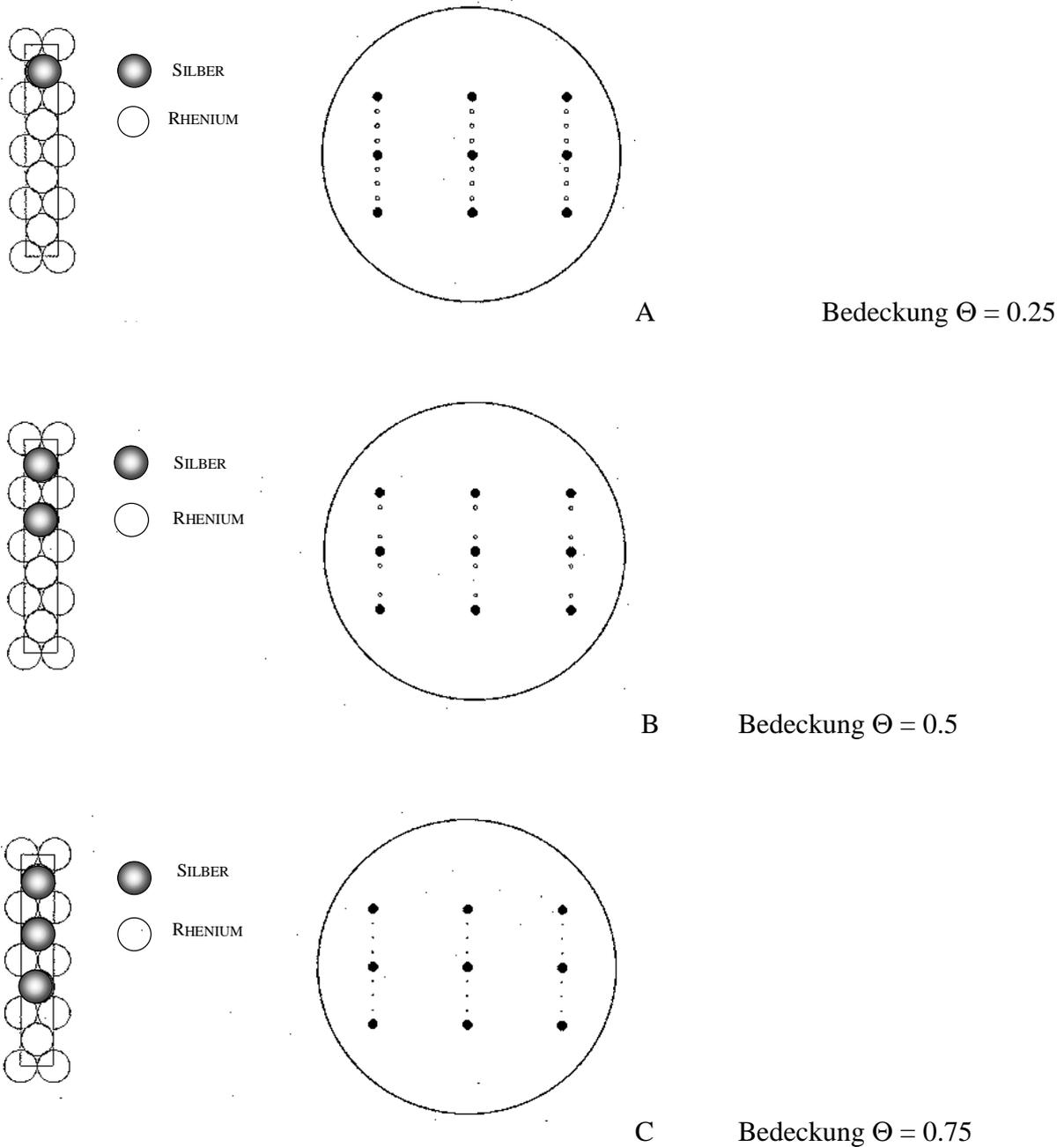
Abb. 47: LEED-Phasendiagramm

Übergang der $c(2 \times 2)$ - in die (1×4) -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur und der Bedeckung

6.2.3 kinematische LEED-Rechnungen

Außer unterhalb von 0.1 ML wurde über den gesamten Submonolagenbereich eine (1x4)-Struktur gefunden, bei der der zentrale (1, 1/2)-Reflex nicht bzw. nur sehr schwach zu sehen ist.

Von Klaus Schmidt durchgeführte kinematische LEED-Rechnungen zeigen die erwarteten Beugungsbilder für verschiedene (1x4)-Strukturen:



Dies legt den Schluß nahe, daß über einen weiten Bedeckungsbereich die Struktur B vorliegt.

6.2.4 Multilagenbereich

Aufgrund der ähnlichen Atomradien von Rhenium ($r = 2.76 \text{ \AA}$) und Silber ($r = 2.89 \text{ \AA}$) gehen wir davon aus, daß das Silber bevorzugt in den Gräben der anisotropen $\text{Re}(10-10)$ -Oberfläche adsorbiert. Die bei Raumtemperatur stabilen Phasen sind die (1×4) - (eingeschränkt, siehe Kapitel 6.2.2) sowie die (1×1) -Phase. Dies bedeutet, daß das Silber in $[1-210]$ -Richtung zunächst die Gitterkonstante des Rheniums annimmt. Es ist zu erwarten, daß es im Multilagenbereich zu Relaxationen im Silberfilm kommt, so daß schließlich die Gitterkonstante des Silbers erreicht wird.

In der Tat zeigen unsere LEED-Untersuchungen, daß bereits nach Abschluß der zweiten Lage aufgespaltene Reflexe in $[1-210]$ -Richtung erscheinen, wobei getemperte Filme nach zwei Lagen, nicht getemperte erst nach 3-4 Lagen dieses Verhalten zeigen. Wie bereits erwähnt und wie die LEED-Untersuchungen des Submonolagenbereichs nahelegen, besetzt das Silber zunächst die Gräben der Re-Oberfläche, die Monolage entspricht dann der vollständigen Auffüllung aller Gräben. Mit steigender Bedeckung ($\Theta > 8 \text{ ML}$) sehen wir die Ausbildung einer Facettenstruktur, die sich im LEED-Bild durch laufende Reflexe in $[0001]$ -Richtung manifestiert, wobei nun die (1×1) -Reflexe nicht mehr aufgespalten sind, sondern das Silbergitter repräsentieren.

Abbildung 48 zeigt die mögliche Entstehung der Facetten sowie eine schematische Darstellung des Multilagenbereichs.

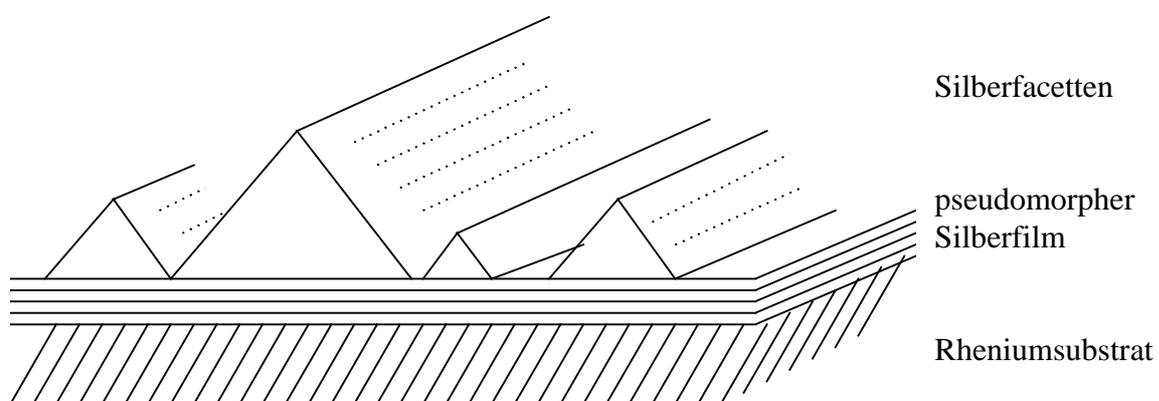
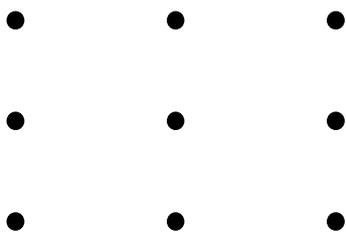
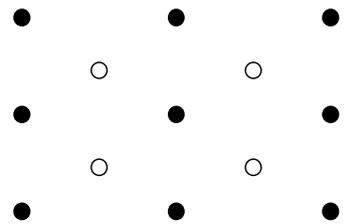


Abb. 48: Multilagenfilm von Ag auf $\text{Re}(10-10)$



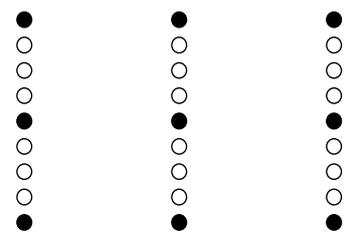
(1x1)-Phase

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Bereich von 0.1 bis 1 Monolage die reversibel ineinander überführbaren Strukturen $c(2 \times 2)$ – (1×4) – (1×1) existieren.



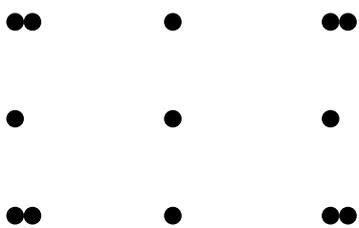
$c(2 \times 2)$ -Phase

Die $c(2 \times 2)$ -Phase stellt die Hochtemperaturphase dar und existiert bei Temperaturen zwischen 500 K und 800 K.



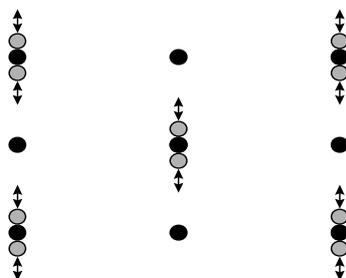
(1x4)-Phase

Die (1x4)-Phase ist eine metastabile Raumtemperaturphase, die sich langsam in eine (1x1)-Phase umwandelt. In den ersten beiden Lagen beobachten wir pseudomorphes Wachstum des Silbers auf der $Re(10-10)$ -Oberfläche



aufgespaltene Reflexe

Nach Abschluß der zweiten Lage treten in $[1-210]$ -Richtung aufgespaltene Reflexe auf, die durch die Gitterabweichung zwischen Silber und Rhenium bedingt sind.



laufende Reflexe

Im Multilagenbereich sehen wir deutlich dreidimensionales Wachstum mit Facettenbildung, die im LEED-Bild laufende Reflexe in $[0001]$ -Richtung erzeugt.

Abb. 48: LEED-Phasen im Monolagen und Multilagenbereich

6.3 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Auger-Elektronenspektren wurden zunächst zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung bzw. der Reinheit der Oberfläche vor und nach den Präparationen gemessen.

Vor allem wurden jedoch AES-Experimente durchgeführt, um Aussagen über das Filmwachstum zu gewinnen. Hierzu wurden Serien von Auger-Spektren in Abhängigkeit von der Silberbedeckung bei unterschiedlichen Aufdampfzeiten, Proben temperaturen und Aufdampfmodi (kumulatives/nicht kumulatives Aufdampfen) aufgenommen.

Abbildung 49 zeigt eine typische AES-Serie für Silberbedeckungen von 0 - 3.5 Monolagen, von oben nach unten nimmt die Bedeckung zu.

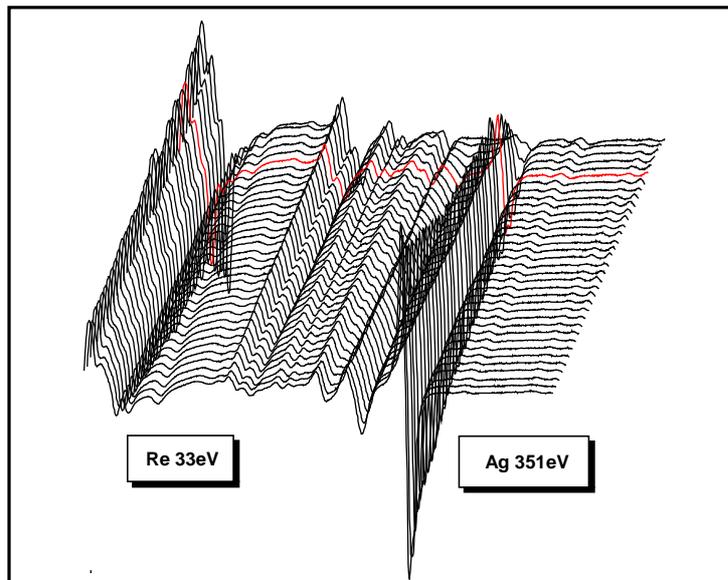


Abb. 49: Auger-Spektrenserie für steigende Silberbedeckungen (von oben nach unten)

Temperaturabhängigkeiten der Auger-Elektronenspektren

Zur Auswertung der Spektren wurden die Auger-Übergänge des Rheniums bei 33eV beziehungsweise bei 176eV (NOO-Übergang) und die des Silbers bei 356eV (MNN) herangezogen. Die Bedeckungsserien wurden mit LEED und Thermodesorptionsexperimenten korreliert. Es wurden kumulative Serien mit getemperter und nicht getemperter Probe sowie Serien mit Neupräparation der Oberfläche zwischen den einzelnen Bedampfungen durchgeführt. Abbildung 49 zeigt den Verlauf der Intensitäten der AES-Übergänge in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit, d.h. der Bedeckung für

- a) eine mit LEED und Thermodesorption korrelierte Serie mit Präparation vor jedem neuen Aufdampfen
- b) eine kumulative Serie bei getemperter Probe (650 K)
- c) eine kumulative Serie bei Raumtemperatur
- d) eine kumulative Serie für den Multilagenbereich

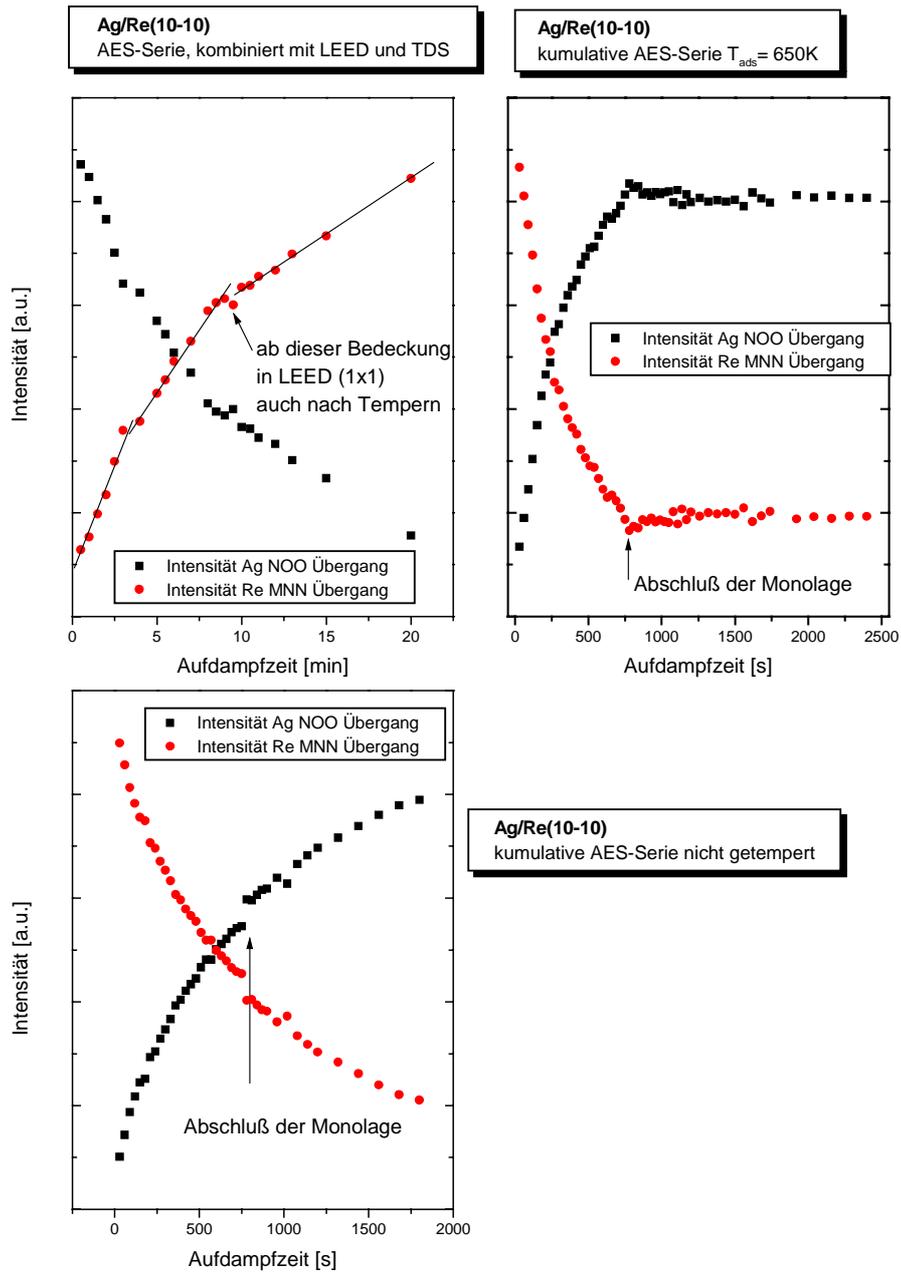


Abb. 49 a-c: Auger-Spektrenserien

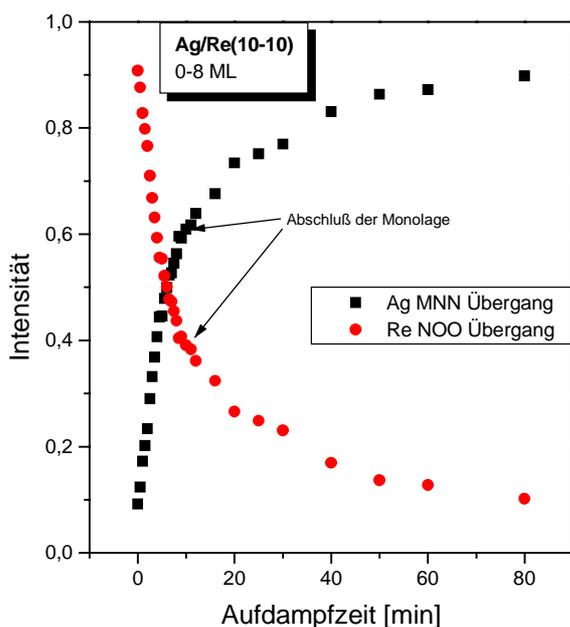


Abb. 49 d: AES-Spektrenserie

Während bei den Intensitätsverläufen der Silber- und Rheniumübergänge für getemperte Proben (Abbildung 49 a, b und d) unabhängig von Präparationsmodus charakteristische Steigungs-änderungen bei Bedeckungen, die wir mit 0,5 und 1 ML korrelieren zu sehen sind, was auf ein vollständiges Ausbilden der ersten Lage schließen läßt, führt kumulatives Aufdampfen bei Raumtemperatur (Abbildung 49 c) zu einem eher exponentiellen Verlauf (Hinweis auf drei-dimensionales Wachstum), der jedoch beim Erreichen der Monolage einen Sprung zeigt.

Im Submonolagenbereich sehen wir zunächst einen linearen Anstieg der Intensität des Ag-Signals (respektive einen linearen Abfall der Re-Intensität) bis zur halben Monolage, gefolgt von einem weiteren linearen Bereich mit anderer Steigung bis 1 ML und danach eine nicht mehr lineare, sondern exponentielle Abhängigkeit der Intensität von der Bedeckung. Lediglich für die getemperten, kumulativ aufgetragenen Filme bleiben die Auger-Intensitäten zunächst relativ konstant. Die Untersuchungen zeigen auch, daß das Re-Signal selbst bei Bedeckungen über 10 ML nicht verschwindet, was (ebenso wie der generelle Kurvenverlauf) auf 3-D-Wachstum bei höheren Bedeckungen hindeutet. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der LEED-Untersuchungen, die für höhere Bedeckungen Facettenbildung zeigen. Diese Daten suggerieren einen Stranski-Krastanov-Mechanismus für das Wachstum von Ag auf Re(10-10).

Es konnte auch gezeigt werden, daß zwar das Tempern nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur einen Einfluß auf das Filmwachstum besitzt, es macht jedoch keinen Unterschied, ob auf eine getemperte Probe aufgedampft oder bei Raumtemperatur aufgedampft und anschließend getempert wird. Ebenso hat die Aufdampfrate keinen Einfluß auf das Filmwachstum, wenn der Film bei oder nach jedem Bedampfen getempert wird. Es wurden Untersuchungen mit Aufdampfzeiten von 1 ML pro Minute bis zu 1 ML in 10 Minuten durchgeführt.

Abbildung 50 zeigt den Verlauf der Re- und Ag-Intensitäten während des Temperns sowie des Abkühlens und nach erneutem Heizen eines Raumtemperaturfilms.

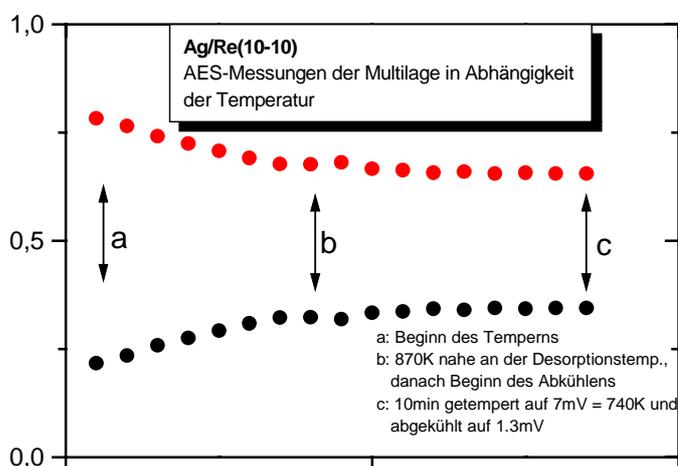


Abb. 50: Auger-Intensitäten von Ag und Re in Abhängigkeit der Temperatur

Es zeigt sich, daß erstmaliges Tempern einen deutlichen Einfluß auf die AES-Intensitäten hat, wohingegen folgendes Abkühlen und erneutes Heizen sich nicht mehr auf den Silberfilm auszuwirken scheinen.

Zur Überprüfung der Stabilität des Films unter den Bedingungen der Auger-Experimente wurden Filme unterschiedlicher Dicke (Submonolage und Multilage) über mehrere Stunden dem Elektronenbeschuß der Auger-Kanone ausgesetzt. Hierbei wurde wie in allen durchgeführten AES-Messungen mit einer Primärenergie von 2500 V und einem Primärelektronenstrom von 2 mA gearbeitet, was zu Probenströmen von 6-8 μA geführt hat.

Abbildung 51 zeigt, daß der Silberfilm durch die Messung nicht verändert oder zerstört wird. Die Intensitäten des Ag- und des Re-Signals bleiben unter Elektronenbeschuß über Stunden konstant, d.h es wird kein Loch in den Film gebrannt, was bei lokalen Schmelzprozessen zu erwarten wäre.

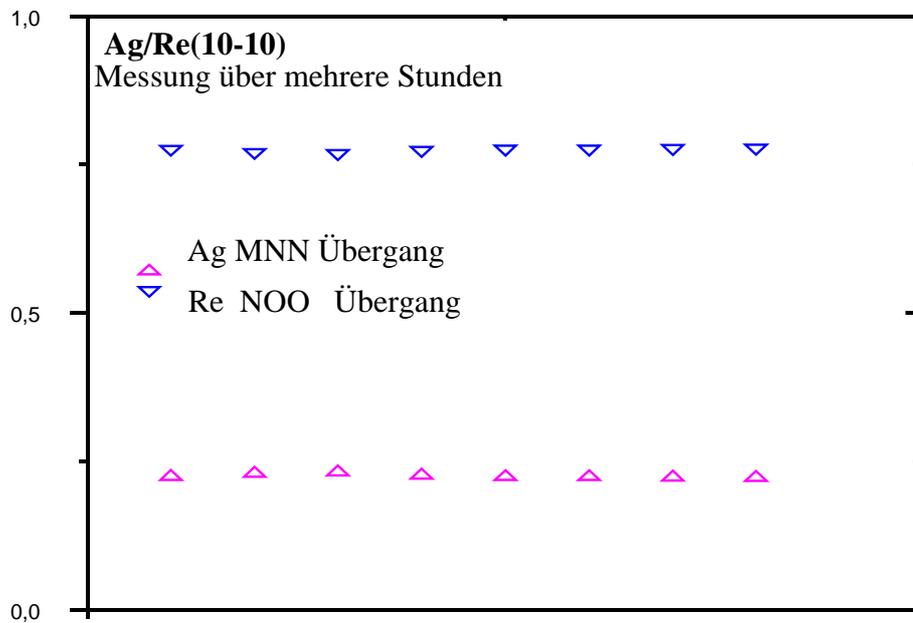


Abb. 51: Auger-Intensitäten während einer Messung über mehrere Stunden

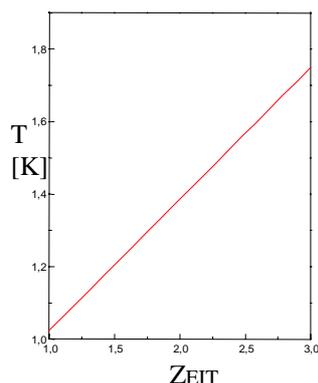
6.4 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

6.4.1 Messung

Es wurden Thermodesorptionsspektren im Bedeckungsbereich von 0-10 Monolagen (ML) bei unterschiedlichen Heizraten und verschiedenen Präparationsmodi des Silberfilms aufgenommen. Eine entscheidende Voraussetzung für die Messung reproduzierbarer und gut auswertbarer TD-Spektren ist eine lineare Heizrate, wie man an Hand der Polanyi-Wigner-Gleichung anschaulich sieht. So geht die Heizrate in die Desorptionsrate R ein, wesentlich ist jedoch, daß Temperaturschwankungen an der Probe ausgeschlossen werden, weil sie sofort zu exponentiellen Veränderungen von R führen.

$$R = -(d\Theta/dt) = k_{\text{des}} \Theta^n = \nu(\Theta) \Theta^n e^{-(E_{\text{des}}(\Theta)/RT)} \quad (8)$$

Θ	=	Bedeckung
β	=	Heizrate
ν	=	Frequenzfaktor
E_{des}	=	Desorptionsenergie
k	=	Boltzmannkonstante
T	=	Temperatur



Zur Aufnahme der Spektren wurde die Probe jeweils bis 1400K geheizt, die Linearität der Heizrate wurde mittels eines PID-Reglers gewährleistet. Die Messungen wurden mit Heizraten zwischen 2 und 20 K/s aufgenommen.

Nach der Desorption war jeweils kein Silber mehr auf der Probe nachweisbar.

Abb. 52: lineare Heizrampe

Es hatte keine Auswirkungen auf die Thermodesorptionsspektren, ob der Kristall zwischen den einzelnen Messungen auf 2300K geheizt wurde oder nicht. Des weiteren hat die Filmpräparation keinen Einfluß auf die TD-Spektren, was verständlich ist, wenn man die

LEED- und AES-Daten hinzuzieht. Die Auger-Untersuchungen haben gezeigt, daß erstmaliges Tempern Veränderungen des Films bewirkt, weiteres Heizen oder getemperte Adsorption (Probentemperatur 700 K) jedoch zu gleichen Resultaten führt (siehe Kapitel 6.3.) Da die Desorption bei Temperaturen oberhalb der Temper-Temperaturen stattfindet, ist einsichtig, daß die Ausgangstemperatur nicht von Bedeutung ist, solange die auf der Oberfläche stattfindenden Prozesse schnell genug sind. Des weiteren sehen wir bei Temperaturen nahe der Desorptionstemperatur keine LEED-Überstrukturen mehr, was nahelegt, daß die schon bei Raumtemperatur mobilen Silberatome eine Art zweidimensionales Gas oder ein zweidimensionales Kondensat ohne Fernordnung bilden.

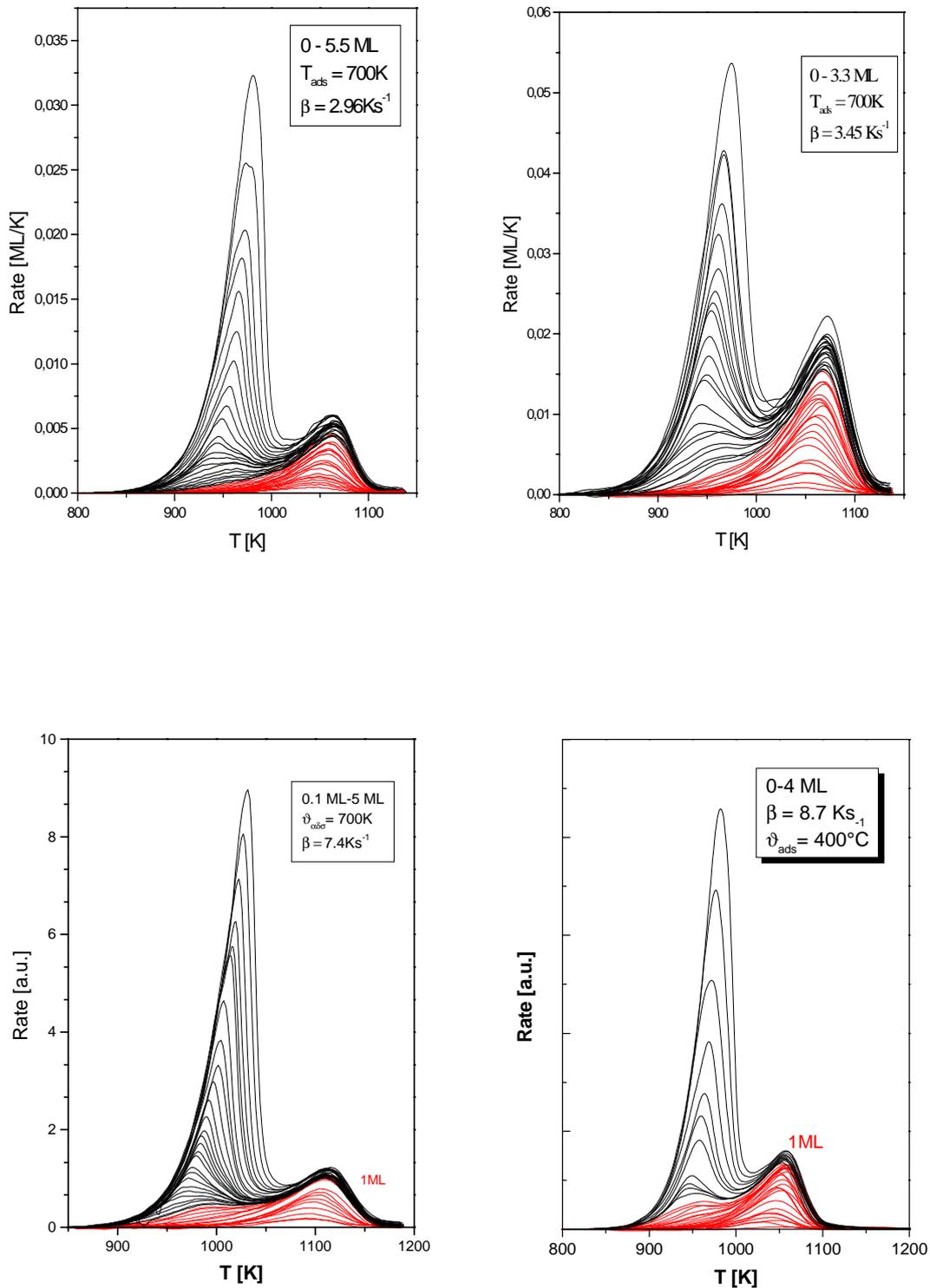


Abb. 53: vier Serien von Thermodesorptionsspektren, die mit unterschiedlichen Heizrate aufgenommen wurden

Abbildung 53 zeigt exemplarisch vier TD-Spektrenserien mit unterschiedlichen Heizraten β . (2.96, 3.45, 7.4, 8.7 Ks^{-1} in der Reihenfolge der Abbildungen).

Wir sehen zwei Desorptionsmaxima, die die Monolage und die folgenden Multilagen repräsentieren. Der Submonolagenbereich ist hierbei besonders interessant. Man erkennt, daß sich bereits eine Schulter auf der Niedertemperaturseite des Monolagenpeaks ausbildet, bevor die Monolage abgeschlossen ist, was die Annahme repulsiver Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen für Bedeckungen nahe der Monolage bei hohen Temperaturen nahelegt. Bis zu einer Bedeckung von ca. 0.8 ML folgt der Submonolagenpeak einer Desorption erster Ordnung. Die Desorption erfolgt jedoch nicht aus einer geordneten LEED-Phase, die LEED-Untersuchungen zeigen keine periodischen Überstrukturen oberhalb von 800 K. Da die Silberatome repulsive Wechselwirkung oberhalb von 450 K zeigen - Umordnung zur $c(2 \times 2)$ - aus der (1×4) -Phase - scheint die Mobilität der Adatome und damit der „benötigte Platz“ für jedes Silberatom die Desorptionstemperatur stark zu beeinflussen (siehe auch Desorptionsenergie). Ab der Bedeckung, bei der im Submonolagenbereich die Schulter erkennbar wird, ist im LEED keine $c(2 \times 2)$ -, sondern nur noch die (1×4) -Phase zu beobachten (siehe dort). Des Weiteren ist festzuhalten, daß mit steigender Bedeckung bis hin zu $\Theta = 1$ eine Verschiebung dieser Schulter zu niedrigeren Temperaturen stattfindet.

Im Bereich zwischen 1 und 2 ML deutet der Verlauf der TD-Spektren auf eine Desorption nullter Ordnung hin, gefolgt von einer ebenfalls nullter Ordnung suggerierenden Desorption der Multilagen. Wir können die Desorptionen der zweiten und folgenden Lagen in den Thermodesorptionsspektren aufgrund zweier unterschiedlicher Anstiegsflanken unterscheiden, gleichzeitig sehen wir in der Elektronenbeugung für die zweite Lage pseudomorphes Wachstum, für höhere Bedeckungen jedoch aufgespaltene Reflexe, die den Gittermisfit widerspiegeln. Für $1 < \Theta < 2$ sehen wir im LEED eine (1×1) -Struktur, für höhere Bedeckungen jedoch eine aufgespaltene (1×1) -Phase.

6.4.2 die Bedeckungsgrad-Kalibrierung

Als Bedeckung $\Theta = 1$ sehen wir die Monolagenbedeckung an, bei der alle Gräben der Rheniumoberfläche mit Silber gefüllt sind, was zu einem Verhältnis von Re-Atomen der obersten Substratlage zu Ag-Atomen des Adsorbatfilms von 1:1 führt.

Integriert man die Desorptionsspektren von der Hochtemperaturseite zur Niedertemperaturseite, so erhält man sogenannte Layerplots, wenn man die Rate gegen die aktuelle Restbedeckung aufträgt. Abbildung 54 zeigt die Auftragung der Rate gegen die Bedeckung, also einen Layerplot. Von rechts nach links kann man so für die einzelnen Anfangsbedeckungen Θ vor der Desorption den Verlauf der Desorptionsrate mit der Restbedeckung verfolgen.

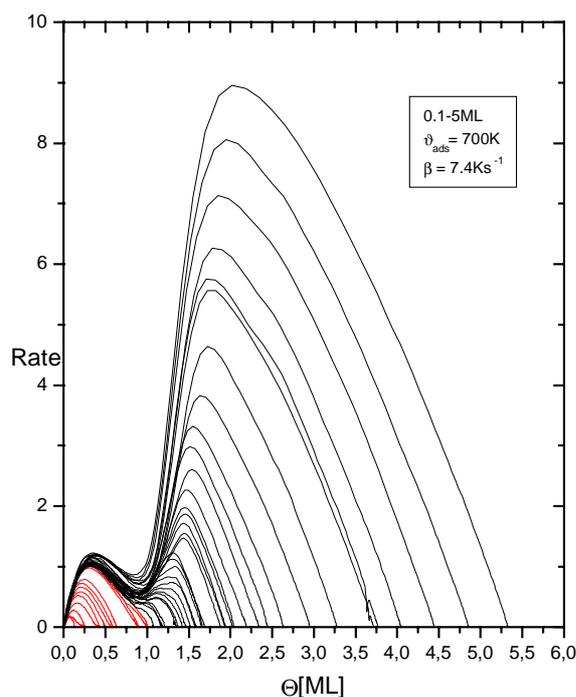


Abb. 54: Layerplot

Man kann einem Layerplot besonders gut die einzelnen Lagen bzw. Desorptionszustände entnehmen, wobei Θ die auf der Oberfläche verbliebene Restbedeckung ist ⁷².

Mit Hilfe dieser Auftragung kann eine bequeme Monolagenbedeckungsbestimmung vorgenommen werden, wobei als Monolage diejenige Anfangsbedeckung gewählt wird, bei der die Desorptionsrate nach dem Hochtemperaturzustand nahezu auf Null zurückgeht, ohne daß bereits der Hochtemperatur-TD-Zustand besetzt wird. Für höhere Anfangsbedeckungen

bildet sich ein Minimum zwischen dem ersten und zweiten Zustand aus, das sich mit steigender Anfangsbedeckung nach rechts, d.h. zu höheren Restbedeckungen, verschiebt. Offenbar können Ag-Atome aus dem zweiten in den ersten Zustand wechseln. Wie unsere Elektronenbeugungsexperimente zeigen, erfolgt die Desorption nicht aus einer geordneten Phase, sondern eher aus einer Phase, die als zweidimensionale Flüssigkeit oder zweidimensionales Gas angesehen werden kann, d.h. die Adsorbatteilchen sind nicht mehr in den Gräben der Rheniumoberfläche lokalisiert, was durchaus zu einer Bedeckung der ersten Lage führen kann, die größer ist als die nominale Monolagenbedeckung, bei der gerade und ausschließlich alle Gräben der Oberfläche gefüllt sind. Wir wissen, daß bei Temperaturen, die deutlich unterhalb der Desorptionstemperatur liegen die Ag-Atome auf der Oberfläche mobil sind und die Gräben des Substrats überwinden können. Des weiteren ist bereits bei Temperaturen $T > 800$ K keine periodische Überstruktur des Adsorbats mehr zu erkennen. Geht man von einem 'freitragenden' Silberfilm auf der Oberfläche aus, so ist aufgrund geometrischer Überlegungen ein Verhältnis Silber- zu Rheniumatomen von 1.5:1 möglich, wie Abbildung 55 schematisch verdeutlicht. Die hier durchgeführte Monolagen-Eichung ist konsistent mit den LEED- und AES-Schlußfolgerungen. Wir sehen ab der Monolagenbedeckung in der Elektronenbeugung keine (1x4)- sondern nur noch eine (1x1)-Struktur und in den Auger-Spektren eine Änderung der Steigung im Intensitätverlauf des Ag- bzw. des Re-Signals. Die Bedeckung, bei der wir nur noch die (1x1)-Phase sehen und bei der die Steigungsänderung in AES auftritt entspricht derjenigen (aus dem Layerplot erhaltenen) Anfangsbedeckung, bei der die Desorptionsrate nach dem Hochtemperaturzustand minimal wird. Im weiteren wird diese Bedeckung $\Theta = 1$ gesetzt und dient als Referenz.

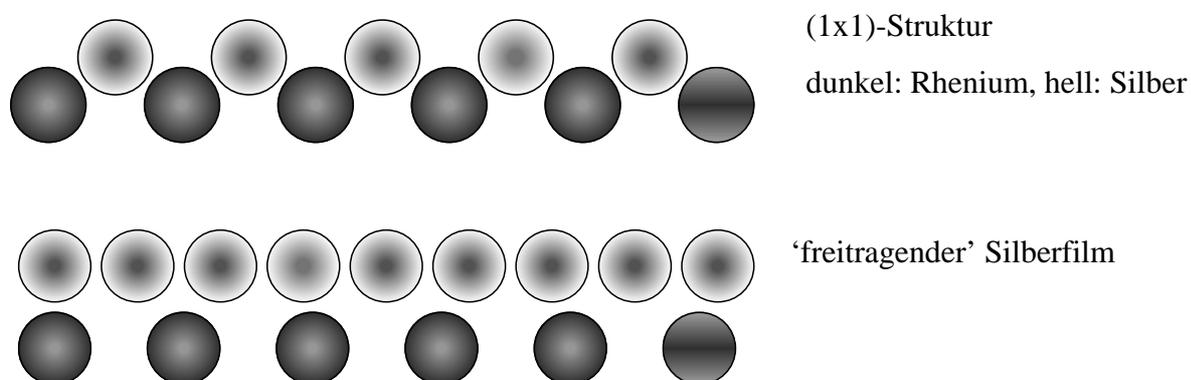


Abb. 55: (1x1)- und 'freitragender' Silberfilm

6.4.3 Bestimmung der Desorptionsordnung

Aus dem Verlauf der Thermodesorptionsserien sowie der 'Layerplots' schließen wir darauf, daß die Monolage nach erster Ordnung bzw. einer gebrochenzahligen Ordnung nahe Eins desorbiert, die Multilage hingegen nach nullter Ordnung. Für den Multilagen-Peak sehen wir eine gemeinsame Anstiegsflanke der Thermodesorptionspektren verschiedener Anfangsbedeckungen, was kennzeichnend ist für eine Desorption nullter Ordnung^{73 74}. Im Monolagenbereich hingegen ist keine gemeinsame Flankenbildung erkennbar, die Desorptionsmaxima liegen bei der gleichen Desorptionstemperatur, was auf eine Desorptionsordnung von Eins hinweist⁷⁵.

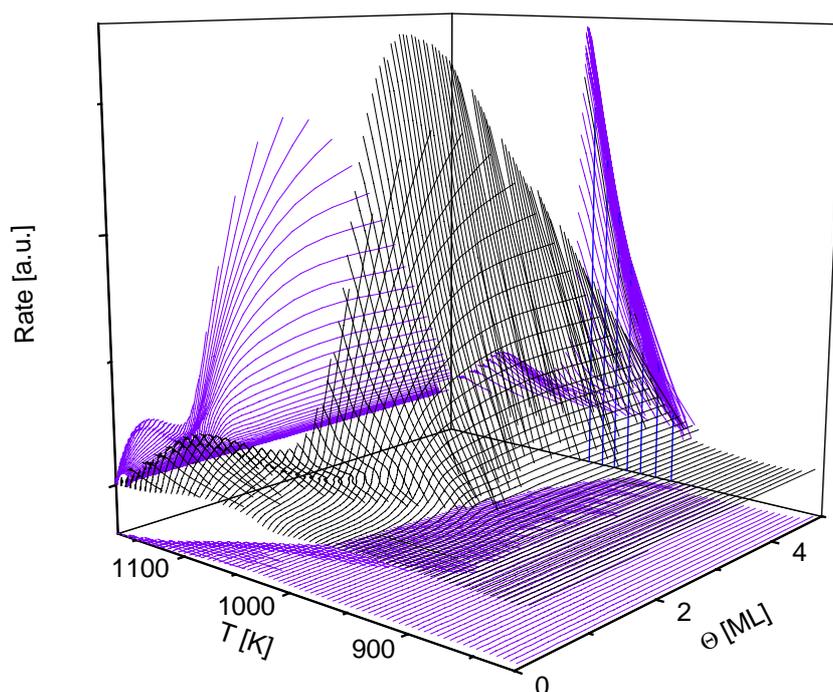


Abb. 56: Thermodesorptionsfläche mit Projektionen in die Isothermen- und Isosterenebene, Darstellung nach R. Wagner⁷⁶

Zur genaueren Untersuchung der Desorptionsordnung wurden sogenannte 'Orderplots' - logarithmische Darstellungen der Rate als Funktion der Bedeckung - angefertigt. Hierzu werden aus einer TD-Spektren-Serie die jeweiligen Restbedeckungen bei einer bestimmten

Temperatur für alle Spektren der Serie ermittelt, wie Abbildung 56 verdeutlicht. Man erhält so Desorptionsisothermen ⁷⁷.

$$\ln(d\Theta/dT) = n \ln\Theta + \ln v - (\Delta E_{\text{des}}/kT) \quad (22)$$

Anhand der Polanyi-Wigner-Gleichung läßt sich nach Umformen erkennen, daß eine Auftragung des Logarithmus der Desorptionsrate über dem Logarithmus der Bedeckung für konstante Temperatur eine Gerade liefert, deren Steigung die Desorptionsordnung wiedergibt. Dabei wird jedoch von der Vereinfachung ausgegangen, daß der Frequenzfaktor sowie die Desorptionsenergie von der Bedeckung unabhängig sind, was, wie später gezeigt wird (siehe Kapitel 6.4.4.) nicht grundsätzlich zutreffen muß, so daß die Information aus den 'Orderplots' mit Vorsicht zu betrachten ist.

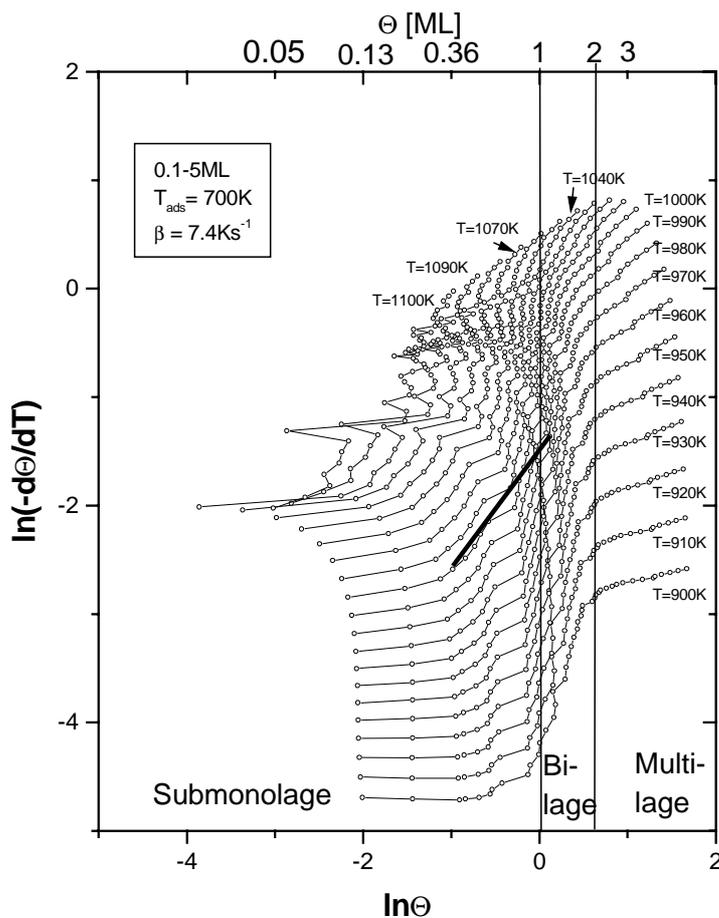


Abb. 57: Orderplot

In Abbildung 57 ist $\ln(d\Theta/dT)$ gegen $\ln\Theta$ aufgetragen, Parameter der Kurven ist die jeweilige Temperatur T , zu der die entsprechenden Restbedeckungen gehören. Wir sehen für den Submonolagenbereich eine sich ändernde Desorptionsordnung, wobei anzumerken ist, daß aufgrund der geringen Punktdichte - die Thermodesorptionsspektren-Serien wurden nur in Schritten von 0.1 ML gemessen - der Verlauf zu grob und fehlerbehaftet dargestellt ist. Für Bedeckungen bis 0.05 - 0.2 ML sieht man nur einen schwachen Anstieg, danach ist die Desorptionsordnung nahe 1, wie die zur Verdeutlichung eingezeichnete 45° Gerade zeigen soll. Zwischen 0.2 und 0.6 ML stimmt der Anstieg der Isothermen relativ gut mit dieser Geraden überein, im Bereich von 0.6 - 0.8 ML ist jedoch eine Stufe zu erkennen. Dies ist auch der Bedeckungsbereich, ab dem wir keine $c(2 \times 2)$ -Phase in LEED mehr erkennen können. Von 0.8 ML bis 1.0 ML ist der Anstieg dann jedoch deutlich steiler, was eine Desorption höherer Ordnung mit geänderten Wechselwirkungen der Teilchen untereinander suggeriert. In der Elektronenbeugung sehen wir hier nur noch die (1×4) -Struktur. Es ist allerdings möglich, daß in diesem Bereich bei Temperaturen > 800 K die Bedeckung bereits größer ist als die zuvor definierte, nominelle Monolagenbedeckung, da aus einem zweidimensionalen Gas oder Kondensat desorbiert wird (siehe hierzu vorangegangenes Kapitel und LEED).

Zwischen erster Lage und höheren Lagen ist die Desorptionsordnung in den Layerplots physikalisch unsinnig hoch, die Plots haben hier keine Aussagekraft.

Im Bereich der Multilagen sehen wir eine geringe Steigung der Kurven, jedoch keine nullte Ordnung.

Weiter fällt auf, daß das Desorptionsverhalten bei den Hochtemperatur-Isothermen von den Tieftemperatur-Isothermen abweicht, was für Temperaturen > 1050 K verständlich ist, da hier die Multilagen bereits desorbiert sind.

Da weder der Frequenzfaktor, noch die Desorptionsenergie von der Bedeckung unabhängig sind und wie später gezeigt wird (siehe Kapitel 6.4.4), gerade im Submonolagenbereich sehr stark von Θ abhängen und aufgrund der geringen Anzahl an Meßwerten im Submonolagenbereich bleibt daher festzustellen, daß diese Methode nicht die gewünschte Aussagekraft hier besitzt.

6.4.4 Energetik

Eine einfache Abschätzung der Desorptionsenergie für Desorptionen erster Ordnung ist durch die Methode von Redhead gegeben ³⁸. Es wird allerdings vorausgesetzt, daß der Frequenzfaktor und die Desorptionsenergie unabhängig von der Bedeckung sind. Die Größe des Frequenzfaktors wird mit $\nu = 10^{13} \text{s}^{-1} = kT/h$ angegeben.

$$\Delta E_{\text{des}}/RT_{\text{max}} = \ln(\nu T_{\text{max}}/\beta) - 3.64 \quad (9)$$

Hieraus ergibt sich eine Desorptionsenergie von 289 kJ/mol.

Eine semiempirische Abschätzung von Miedema und Dorleijn ⁷⁸ ergibt einen Wert von 350 kJ/mol für Ag auf Re, wobei die Oberflächenorientierung nicht berücksichtigt wird. Die Metallatome werden hierbei als makroskopische Metallteilchen behandelt. Die Adsorptionsenergie wird dann unter Verwendung der Fläche, der Oberflächenenergie bei 0 K und der Lösungsenergie des Adsorbats im Substrat berechnet.

Genauere Auswertemethoden sind das Verfahren nach Bauer sowie das nach Habenschaden und Küppers, die im folgenden näher beschrieben und angewendet werden sollen ⁷⁹.

6.4.4.1 das Verfahren nach Bauer

Das Verfahren nach Bauer aus dem Jahr 1975 ist ursprünglich eine graphische Auswertemethode. Hier wurde jedoch ein rechnergestütztes Auswerteprogramm verwendet, das von Schlatterbeck und Wagner auf der Grundlage des Bauerschen Verfahrens entwickelt wurde. Zunächst wurden die Spektren von der Hochtemperaturseite her integriert, um zu einer Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Bedeckungsgrades zu gelangen.

In Abbildung 58 ist für verschiedene Anfangsbdeckungen die bei der jeweiligen Temperatur T noch auf der Oberfläche vorhandene Restbedeckung Θ gegen die Temperatur aufgetragen.

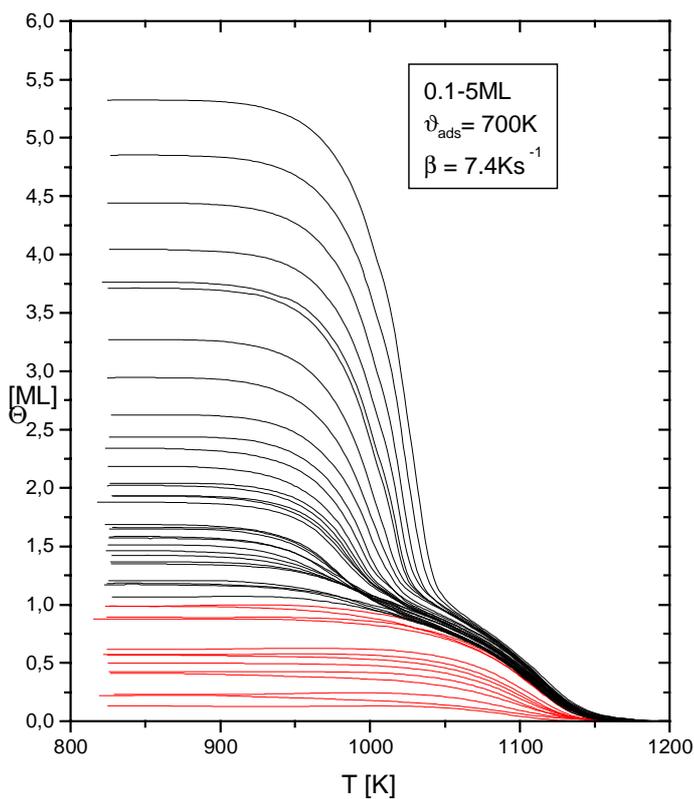


Abb. 58: *differentielle Substratbedeckung, Restbedeckung Θ als Funktion der Temperatur für verschiedene Anfangsbedeckungen*

Bauer et al ⁴⁵⁻⁴⁷ definieren die Lebensdauer $\tau(\Theta)$ eines Zustands oder Teilchens auf der Oberfläche als

$$\tau(\Theta) = \Theta/R = \Theta/(d\Theta/dT) \quad (16a)$$

da Θ stark von T abhängt, ist auch τ von T abhängig:

$$\tau(\Theta, T) = \Theta(T)/(d\Theta/dT) \quad (16)$$

Aus den TD-Spektren erhält man zu einer Desorptionsrate R einen Bedeckungsgrad Θ und eine Temperatur T . Aus diesen Wertetripeln $(-d\Theta/dT, \Theta, T)$ läßt sich dann die Lebensdauer τ berechnen.

In einer Auftragung $\ln\tau = f(\Theta)$ werden Punkte gleicher Temperatur zu einem Satz von Isothermen zusammengefaßt. Man erhält eine Darstellung der Bedeckungsgradabhängigkeit der Lebensdauer, die in Abbildung 59 dargestellt ist.

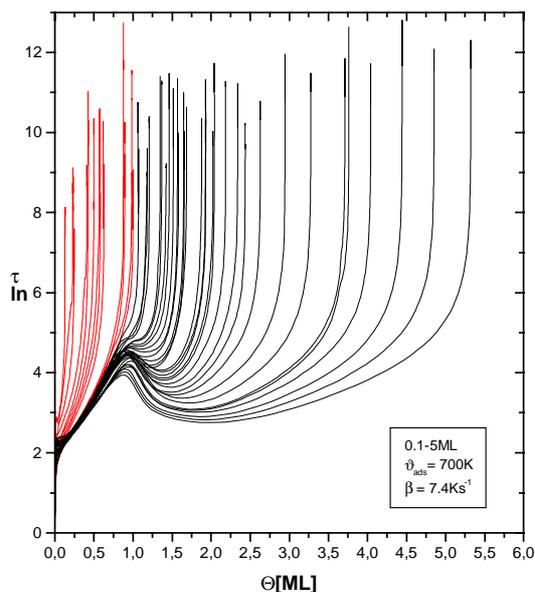


Abb. 59: Darstellung der logarithmischen Lebensdauer $\ln \tau$ über der Bedeckung Θ

Die erhaltenen Wertetripel (Θ , $\ln \tau$, T) werden im nächsten Schritt nach der Temperatur umsortiert. Eine Auftragung von $\ln \tau$ über der Temperatur liefert für jedes Spektrum eine Arrheniusgerade, aus deren Anstieg die Desorptionsenergie und aus deren Absolutglied der Frequenzfaktor berechnet werden kann, gemäß:

$$\ln \tau = -\Delta E_{\text{des}}^*/(kT) + \ln(\beta/v) \quad (22)$$

Man gelangt so zu Wertetripeln (Θ , ΔE_{des} , v) für jedes Spektrum. Abbildung 60 zeigt den erhaltenen Verlauf der Desorptionsenergie sowie des Frequenzfaktors mit der Bedeckung.

Man sieht, daß sich die Desorptionsenergie im Submonolagenbereich sehr stark mit der Bedeckung ändert, für den Multilagenbereich entspricht sie ungefähr der Sublimationsenergie des Silbers.

Zunächst sehen wir für $0 < \Theta < 0.5$ einen starken Anstieg der Desorptionsenergie von ca. 150 auf 270 kJ/mol mit einem Maximum etwa bei einer halben Monolage, was auf attraktive Wechselwirkungen der Adsorbateilchen hindeutet. Danach fällt die Desorptionsenergie jedoch stark ab und erreicht ihr Minimum bei 1 ML. Dies wird verständlich, wenn wir die Ergebnisse der LEED-Untersuchungen heranziehen. Zunächst zeigen sich attraktive Wechselwirkungen in den Phasenübergängen $c(2 \times 2) \rightarrow (1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$, letztere ist die stabilste Phase mit der dichtesten Silberbedeckung.

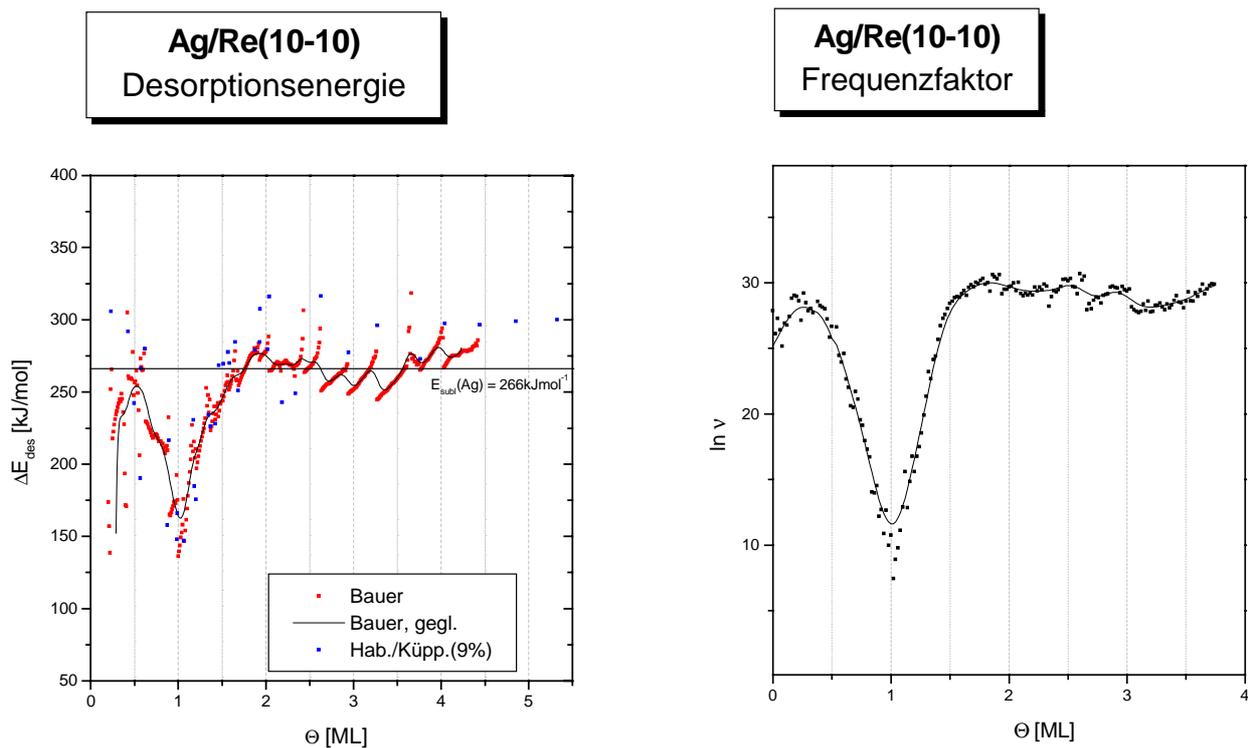


Abb. 60: Desorptionsenergie und Frequenzfaktor als Funktion der Bedeckung

Wir sehen aber auch, daß bei hohen Temperaturen das Silber zunächst eine $c(2 \times 2)$ -Phase ausbildet, weil die Atome offenbar wegen thermischer Anregungen nicht mehr genug Platz in den Gräben haben. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur, also nahe an der Desorptionstemperatur, verschwinden die LEED-Überstrukturen, d.h. das Silber bewegt sich frei auf der Oberfläche. Eine Desorption als Ursache für das Verschwinden der Überstrukturen kann ausgeschlossen werden. Mit steigender Bedeckung kommt es zu einer Erhöhung der repulsiven Wechselwirkungen. Besonders nahe der Monolage ist dies sehr ausgeprägt, hier sehen wir auch keine $c(2 \times 2)$ Struktur mehr.

6.4.4.2 Auswertung nach Habenschaden und Küppers

Die Auswertung nach Habenschaden und Küppers⁶⁶ die sich auf die Polanyi-Wigner-Gleichung stützt, berücksichtigt nur einen kleinen Anfangsbereich (ca. 4%) der Niedertemperaturflanke der Thermodesorptionsspektren. Dies hat den Vorteil, daß man

grundsätzlich die Polanyi-Wigner-Gleichung nullter Ordnung verwenden kann, da in diesem kleinen Bereich eine Abhängigkeit der Desorptionsenergie, des Frequenzfaktors und der Desorptionsordnung von der Bedeckung vernachlässigt werden kann. Für jedes Spektrum wird der natürliche Logarithmus der Desorptionsrate gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, der Anstieg der Geraden liefert die Desorptionsenergie. Die so gewonnenen Daten stimmen bei unserem System gut mit denen der Bauerschen Auswertung überein.

Es wurden mehrere TD-Serien bei verschiedenen Heizraten ($\beta = 8.7, 7.4; 3.5; 2.96 \text{ Ks}^{-1}$) untersucht und ausgewertet. Die Ergebnisse sind für alle Heizraten vergleichbar, daher wurde hier exemplarisch nur einen Spektrenserie für die Heizrate $\beta = 7.4 \text{ Ks}^{-1}$ dargestellt.

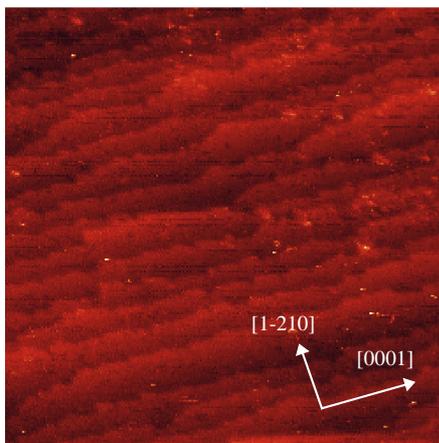
6.5 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Zur Bestimmung des Wachstumsmechanismus sowie der Submonolagenstrukturen der Ag-Filme auf Re(10-10) haben wir rastertunnelmikroskopische Untersuchungen für Bedeckungen von 0-15 ML durchgeführt. Es wurden Ausschnitte von $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ bis $30000 \text{ \AA} \times 30000 \text{ \AA}$ jeweils an verschiedenen Stellen auf der Probenoberfläche untersucht; wir gehen aber davon aus, daß diese Bereiche für die gesamte Oberfläche repräsentativ sind.

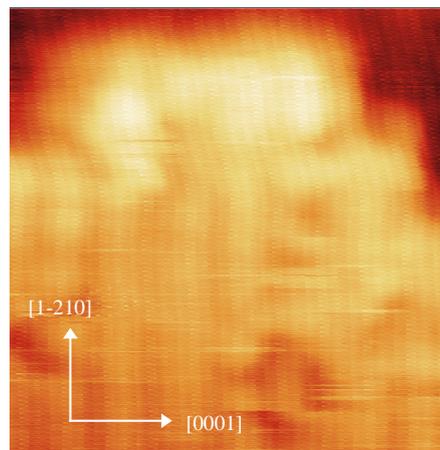
6.5.1 die reine Re(10-10)-Oberfläche

Abbildung 61 zeigt zunächst die reine Oberfläche des Rheniumkristalls.

Im Übersichtsbild $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ zeigt sich, daß die Oberfläche offenbar extrem stark gestuft ist. Man erwartet für durchschnittlich geordnete Oberflächen im allgemeinen Terrassen von $500\text{-}1000 \text{ \AA}$ Breite. Die verwendete Probe zeigt jedoch eine Terrassenbreite von höchstens $80\text{-}150 \text{ \AA}$ über die gesamte Oberfläche. Der Kristall wurde mehrmals makroskopisch vor dem STM verschoben und an verschiedenen Stellen untersucht, wies jedoch immer eine vergleichbar dichte Terrassierung auf. Die Terrassenhöhe entspricht jeweils einer Doppelstufe.



0 ML, $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$
 $I = 0.42 \text{ nA}$, $U = 0.089 \text{ V}$



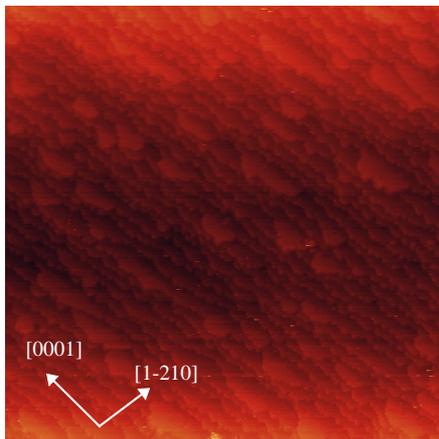
0 ML, $29 \text{ \AA} \times 29 \text{ \AA}$
 $I = 0.12 \text{ nA}$, $U = 0.026 \text{ V}$

Abb. 61: reine Oberfläche, Übersicht und atomar aufgelöst

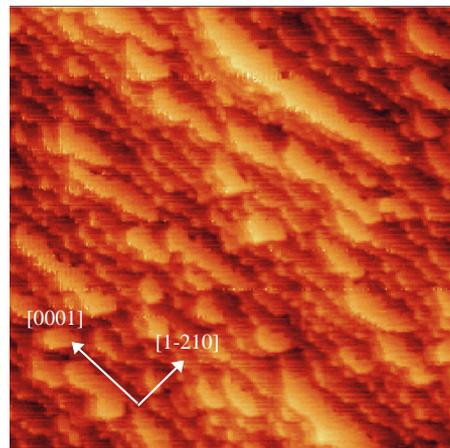
Atomar aufgelöste Bilder der reinen Oberfläche zeigen, daß die Terrassen bzw. Stufenkanten senkrecht zu den Gräben in $[1-210]$ -Richtung verlaufen und daß die Stufenränder auf ihrer Oberseite teilweise mit einer weiteren Reihe von Rheniumatomen dekoriert sind, was auf eine Potentialbarriere an den Stufenkanten, eine sogenannte Schwoebel-Barriere hinweist (siehe hierzu auch Kapitel 4). Außerdem bleibt festzustellen, daß die Re-Oberfläche beträchtliche Fehlstellen aufweist.

6.5.2 Wachstumsmodus

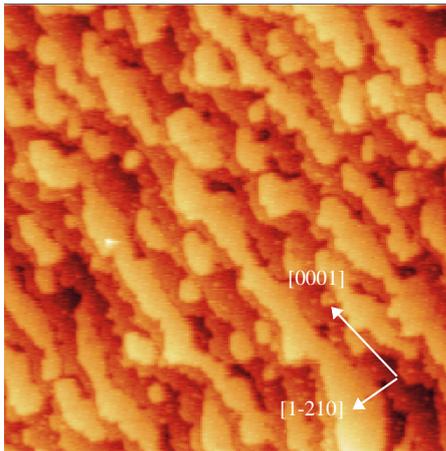
Im folgenden wurde Silber auf die Oberfläche aufgebracht und die Keimbildung und der Wachstumsmodus untersucht. Man sieht, daß sich das Silber zu Inseln zusammenlagert, die kompakt und monoatomar hoch sind. Interessant ist, daß keine Dekoration der Stufenkanten mit Silber stattfindet, sondern selbst bei sehr geringer Bedeckung das Silber koagulierte. Mit steigender Silberbedeckung nimmt lediglich die Inseldichte zu, wie die folgende Abbildung zeigt.



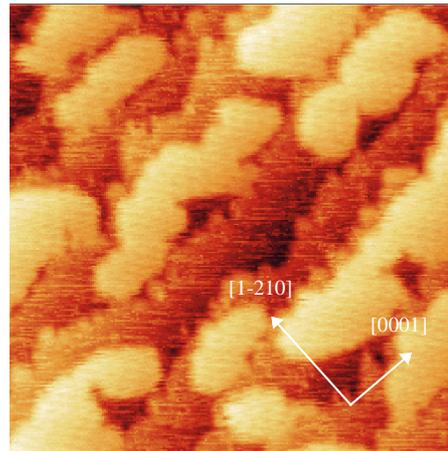
0.25 ML, 2000 Å x 2000 Å
I = 0.30 nA, U = 0.089 V



0.3 ML, 1500 Å x 1500 Å
I = 0.84 nA, U = 0.08 V

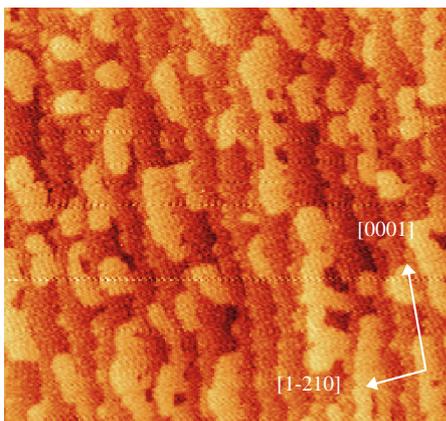


0.5 ML, 843 Å x 843 Å
I = 0.12 nA, U = 0.029 V

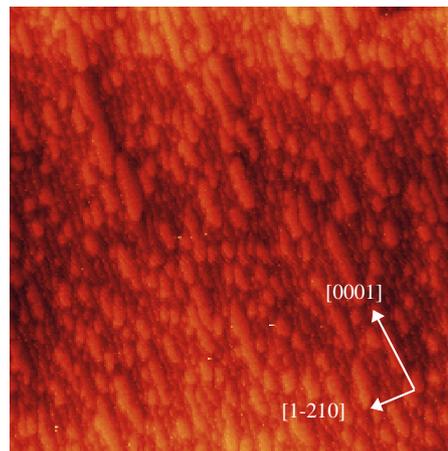


0.5 ML, 500 Å x 500 Å
I = 0.30 nA, U = 0.106 V

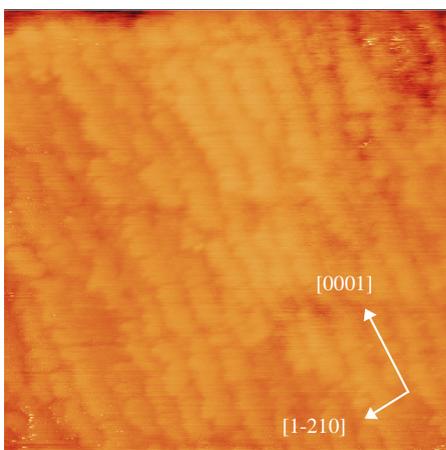
Man erkennt, daß die Inseln kompakt sind, jedoch weisen einige Inseln ausgeprägte Fehler auf.



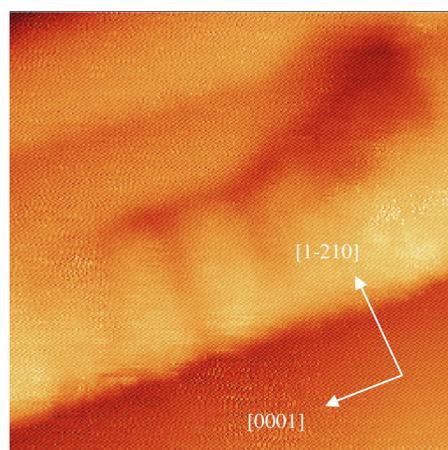
0.5 ML, 1000 Å x 1000 Å
I = 0.30 nA, U = 0.35 V



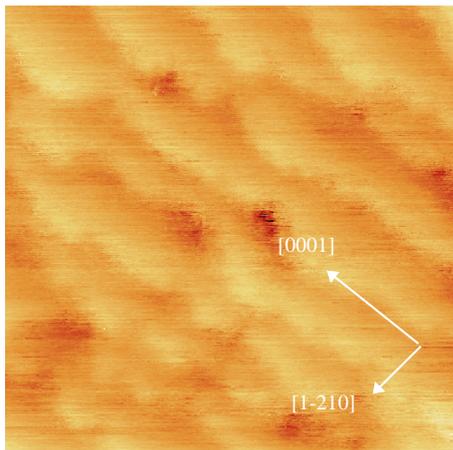
0.5 ML, 2000 Å x 2000 Å
I = 0.30 nA, U = 0.30 V



1 ML, 1500 Å x 1500 Å
I = 0.30 nA, U = 0.15 V



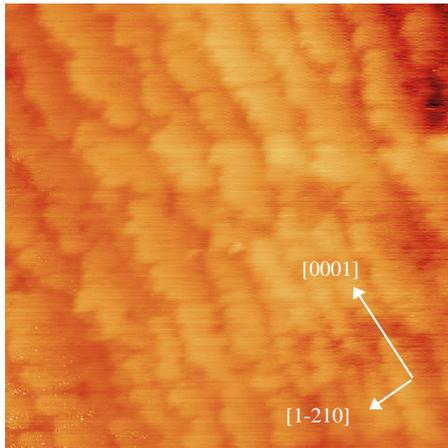
2 ML, 146 Å x 146 Å
I = 0.50 nA, U = 0.007 V



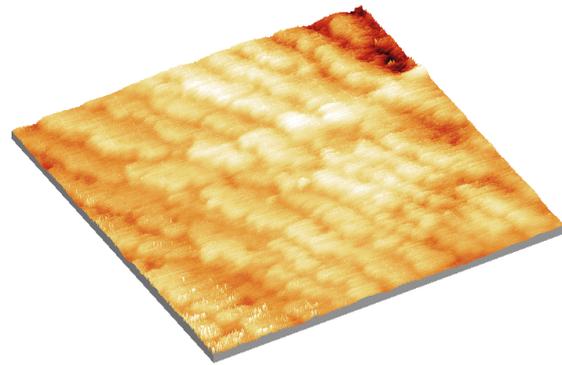
5 ML, 500 Å x 500 Å
 I = 0.30 nA, U = 0.15 V

Abb. 62: STM-Bilder zum Wachstumsmodus von Ag auf Re(10-10)

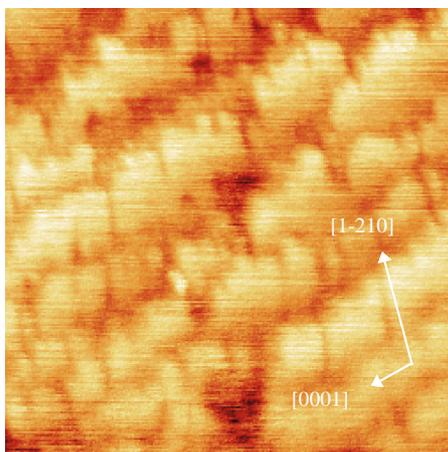
Die Inseln bleiben bis zum Abschluß der Monolage kompakt und monoatomar hoch. Wir sehen eine fast vollständig ausgebildete erste Lage. Bei dieser Bedeckung erscheint im LEED die (1x1)-Phase, sehen wir in den AES-Intensitäten eine Steigungsänderung und ist in der Thermodesorption die Monolage abgeschlossen. Das STM-Bild der Bedeckung $\Theta = 2$ ML weist quasi-periodische Strukturelemente auf, die auf fehlende Silberreihen in einigen Bereichen der zweiten Lage hindeuten. Weiteres Aufbringen von Silber zeigt zunächst ein lagenweises Wachstum für die ersten 4-5 Lagen. Im LEED erscheint hier eine aufgespaltene (1x1)-Struktur. Die Terrassenstruktur der Re-Unterlage ist nach wie vor deutlich zu sehen, allerdings fällt auf, daß der Film in [1-210]-Richtung ausfranst. In der folgenden Abbildung (Abbildung 63) ist zunächst ein frisch präparierter Monolagenfilm gezeigt, der dann mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde. Man sieht, daß sich Einschnürungen in Richtung der Gräben der Re-Oberfläche ausbilden. Diese sind jedoch nicht periodisch, im LEED-Bild sehen wir nach wie vor eine (1x1)-Struktur.



1 ML, 1040 Å x 1040 Å
I = 0.50 nA, U = 0.30 V



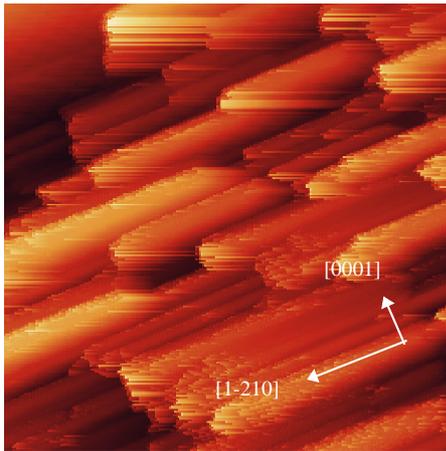
1 ML, 1040 Å x 1040 Å
I = 0.50 nA, U = 0.30 V



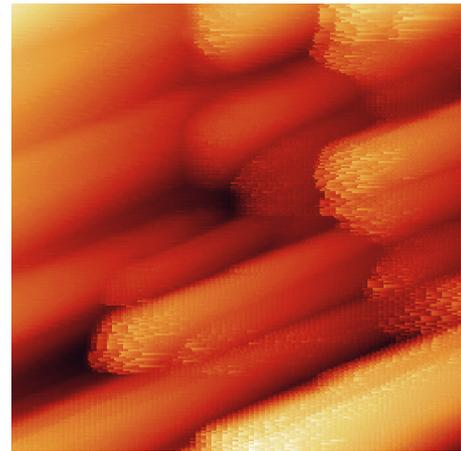
1 ML, 770 Å x 770 Å
I = 0.30 nA, U = 0.089 V, nach drei Stunden

Abb. 63: STM-Bilder eines Silberfilms von 2 Monolagen, frisch und gealtert

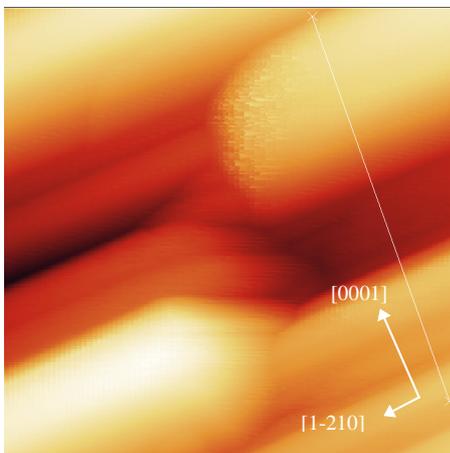
Für noch höhere Silberbedeckungen bilden sich dreidimensionale Silberstränge aus, wie Abbildung 64 zeigt. Diese Stränge haben eine Höhe und Breite von 50-200 Å und laufen entlang der [1-210]-Richtung der Rheniumoberfläche. Die Länge der Stränge beträgt zunächst zwischen 300 und 1000 Å. Nach Tempern der Probe auf 600 K sieht man eine sehr gute Ordnung dieser Stränge, die sich nun über 10000 Å und mehr fehlerfrei, d.h. ohne Unterbrechung erstrecken.



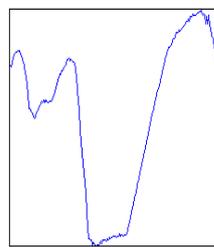
12 ML, 2000 Å x 2000 Å
nicht getempert
I = 0.11 nA, U = 0.30 V



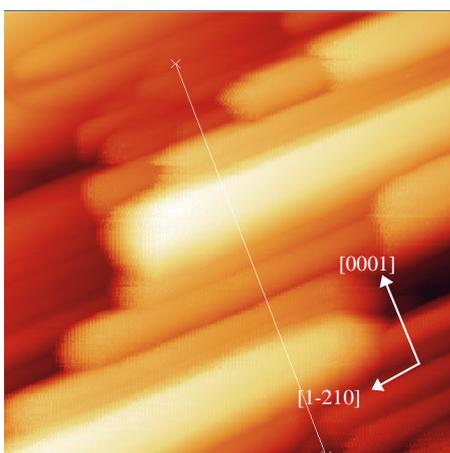
12 ML, 500 Å x 500 Å, nicht getempert
I = 0.11 nA, U = 0.30 V



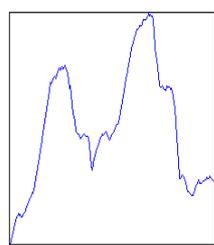
12 ML, 500 Å x 500 Å, nicht getempert
I = 0.11 nA, U = 0.30 V



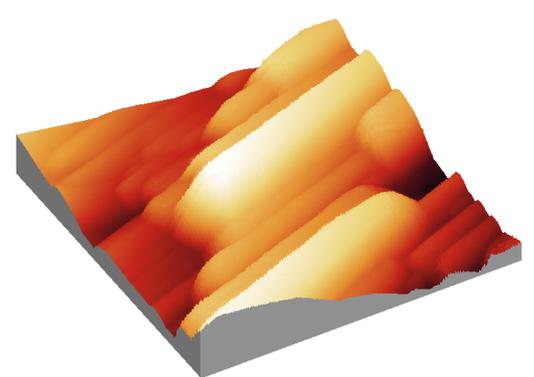
Höhenprofil
Höhe 98 Å
Breite 456 Å



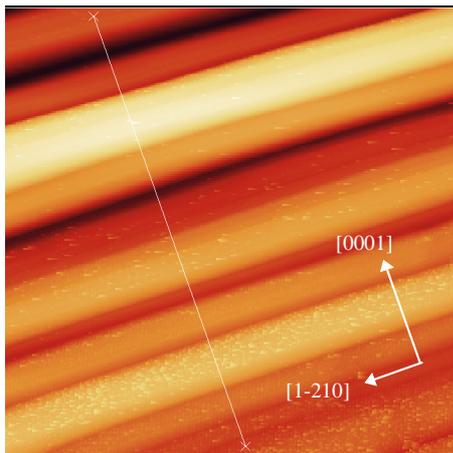
12 ML, 1000 Å x 1000 Å,
nicht getempert
I = 0.62 nA, U = 0.171 V



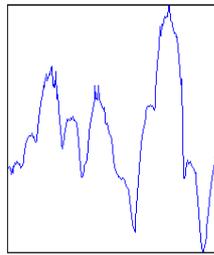
Höhenprofil
Höhe 194 Å
Breite 936 Å



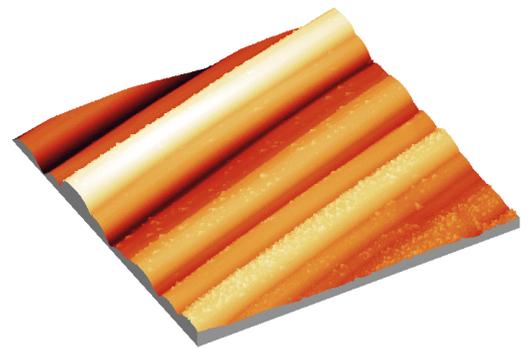
12 ML, 1000 Å x 1000 Å,
nicht getempert
I = 0.62 nA, U = 0.171 V



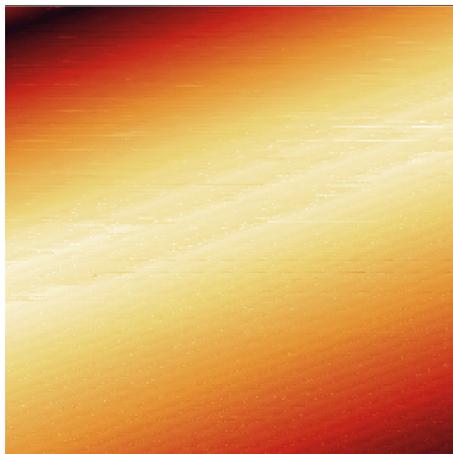
12 ML, 4000 Å x 4000 Å, getempert
 $I = 0.37 \text{ nA}$, $U = 0.30 \text{ V}$



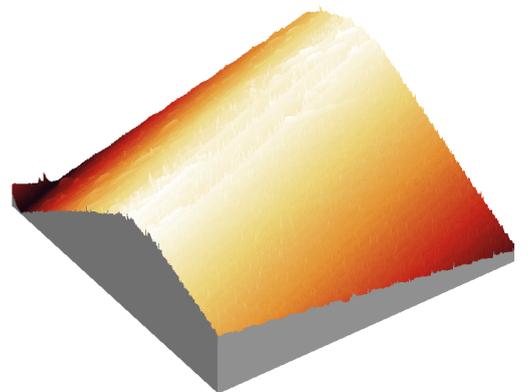
Höhenprofil
 Höhe 292 Å
 Breite 4072 Å



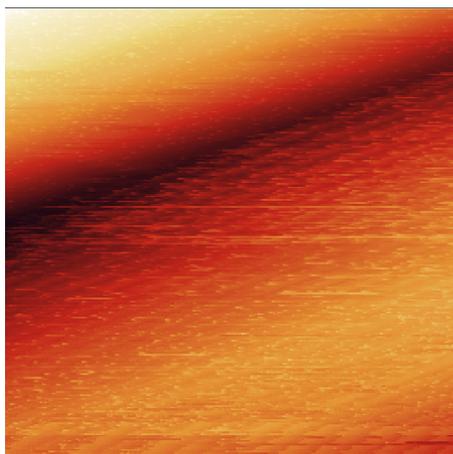
12 ML, 4000 Å x 4000 Å, getempert
 $I = 0.37 \text{ nA}$, $U = 0.30 \text{ V}$



12 ML, 146 Å x 146 Å, ein Silberstrang
 $I = 0.62 \text{ nA}$, $U = 0.01 \text{ V}$



12 ML, 146 Å x 146 Å, ein Silberstrang
 $I = 0.62 \text{ nA}$, $U = 0.01 \text{ V}$



12 ML, 149 Å x 149 Å, ein Silberstrang
 $I = 1.05 \text{ nA}$, $U = 0.032 \text{ V}$

Abb. 64: Multilagenfilm

Wichtig ist anzumerken, daß die Orientierung der Stränge nicht durch die Terrassen der Probe, sondern durch deren Grabenstruktur bestimmt wird. Selbst nach 15 ML sehen wir eine perfekte Anordnung in [1-210]-Richtung, die ja 90° zu den Stufenkanten verläuft.

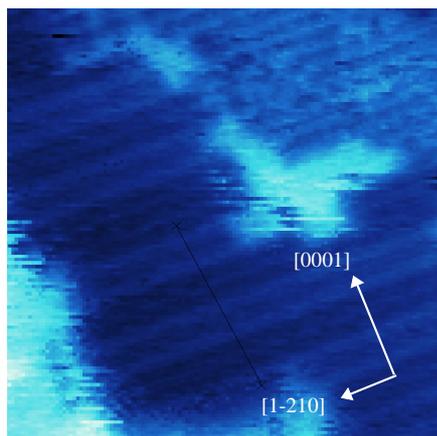
Eine genaue Betrachtung der Silberstränge zeigt, daß ihre Seiten eine (111)-artige Fläche des fcc-Silbers darstellen. Die STM-Bilder zeigen hier ebenfalls eine grabenartige Struktur der Silberstränge. In der Elektronenbeugung sehen wir dies als in [0001]-Richtung laufende Reflexe.

Wie man den STM-Bildern entnehmen kann, gibt es Bereiche zwischen den Strängen, in denen man sozusagen auf die Unterlage durchsehen kann, dies würde erklären, warum im AES das Rheniumsignal selbst bei hohen Bedeckungen von mehr als 15 Lagen Ag nicht auf Null zurückgeht.

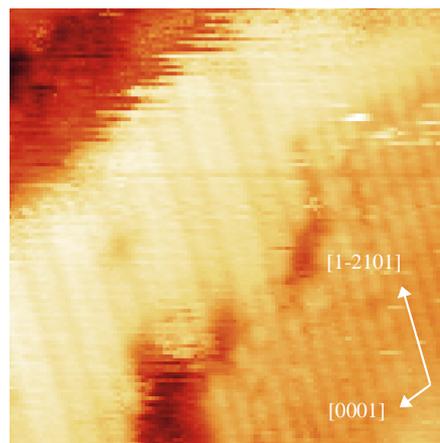
6.5.3 die Struktur der Ag-Inseln im Submonolagenbereich

Im Bereich bis zum Abschluß der Monolage sehen wir Inselwachstum.

Um die in der Elektronenbeugung beobachteten Überstrukturen zu erklären, ist es wichtig, die interne Struktur der Inseln zu kennen.



0.3 ML, $88 \text{ \AA} \times 88 \text{ \AA}$
 $I = 1.46 \text{ nA}$, $U = 0.011 \text{ V}$
 Höhenprofil: Höhe 0.6 \AA , Breite 36.5 \AA



0.3 ML, $88 \text{ \AA} \times 88 \text{ \AA}$
 $I = 1.46 \text{ nA}$, $U = 0.011 \text{ V}$

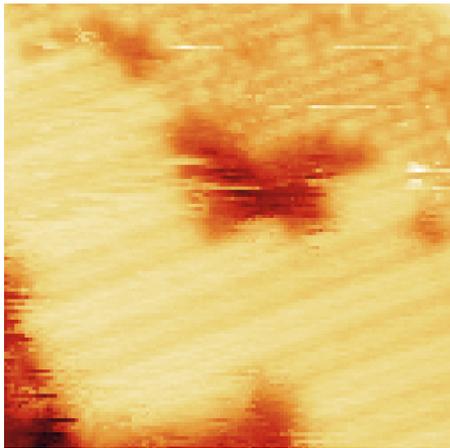
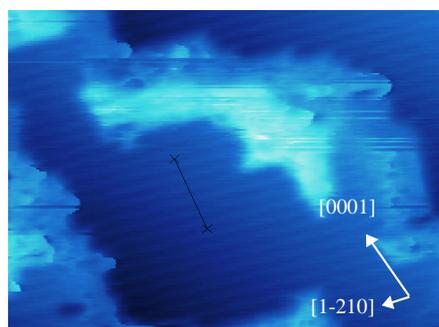


Abb. 65: *atomar aufgelöste Struktur einer Silberinsel*

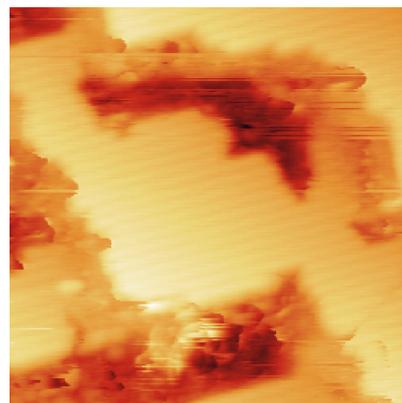
0.3 ML, 88 Å x 88 Å
I = 1.46 nA, U = 0.011 V

Abbildung 65 zeigt die interne Struktur der Silberinseln in einem zuvor getemperten Film von 0.3 ML. Wir sehen deutlich die Ausbildung einer periodischen Struktur, bei der jeweils zwei Gräben der Rheniumoberfläche mit Silber besetzt sind, gefolgt von zwei freien Gräben. Zur Verdeutlichung wurde ein Höhenprofil aufgenommen sowie die Rasterrichtung gedreht. Desweiteren ist bereits auf diesen Bildern ein Bereich mit einer (1x1)-Phase zu erkennen, bei der das Silber alle Gräben besetzt. Nach mehreren Stunden sind sämtliche Inseln mit (1x4)-Struktur zugunsten der (1x1)-Inseln verschwunden. Tempern liefert jedoch erneut die Überstrukturen $c(2 \times 2)$ und (1x4), nicht nur im LEED, sondern auch im STM.

Abbildung 66 zeigt die Inseln nach mehreren Stunden, im LEED-Bild ist eine (1x1)-Struktur zu erkennen.



0.5 ML, 145 Å x 145 Å
I = 0.42 nA, U = 0.010 V
Höhenprofil: Höhe 0.9 Å, Breite 26 Å



0.5 ML, 145 Å x 145 Å
I = 0.42 nA, U = 0.010 V

Abb. 66: *atomar aufgelöste Silberinsel nach mehreren Stunden*

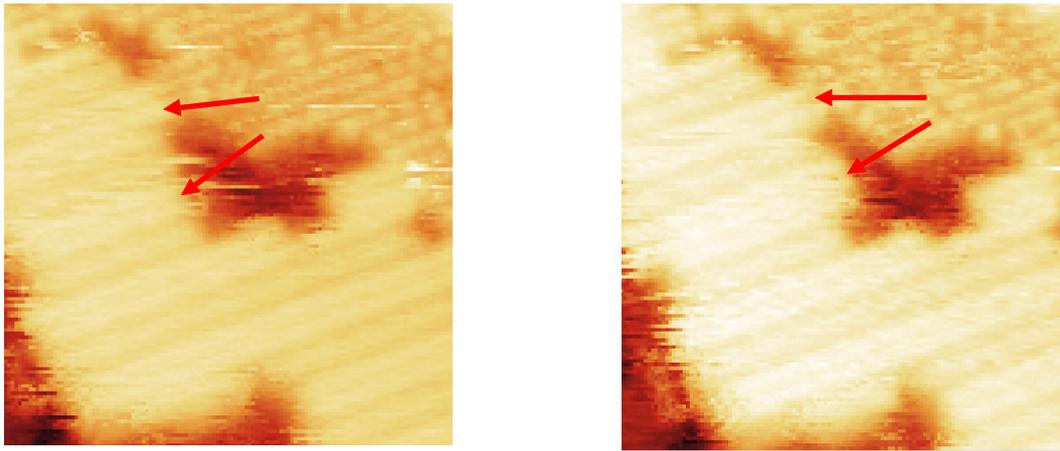
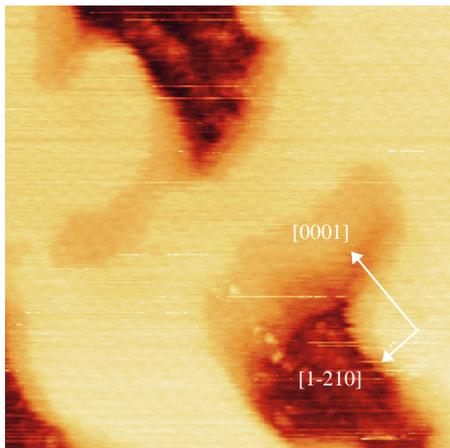


Abb. 67: Verschiebung einer Silberreihe innerhalb weniger Minuten

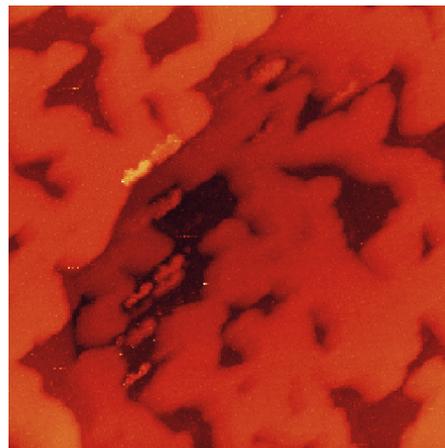
Eine genaue Betrachtung der beiden STM-Bilder in Abbildung 67 verdeutlicht die Mobilität der Silberatome bereits bei Raumtemperatur. Man sieht im rechten Bild sehr deutlich einen Bereich mit drei aneinandergrenzenden gefüllten Gräben (siehe Pfeile), der im linken Bild noch nicht zu erkennen ist. Die Bilder sind im Abstand von nur fünf Minuten entstanden, ohne Änderung irgendwelcher Parameter. Allerdings ist zu erwähnen, daß es durch die Messung selbst zu Veränderungen im Adsorbat kommen könnte. So ist die Verschiebung von Silberatomen durch die STM-Spitze nicht auszuschließen. Eine theoretische Studie von Sørensen et al zeigt, daß Diffusionsbarrieren unter der STM-Spitze reduziert sein können⁸⁰, was durch experimentelle Beobachtungen belegt ist^{81 82}.

Dennoch ist es ziemlich unwahrscheinlich, daß durch die Spitze ganze Ag-Reihen homogen displaziert werden, so daß die oben genannte Beobachtung durchaus eine hohe Mobilität der Ag-Atome widerspiegelt.

Des weiteren wäre interessant zu sehen, wie sich die $c(2 \times 2)$ -Phase aus der (1×4) -Phase entwickelt. Leider war es uns nicht möglich, temperaturabhängige STM-Bilder aufzunehmen. In einigen wenigen Fällen konnte jedoch ein Bild der frisch getemperten, noch heißen Probe erhalten werden. Atomare Auflösung ist allerdings wegen der thermischen Drift nicht möglich. Trotzdem erkennt man die terrassierte Rheniumoberfläche und einen über weite Bereiche 'verwischten' Silberfilm. (siehe Abbildung 68)



0.5 ML, 440 Å x 440 Å, c(2x2)
I = 0.30 nA, U = 0.088 V



0.5 ML, 2000 Å x 2000 Å, c(2x2)
I = 0.30 nA, U = 0.30 V

Abb. 68: *Film mit c(2x2)-Struktur*

6.6 winkelaufgelöste Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)

Am Synchrotron BESSY wurden an einem Toroid-Gitter-Monochromator (TGM2) winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektren unter einem Lichteinfallswinkel von 45° zur Probennormale für verschiedene Bedeckungen aufgenommen. Es wurde bei Anregungsenergien von 21 und 27 eV gemessen. Des Weiteren wurde bei konstanter Anregungsenergie, konstantem Lichteinfallswinkel und konstanter Bedeckung der Elektronendetektionswinkel variiert und Winkelserien in den Hauptrichtungen [0001] und [1-210] der Oberfläche gemessen.

Der Winkel der Probe wurde mittels LEED justiert und ist auf weniger als 1° genau, der Analysatorwinkel kann mit einer Genauigkeit $< 0.5^\circ$ angegeben werden.

6.6.1 Bedeckungsserien

Bei einem Lichteinfall von 45° zur Probennormale wurde am Γ -Punkt (Θ und $\varphi = 0^\circ$ zur Normale) eine Serie von Spektren in Abhängigkeit von der Silberbedeckung bei einer Photonenenergie von 27 eV aufgenommen. Abbildung 69 zeigt eine derartige Serie.

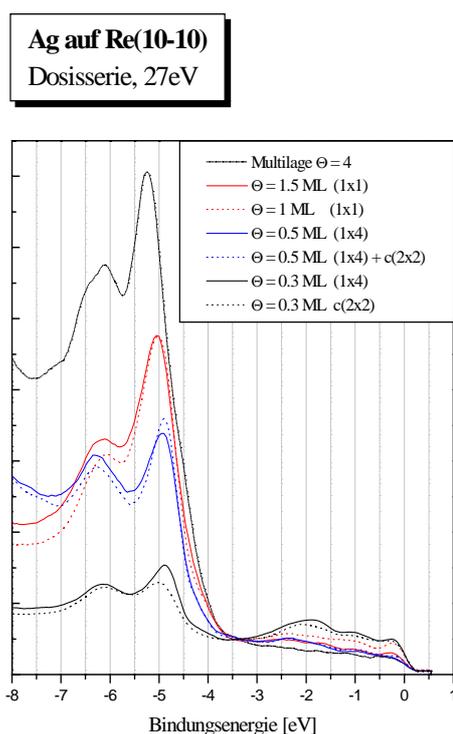


Abb. 69: Bedeckungsreihe von 0.3 bis 4 Monolagen

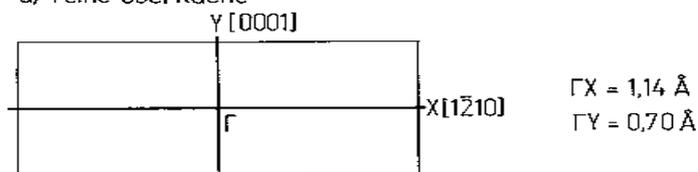
Für kleine Silberbedeckungen lassen sich die Re-d-Bänder im Bereich von 0-3 eV unter der Fermi-Energie erkennen, die Zusatzemissionen durch das Silber bei 4.9 und 6.2 eV unterhalb des Fermi-Niveaus sind zunächst nur schwach ausgeprägt. Mit steigender Silberbedeckung wachsen die Ag-d-Zustände dann sehr stark an, während die Re-d-Bänder zunehmend unterdrückt werden. Des weiteren sehen wir eine deutliche Verschiebung von 0.5 eV der Silbersignale zu höheren Bindungsenergien mit steigender Bedeckung sowie eine Verbreiterung der Peaks.

6.6.2 winkelabhängige Messungen und Bandstrukturen

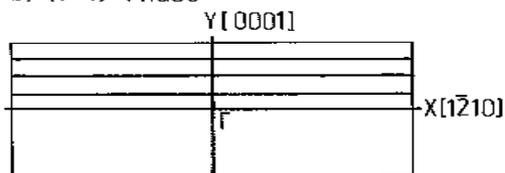
Wir haben für verschiedene Silberbedeckungen und verschiedenen LEED-Phasen winkelabhängige Messungen bei konstanter Photonenenergie durchgeführt. Es wurde in den Hauptrichtungen der Oberfläche [0001] und [1-210] Energieverteilungskurven (EDCs) in Winkelschritten von 2° aufgenommen und daraus Banddispersionskurven abgeleitet. Abbildung 70 zeigt nochmals die Oberflächen-Brillouin-Zonen (SBZ) für die reine Oberfläche sowie für die (1x4)- und die c(2x2)-Phase.

Oberflächen-Brillouin-Zonen

a) reine Oberfläche



b) (1x4)-Phase



c) c(2x2)-Phase

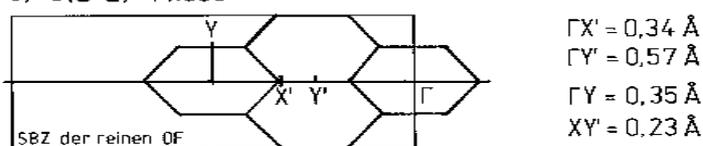


Abb. 70: Oberflächen-Brillouin-Zonen der reinen Oberfläche (a), der (1x4)-Phase (b) und der c(2x2)-Phase (c)

6.6.2.1 die reine Rheniumoberfläche

Abbildung 71 zeigt zunächst die reine Rheniumoberfläche mit ihrer ausgeprägten d-Band-Struktur und die $E(k_{\parallel})$ über k_{\parallel} -Kurven mit den Dimensionen der Oberflächen-Brillouin-Zonen.

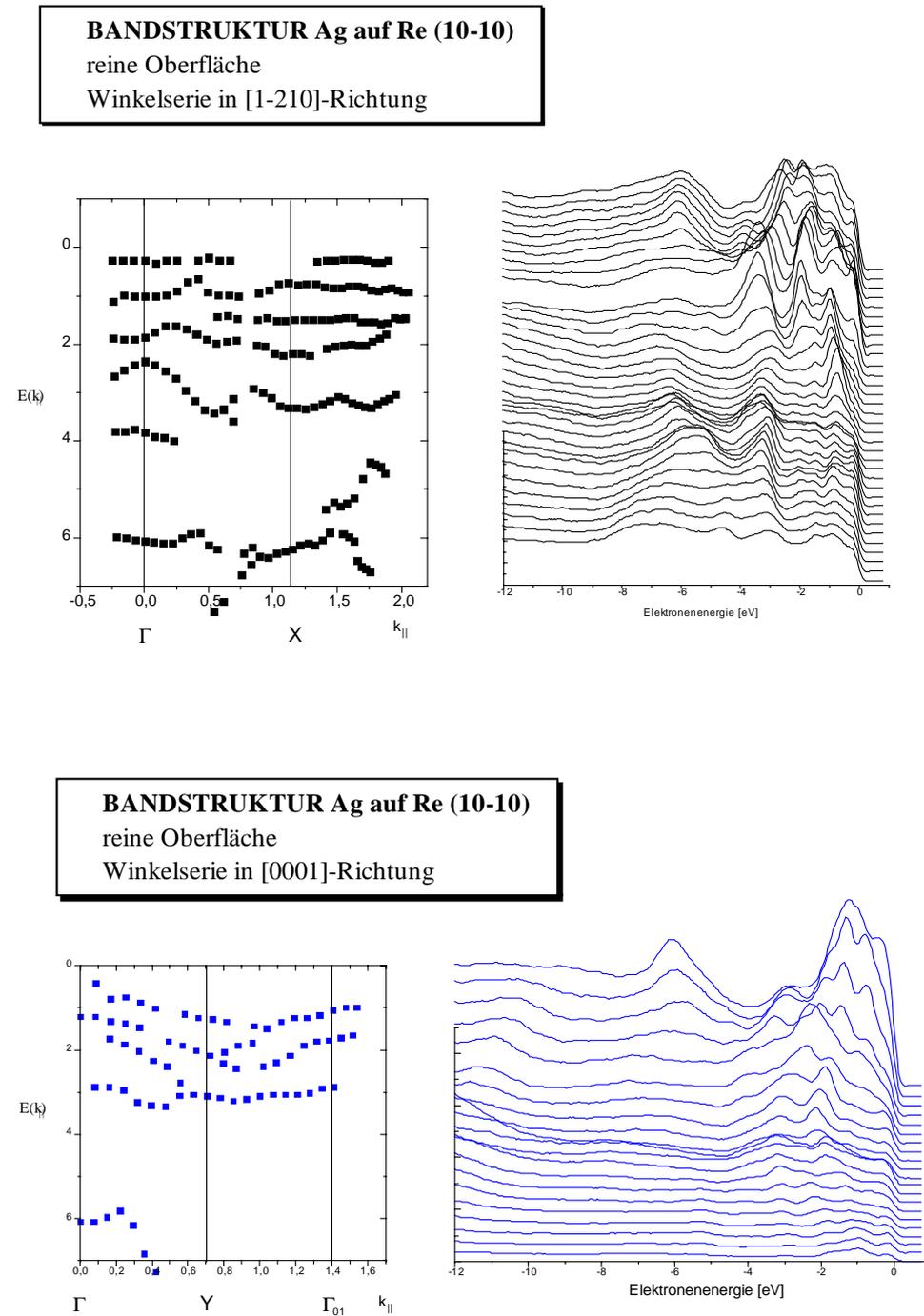


Abb. 71: reine Oberfläche, UP-Spektren und Bandstrukturen

6.6.2.2 die (1x4)-Phase

Nach Deposition einer halben Monolage Silber zeigt sich ein sehr komplexes Bild für die (1x4)-Struktur, daher wurden mehrere Winkelserien gemessen und zum Vergleich hier die erhaltenen Bandstrukturen von zwei Messungen bei verschiedenen Photonenenergien von 21 eV und 27 eV übereinandergelegt.

Abbildung 73 zeigt die Spektren und Bandstrukturen der (1x4)-Phase bei einer Bedeckung von einer halben Monolage in [1-210]-Richtung, Abbildung 74 die in [0001]-Richtung

Aufgrund der großen Mobilität des Silbers, die wir unter anderem in den atomar aufgelösten STM-Bilder erkennen konnten (siehe Kapitel 6.5.), ist es vermutlich schwierig, genaue Aussagen zu treffen. Es war nicht möglich, Messungen mit einer auf Flüssigstickstoff-Temperatur gekühlten Probe durchzuführen und gegebenenfalls die zu untersuchenden Strukturen einzufrieren.

Dennoch lassen sich auch bei den Raumtemperatur-Spektren folgende Beobachtungen in den Spektren machen: die Silberzustände haben für beide Anregungsenergien in [1-210]-Richtung vergleichbare, wenn auch nicht identische Energielagen. Allerdings unterscheiden sich möglicherweise auch die Wirkungsquerschnitte bei verschiedenen Anregungsenergien.

In [1-210]-Richtung - also entlang der Gräben - entsprechen die Re-d-Bänder der silberbedeckten Oberfläche denen der reinen Oberfläche, was auch zu erwarten ist, da innerhalb der besetzten Gräben auf jedem Re-Atom ein Ag-Atom sitzt, d.h. die SBZ in dieser Richtung entsprechen sich. Es herrschen auch die erwarteten Symmetrien um die ausgewiesenen Punkte Γ und X an den Brillouin-Zonen-Rändern. Die Dispersion der Silberbänder ist gering.

Schwieriger stellt sich die Situation in [0001]-Richtung dar. Für unterschiedliche Anregungsenergien sehen wir hier verschiedene Verläufe der Bandstrukturen, wobei allerdings auch hier deutliche Symmetrien um die Zonenränder der SBZ der reinen Oberfläche erkennbar sind. Die Re-d-Bänder unterscheiden sich jedoch erheblich von denen der reinen Oberfläche. Des weiteren zeigen die Ag-Bänder eine deutliche Dispersion innerhalb der Brillouin-Zone der reinen Oberfläche, es lassen sich jedoch keine hochsymmetrischen Punkte der SBZ der Überstruktur in den Bandverläufen erkennen. In [0001]-Richtung sollte für eine

(1x4)-Struktur die Distanz $\Gamma Y'$ der SBZ nur ein Viertel von ΓY der Brillouin-Zone der reinen Oberfläche sein.

Die Silberbänder zwischen 4 eV und 5 eV unter E_F sind für beide Anregungsenergien vergleichbar, nicht so jedoch die Re-d-Bänder. Ferner sehen wir bei den mit 27 eV Anregungsenergie aufgenommenen Spektren ein zusätzliches, nicht dispergierendes Band 6 eV unterhalb der Fermi-Energie. Es ist außerdem anzumerken, daß bei dieser Messung die Ag-Bedeckung möglicherweise um $\Delta\Theta = 0.2$ ML ungenau ist. Alle anderen Spektrenserien und Bandstrukturen wurden mit Ag-Bedeckungen gemessen, die auf $\Delta\Theta = \pm 0.1$ ML genau waren.

6.6.2.3 die c(2x2)-Phase

Für die c(2x2)-Phase zeigt sich in allen Banddispersionskurven ein Verlauf, der die Oberflächen-Brillouin-Zonen widerspiegelt. Wie sehen für 21 und 27 eV in [0001]- und [1-210]-Richtung jeweils zwei silberinduzierte Zustände, die wenig dispergieren. Ein Zustand liegt 5 eV, der andere 6 eV unterhalb des Fermi-Niveaus E_F , wobei der Zustand höherer Bindungsenergie stärkere Dispersion zeigt. Die folgenden Abbildungen zeigen die EDCs sowie die Bandstrukturen der c(2x2)-Phase in [1-210]-Richtung (Abbildung 75) und [0001]-Richtung (Abbildung 76) bei Anregungsenergien von 21 und 27 eV.

6.6.2.4 die Multilage

Im Bereich der Multilagen ist zunächst deutlich zu sehen, daß die Rheniumbänder stark unterdrückt sind. Wesentlicher ist jedoch festzustellen, daß die Anzahl der Silberbänder zugenommen hat. Wir können deutlich mindestens vier Ag-Bänder erkennen. Auch diese Bänder repräsentieren die Brillouin-Zonen und zeigen symmetrisches Verhalten bezüglich der Zonenränder. Zusätzlich sehen wir die Ausbildung eines Zustandes bzw. Bandes direkt unterhalb der Fermi-Energie, das keine Dispersion zeigt und möglicherweise durch die Abgabe des Silber-s-Elektrons an das Rhenium entsteht. Courths et al.⁸³ finden für die Ag(110)-Oberfläche einen Oberflächenzustand 0.2 eV unter der Fermi-Energie. Vergleichen

wir unsere LEED- und STM-Daten im Multilagenbereich mit den ARUPS-Ergebnissen, so ist es jedoch wahrscheinlicher, daß der von uns beobachtete nicht dispergierende Zustand, der ebenfalls 0.2 eV unterhalb der Fermi-Energie liegt von den Ag(110)-Facetten herrührt, wie die folgende Abbildung verdeutlicht.

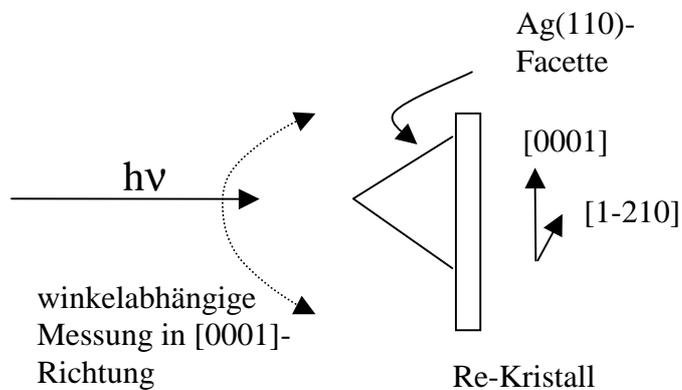


Abb. 72: schematische Darstellung der ARUPS-Messung des Multilagenfilms von Silber auf Rhenium

Auch unsere XPS-Messungen deuten darauf hin, daß es nicht zu einem Ladungsübertrag zwischen Adsorbat und Substrat kommt (siehe Kapitel 6.7.).

Abbildung 77 und 78 zeigen die Spektren und Bandstrukturen des Multilagenfilms in [1-210]- und [0001]-Richtung.

Es bleibt festzuhalten, daß die Ag-abgeleiteten Zustände allgemein nur geringe Dispersion zeigen, d.h. hohe Zustandsdichten haben. Sie haben d-Charakter.

Die s- und p-artigen Bänder waren nicht zu detektieren. Allerdings konnte gezeigt werden, daß die Re-Bänder sehr empfindlich auf das Silber reagieren und die Periodizität der Silber-Oberflächen-Brillouin-Zonen widerspiegeln, d.h., daß eine Mischung der Re- und Ag-Zustände vorliegt. Trotz der hohen Mobilität des Silbers und der vollständigen Unmischbarkeit von Ag und Re geben uns diese Untersuchungen einen Hinweis auf starke elektronische Wechselwirkungen der beiden Materialien.

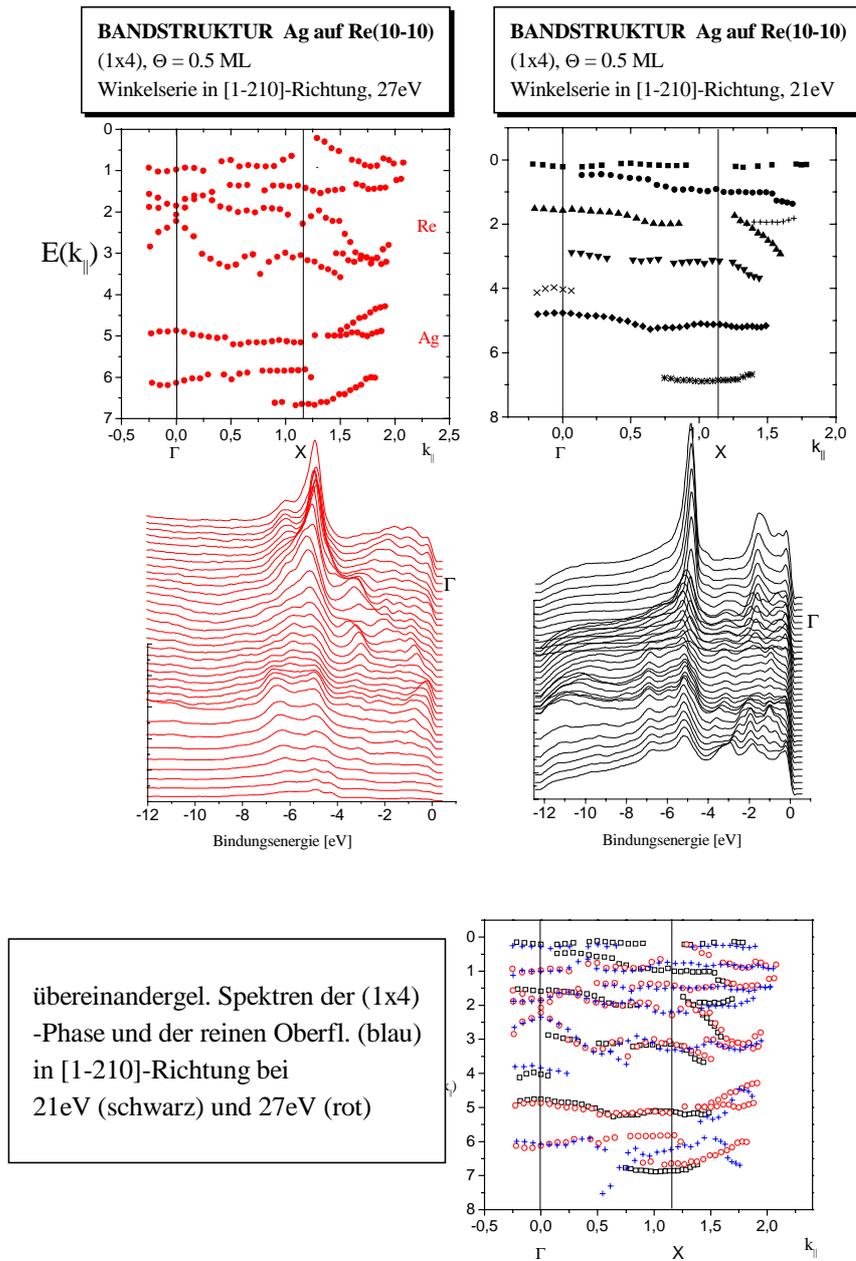


Abb. 73: UP-Spektren und Bandstrukturen der (1x4)-Phase in [1-210]-Richtung

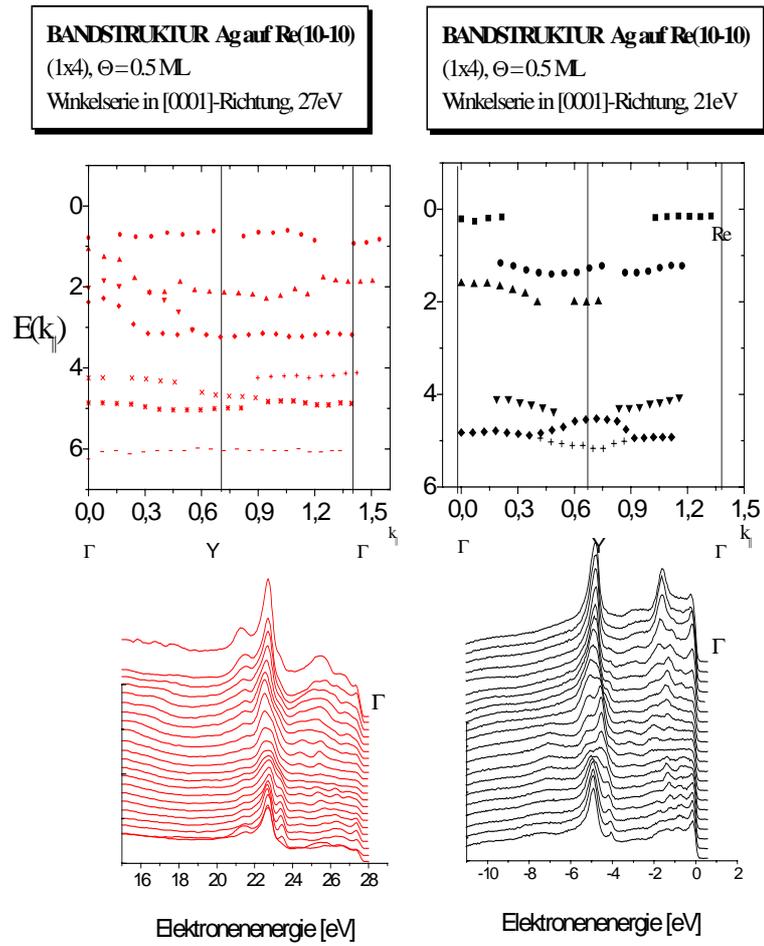


Abb. 74: UP-Spektren und Bandstrukturen der (1x4)-Phase in [0001]-Richtung

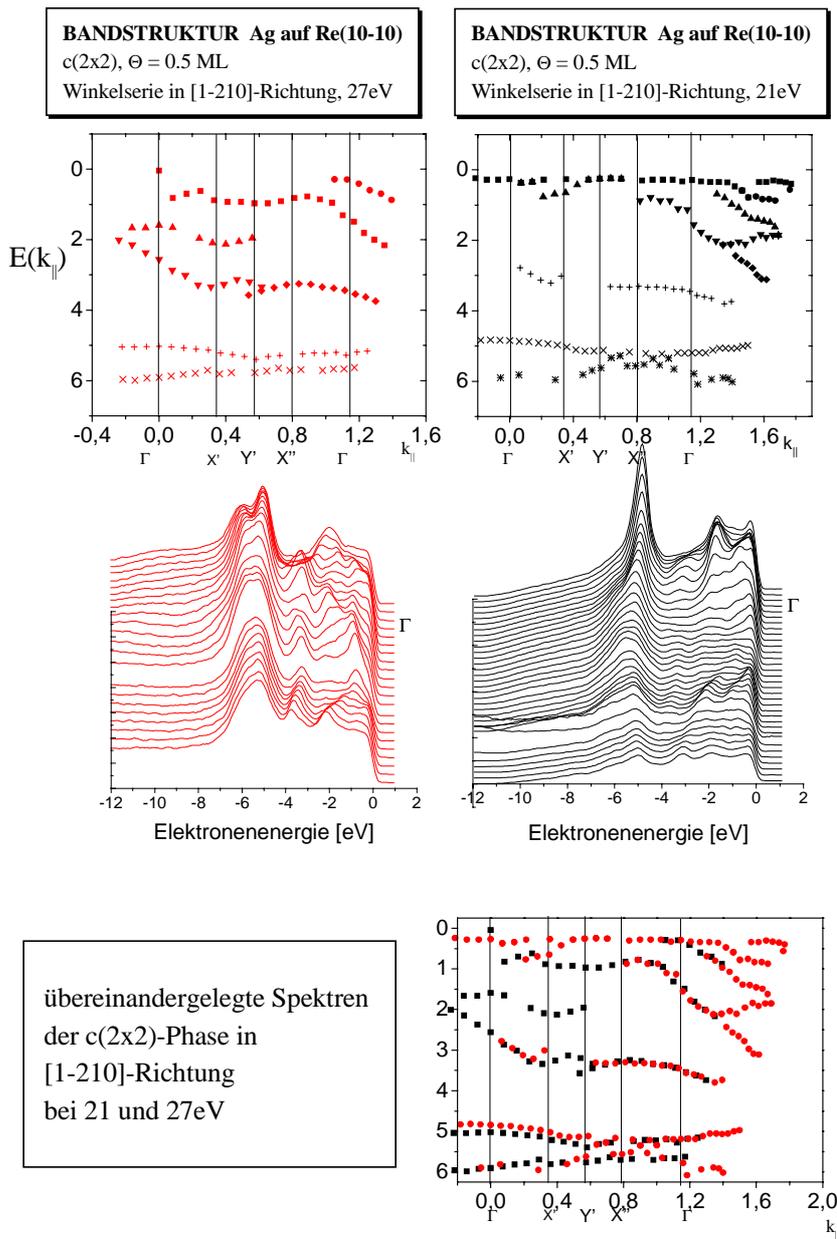


Abb. 75: UP-Spektren und Bandstrukturen der $c(2 \times 2)$ -Phase in [1-210]-Richtung

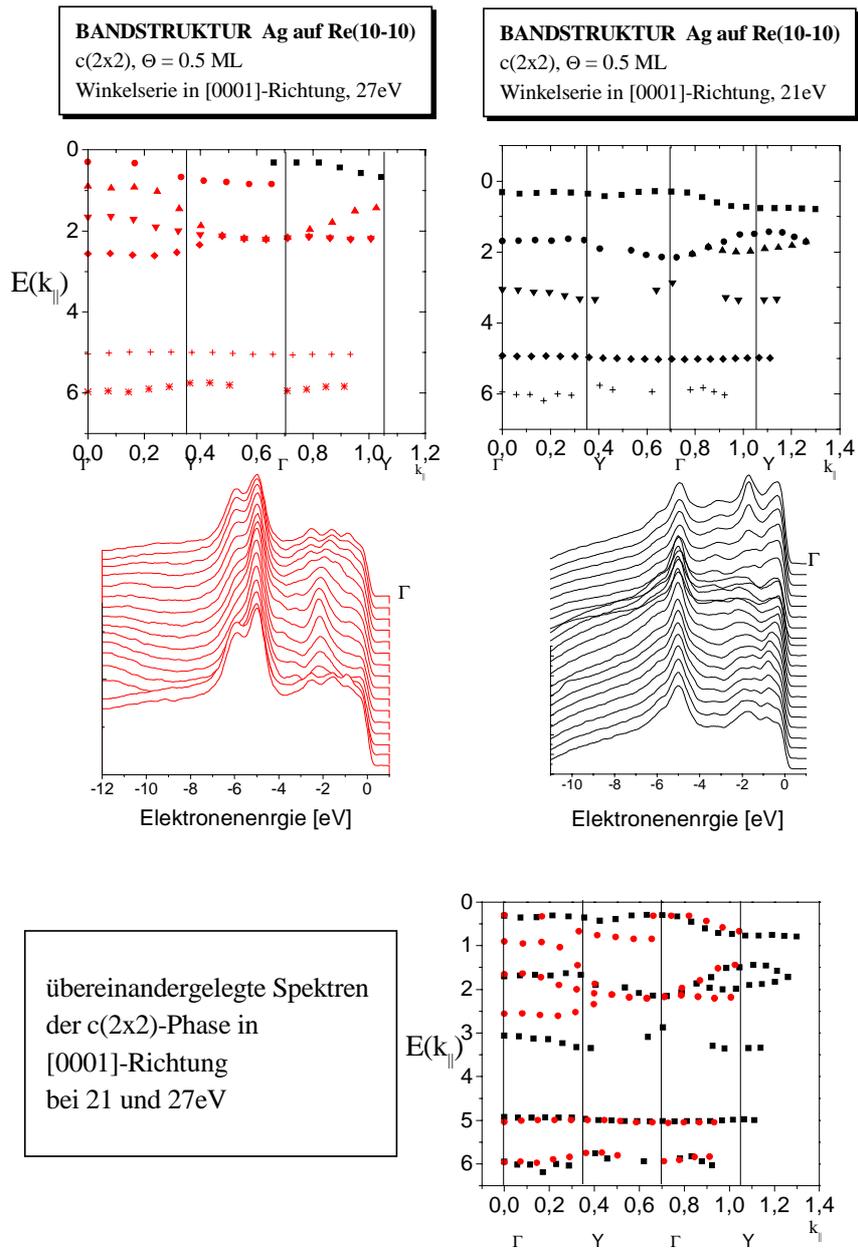


Abb. 76: UP-Spektren und Bandstrukturen der $c(2 \times 2)$ -Phase in [0001]-Richtung

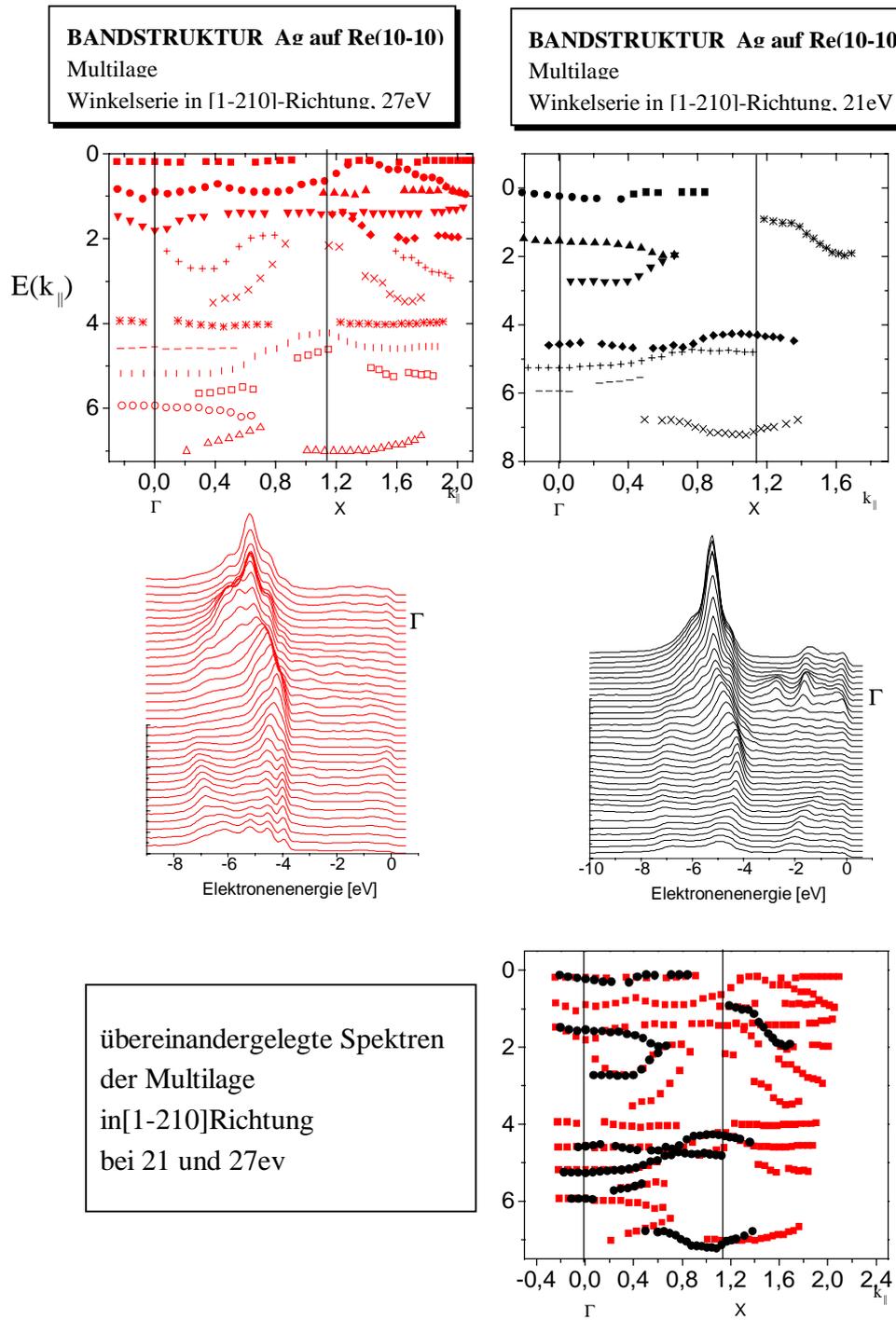


Abb. 77: UP-Spektren und Bandstrukturen der Multilage in [1-210]-Richtung

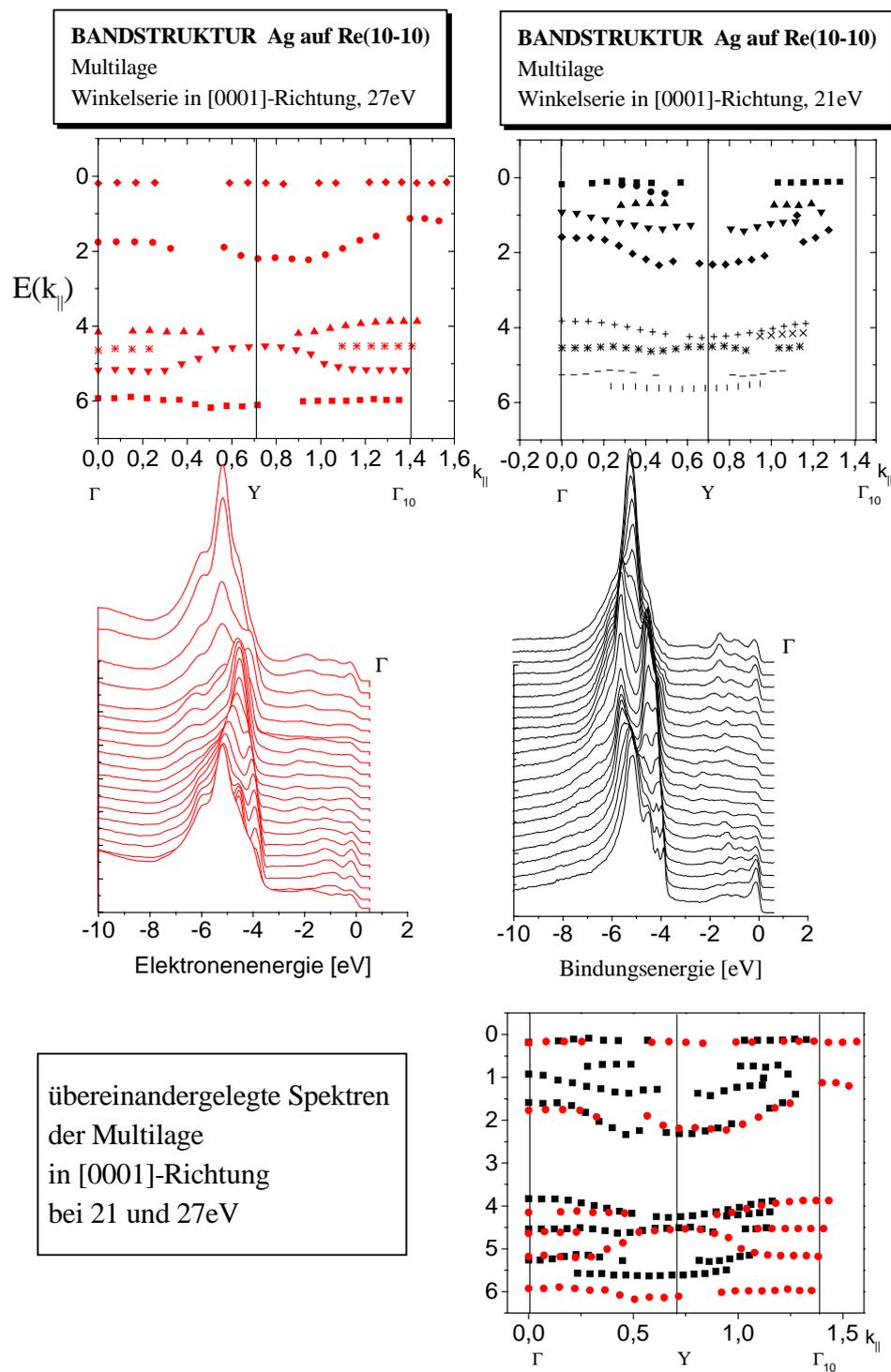


Abb. 78: UP-Spektren und Bandstrukturen der Multilage in [0001]-Richtung

6.7 Röntgenphotoemission

Ebenfalls am Synchrotron BESSY am Toroid-Gitter-Monochromator TGM2 wurden erste XPS-Untersuchungen des Systems Ag/Re(10-10) durchgeführt. Es konnte jedoch nur wenige bedeckungsabhängige Meßreihen aufgenommen werden, die in Abbildung 79 und 79a dargestellt sind.

Dabei wurden die Rhenium-Rumpfniveaus $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ bei zwei verschiedenen Anregungsenergien (130 eV und 160 eV) gemessen.

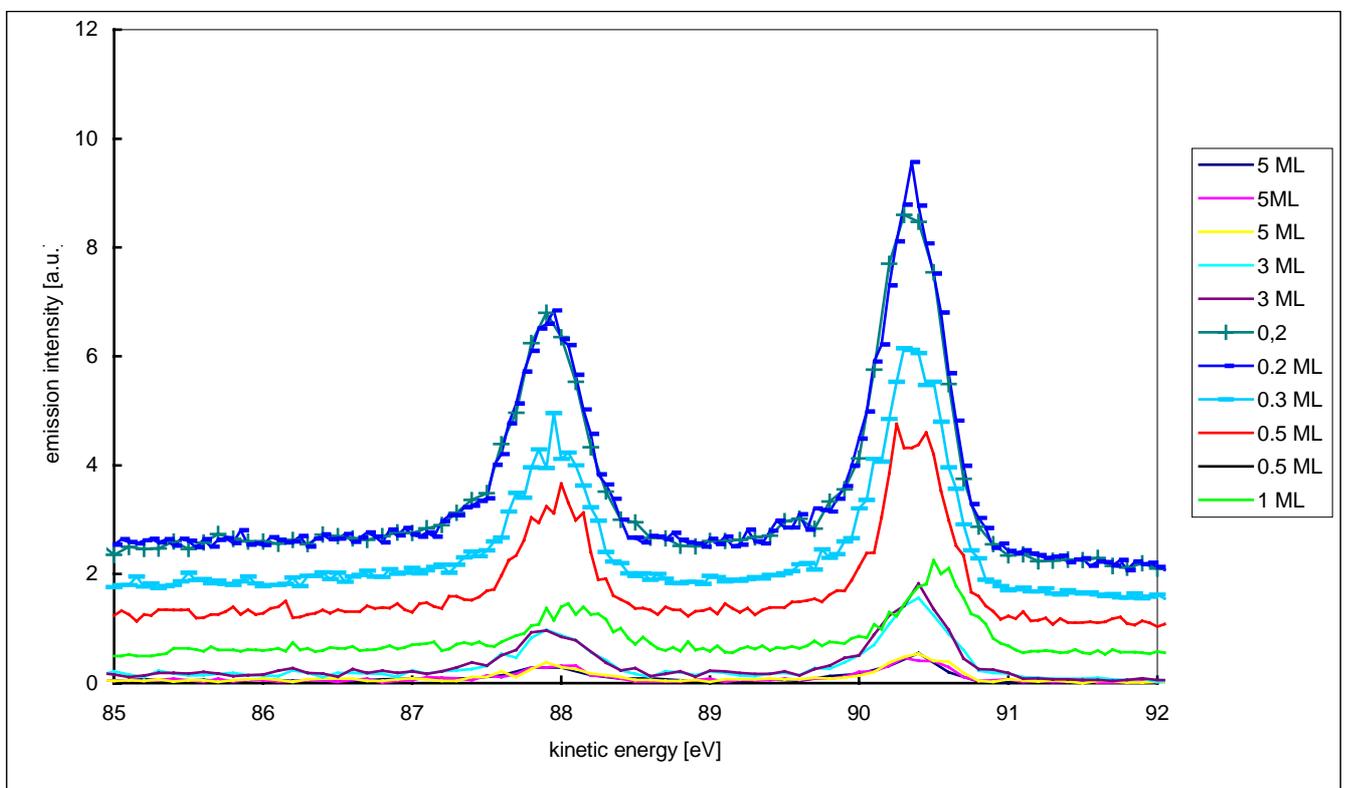


Abb. 79: XP-Spektren in Abhängigkeit von der Bedeckung bei einer Anregungsenergie von 130 eV

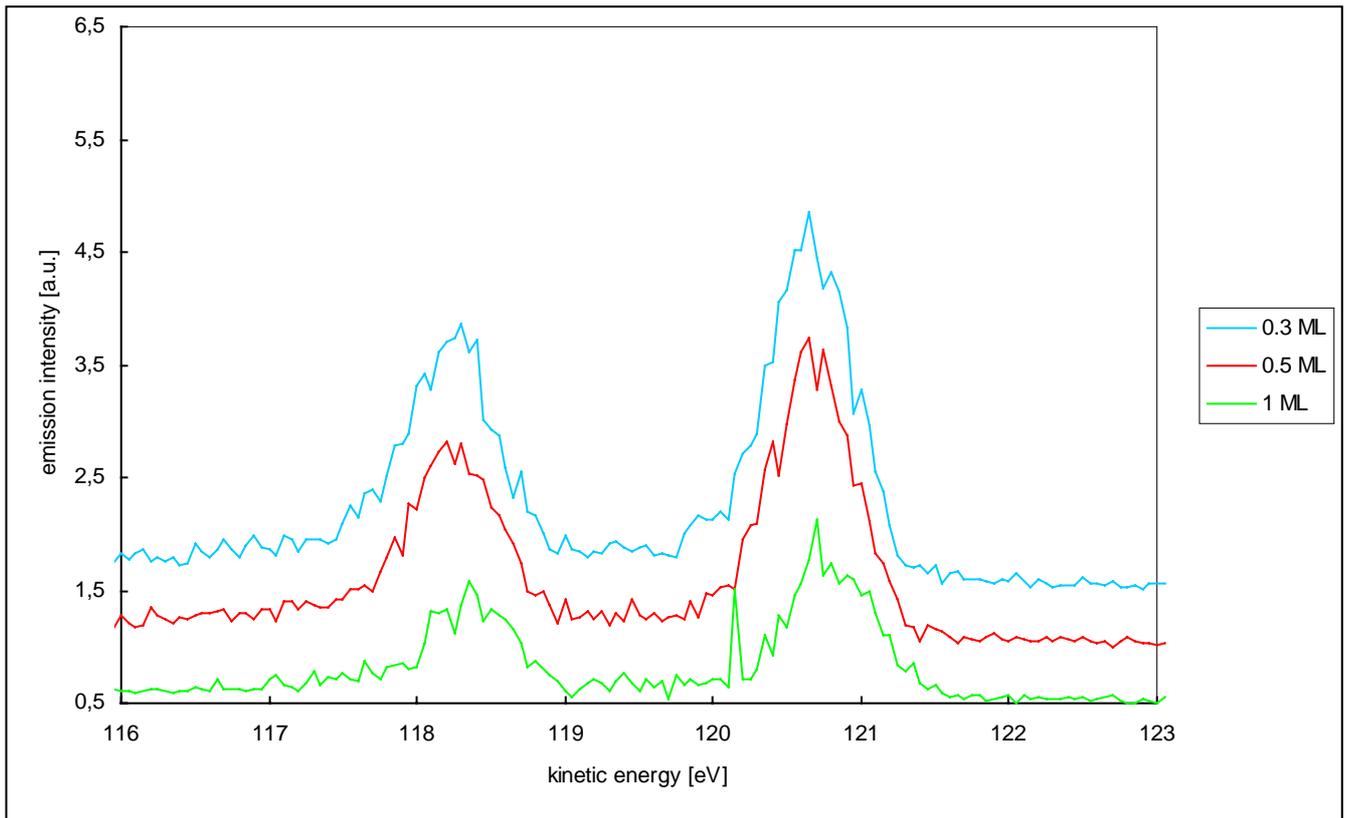


Abb. 78a: XP-Spektren in Abhängigkeit von der Bedeckung bei einer Anregungsenergie von 160 eV

Das Rhenium Rumpfniveau $4f_{7/2}$ hat eine Bindungsenergie von 40.1 eV, $4f_{5/2}$ -Niveau von 42.5 eV. Bei den verwendeten Anregungsenergien besitzen die austretenden Elektronen somit eine kinetische Energie von etwa 90 bzw. 120 eV, was zu sehr hoher Oberflächensensitivität führt. Die Atome in der obersten Lage eines Kristalls können aufgrund unterschiedlichen Bindungsverhältnisse ihrer im Vergleich zu den Volumenatomen eine energetische Verschiebung der Rumpfniveaus aufweisen – einen sogenannten "surface corelevel shift" (SCLS). Für Rhenium ist der SCLS jedoch gerade null⁸⁴. Auch das Aufbringen von Silber führt nicht zu einer Veränderung der energetischen Lage der Rumpfniveaus, wir sehen jedoch für eine Bedeckung von 1 Monolage eine Verringerung der Bindungsenergie um 200 meV, die sich im Multilagenbereich nicht wiederfindet, halten dies aber für ein Artefakt. Da Silberbedeckungen von $0.2 < \Theta < 5$ Monolagen keine Veränderung der Bindungsenergie der Rhenium 4f-Elektronen bewirken, gehen wir davon aus, daß es nicht zu einem Ladungsübertrag zwischen Adsorbat und Substrat kommt.

Eine genaue Analyse der Daten hat ergeben, daß die einzelnen Rhenium 4f-Signale aus einer Überlagerung jeweils zweier Signale stammen, deren Integralverhältnis für alle Silberbedeckungen 1 : 10 ist. Abbildung 79 zeigt die "gefitteten" Kurven, aus denen diese Überlagerung deutlich wird.

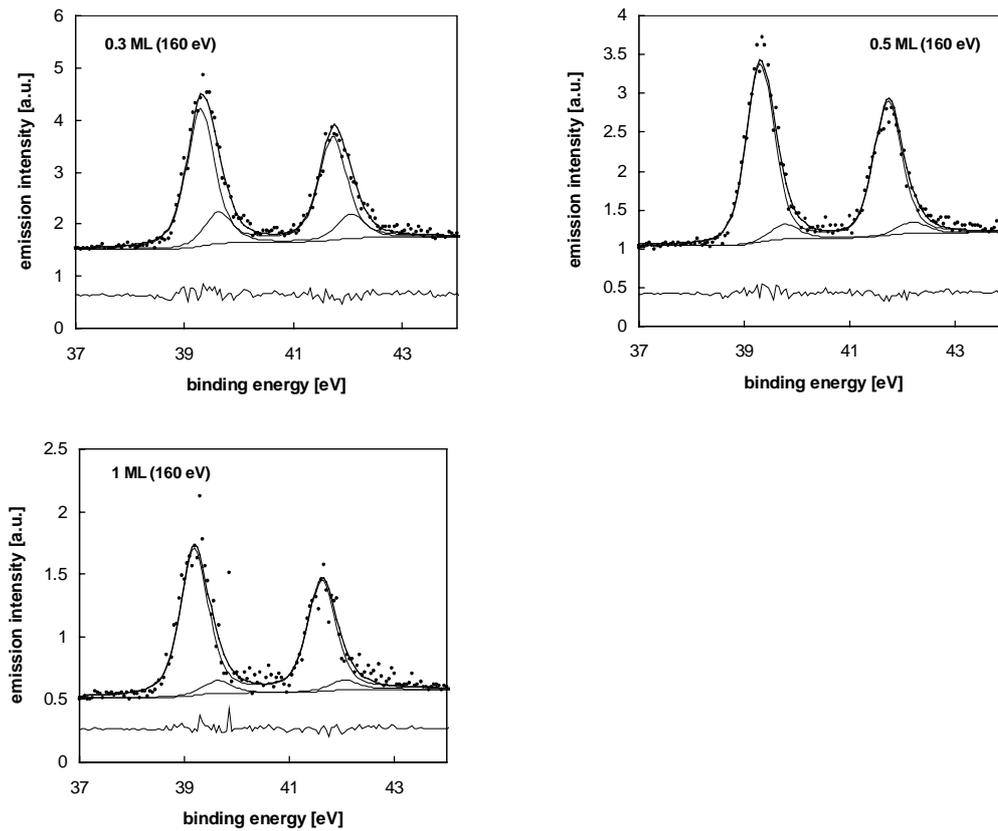


Abb. 79: Analyse der XPS-Daten von Silber auf Rhenium (10-10)