

8 Diskussion

8.1 das Silber-Re(10-10)-System

8.1.1 geometrische Struktur der Silberfilme und Ordnungsphasen

Im Submonolagenbereich sehen wir für Bedeckungen zwischen 0.1 und 0.8 Monolagen für alle Bedeckungen drei LEED-Phasen. Das Erscheinen dieser Phasen hängt von der Temperatur der Probe ab. Unterhalb der Bedeckung $\Theta = 0.1$ gehen wir davon aus, daß lediglich aufgrund der geringen Bedeckung keine Überstrukturen zu sehen sind, da vermutlich die Bereiche periodischer Anordnung des Silbers zu klein sind. Die Monolage ist als diejenige Bedeckung definiert, bei der gerade sämtliche Gräben der Re(10-10)-Oberfläche mit Silberatomen besetzt sind, was zu einem Verhältnis $\text{Ag}_{\text{Film}}:\text{Re}_{\text{oberste Lage}}$ von 1:1 führt, also $8.16 \cdot 10^{18}$ Atome/m².

Zwischen $\Theta = 0.1$ und $\Theta = 0.8$ finden wir dann die oben erwähnten drei geordneten LEED-Phasen, eine $c(2 \times 2)$ -Phase bei Temperaturen zwischen 40 K und 80 OK, eine (1×4) -Phase bei Raumtemperatur sowie eine aus der (1×4) -Phase innerhalb weniger Stunden entstehende (1×1) -Phase. Den drei Phasen sind unterschiedliche lokale Bedeckungsgrade zugeordnet, nämlich der $c(2 \times 2)$ - und der (1×4) -Phase $\Theta_{\text{lok}} = 0.5$, der (1×1) -Phase $\Theta_{\text{lok}} = 1$. Der nominelle Bedeckungsgrad ist dagegen für alle Strukturen gleich.

Mit steigender Ag-Bedeckung beobachten wir zunächst sowohl für die (1×4) -Raumtemperaturphase als auch für die $c(2 \times 2)$ -Hochtemperaturphase ein Ansteigen der Reflexintensitäten in den Beugungsbildern aufgrund der Zunahme der Anzahl bzw. Fläche geordneter Silberinseln

Das Auftreten der (1×4) - sowie der $c(2 \times 2)$ -Struktur im gesamten Submonolagenbereich legt bereits die Vermutung eines Inselwachstums nahe, das wir in den STM-Untersuchungen bestätigt sehen. Hier erkennen wir deutlich, daß mit steigender Bedeckung die Inseldichte und -größe zunimmt, bis schließlich die Monolage erreicht und abgeschlossen ist. Je höher also die Bedeckung ist, desto mehr nehmen die Bereiche oder Inseln mit der entsprechenden Überstruktur gegenüber der unbedeckten Oberfläche zu. Die STM-Daten suggerieren, daß die (1×4) und (1×1) LEED-Strukturen als Inselstrukturen koexistieren.

In bezug auf die detaillierte Strukturgeometrie wissen wir aus den LEED- und STM-Experimenten, daß die (1x4)-Phase eine Struktur mit abwechselnd zwei mit Silberatomen besetzten und zwei freien Gräben der Re-Oberfläche repräsentiert. Kinematische LEED-Rechnungen haben ergeben, daß das Beugungsbild dieser genannten Struktur unterschiedliche Überstruktur-Reflex-Intensitäten zeigt, d.h. die $(n, \frac{1}{2})$ Reflexe sind nicht sichtbar. Bei den weiteren möglichen (1x4)-Strukturen mit anderen Atomverhältnissen, denkbar wäre z.B.: ein Graben besetzt - drei frei oder drei besetzt - einer frei, besäßen alle Überstrukturreflexe im Rahmen der kinematischen Näherung vergleichbare Intensität. Auch die STM-Bilder der (1x4)-Struktur zeigen, daß jeweils zwei Gräben frei und zwei besetzt sind.

Die STM-Untersuchungen belegen, daß es möglich ist, ganze Silberreihen zu versetzen. So haben wir beobachtet, daß bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten eine Silberreihe ihre Position verändert hat. Während dieser Messungen wurden sämtliche Meßparameter konstant gehalten. (siehe Abbildung 67). Das Silber ist also selbst bei Raumtemperatur auf der Oberfläche sehr mobil. Dies wird gestützt durch die Beobachtung, daß sich die (1x4)-Phase innerhalb weniger Stunden zu Inseln einer (1x1)-Phase umwandelt, bei der dann lokal alle Gräben auf der Rheniumoberfläche mit Silberatomen besetzt sind. Auch solche (1x1)-Phase haben wir im STM eindeutig identifizieren können.. Möglicherweise ist die gesamte (1x1)-Phase gegenüber dem Substrat leicht erhöht und glatt oder aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Ag und Re leicht korrugiert, wofür wir allerdings keine Hinweise haben, da die STM-Untersuchungen keine Höhenunterschiede aufweisen. Entlang der Gräben sind die Silberketten offenbar uniaxial komprimiert, so daß jeweils ein Silberatom auf ein Re-Atom kommt. Dazu ist eine Reduktion der Silberradien um 5% nötig.

Mit steigender Bedeckung steigt auch die Geschwindigkeit, mit der sich die (1x4)-Phase in die (1x1)-Phase umwandelt, weil möglicherweise wegen der größeren Ag-Atomdichte die Diffusionspfade kürzer werden. Eine Abhängigkeit der Phasenumwandlung von der Restgaszusammensetzung oder vom Restgasdruck haben wir nicht feststellen können.

Die entsprechende Diffusion müßte dabei auch und gerade über die Stufenkanten an den Terrassen erfolgen. Wir haben nämlich gesehen, daß der verwendete Re-Kristall eine sehr hohe Stufendichte aufweist, so daß die Terrassenbreite durchschnittlich nur 100-150 Å beträgt. Dabei sind die Silberinseln kompakt und meist gerade etwa so breit wie die Terrassen, d.h. es kommt nicht zur Dekoration von Stufenkanten. Bei hoher Inseldichte stoßen die Inseln demzufolge an den Stufenkanten zusammen. Da die Gräben senkrecht zu den Terrassen verlaufen, ist eine Diffusion entlang der Gräben von einer höher gelegenen Insel in eine

tiefergelegene, d.h. eine auf einer absteigenden Terrasse befindlichen Insel, möglich. Je mehr Inseln also über die Terrassenränder aneinanderstoßen, desto schneller könnte die Diffusion insgesamt von statten gehen. Tatsächlich beobachten wir, daß die Umwandlung $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$ für Bedeckungen von 0.25 ML 8-10 Stunden dauert, während sie bei $\Theta = 0.7$ bei gleicher Temperatur nur 3-4 Stunden benötigt.

Wir konnten beobachten, daß der Übergang $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$ über (1×5) - und (1×6) -Zwischenphasen verläuft, d.h. daß zusätzliche Gräben in periodischer Weise aufgefüllt werden, entweder durch Intradiffusion über die Re-Gräben innerhalb der Inseln, also über ein Zusammenziehen der Inseln, oder durch Interdiffusion zwischen den Inseln über die Stufenkanten, was aber die Ausbildung einer Periodizität schwer erklären würde. Man würde im letztgenannten Fall eher eine statistische Verteilung von freien und besetzten Gräben erwarten, je nachdem wieviel Berührungsfläche die Inseln miteinander haben. Außerdem würden der Insel auf der höheren Terrasse Silberreihen entzogen, was ebenfalls zu statistischer Verteilung freier und besetzter Reihen führen und obendrein die Silberdichte dieser Insel verringern sollte. In den STM-Bildern konnten wir zwar (1×1) -Inseln sehen, jedoch keine einzelnen, "übriggebliebenen" Silberreihen. Bei der beobachteten Verschiebung einer vollständigen Reihe konnte kein Fehlen einer Reihe in der angrenzenden (1×1) -Insel festgestellt werden. Außerdem ist der $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$ Phasenübergang auch dann zu beobachten, wenn die Inseldichte so gering ist, daß die Inseln keine gemeinsame Berührungsfläche haben. Es ist also wahrscheinlicher, daß die Diffusion über die Gräben erfolgt, auch wenn wir einen gewissen Beitrag der Interdiffusion nicht ausschließen wollen. Diffusion über die Gräben sehen wir in jedem Fall bei höheren Temperaturen, bei denen es zum Phasenübergang $(1 \times 4) \rightarrow c(2 \times 2)$ kommt. Aufgrund des größeren Atomradius des Silbers gegenüber dem Rhenium und der dadurch bedingten uniaxialen Kompression der Ag-Atome in den Rheniumgräben kommt es bei höheren Temperaturen zu einer Auflösung der (1×4) -Struktur. Die dem System zugeführte thermische Energie, die unter anderem zu erhöhten Schwingungsamplituden der Atome um ihre Ruhelagen führt, bedingt, daß die ohnehin komprimierten Silberreihen aufbrechen und relaxieren. Bildlich gesprochen wird es den Silberatomen "zu eng", so daß jedes zweite Silberatom seitlich aus der Kette gedrängt wird. Dies ist äquivalent zu der Aussage, daß die repulsiven Kräfte in $[1-210]$ -Richtung dominieren. Da die (1×4) -Struktur einen lokalen Bedeckungsgrad von $\Theta = 0.5$ besitzt, ist verständlich, warum unter repulsiven Bedingungen das Silber in eine $c(2 \times 2)$ -Phase ausweicht, deren Bedeckungsgrad ebenfalls 0.5 ist.. Dies ist die Phase mit dem bei $\Theta = 0.5$ größtmöglichen

Ag-Ag-Abstand. Dieses alternierende Ausweichen der Silberatome ist in der folgenden Abbildung (Abbildung 82) illustriert.

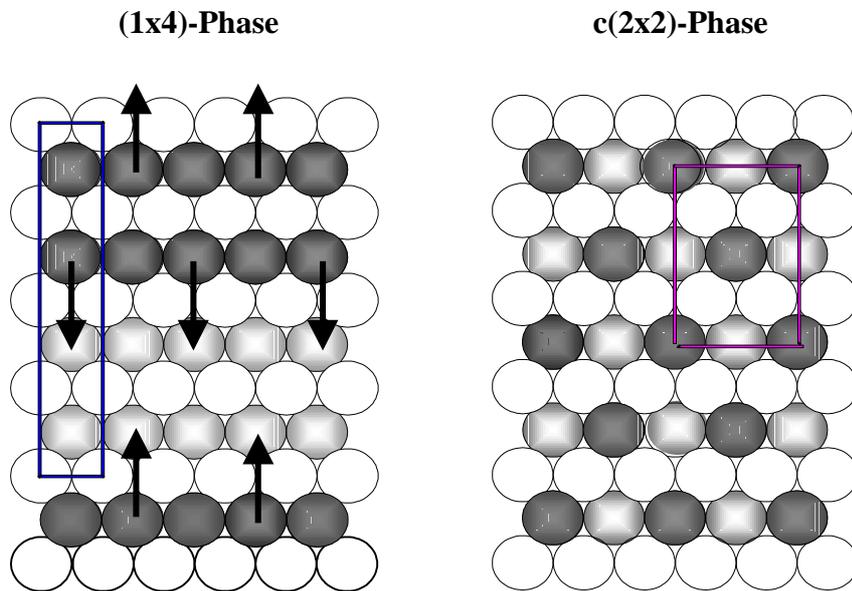


Abb. 82: Entstehen der $c(2 \times 2)$ -Phase aus der (1×4) -Phase durch Heizen

Beim Abkühlen überwiegen die attraktiven Wechselwirkungen, d.h. die Silberatome ordnen sich wieder in Ketten in den Gräben der Rheniumoberfläche an, so daß zunächst wieder die (1×4) -Phase entsteht. Die Bedeutung dieser attraktiven Wechselwirkungen wird noch dadurch unterstrichen, daß sich im Laufe der Zeit aus der (1×4) -Phase eine (1×1) -Struktur bildet.

Für Bedeckungen von $\Theta > 0.8$ sehen wir nach wie vor eine (1×4) -Phase, jedoch ist es jetzt nicht möglich, daraus durch Heizen eine $c(2 \times 2)$ -Phase zu erzeugen. Dies hat seine Ursache in der für die $c(2 \times 2)$ -Struktur zu hohen Bedeckung. Wir sehen die (1×4) -Phase bis zu einer Temperatur von 800 K, bei der alle LEED-Überstruktureflecke verschwinden und der Silberfilm als zweidimensionales Gas oder Kondensat auf der Oberfläche vorliegt, beim Abkühlen erscheinen die (1×4) -Reflexe wieder.

Der bedeckungsgradunabhängige Ordnungs-Ordnungs-Übergang tritt nahezu im gesamten Submonolagenbereich auf. Mit wachsender Bedeckung steigen allerdings auch die Umwandlungstemperaturen, bzw. steigt die Temperatur, bei der die (1×4) - und die $c(2 \times 2)$ -Phase koexistieren. Da die Messung aus apparativen Gründen an einem "natürlich"

abkühlenden Kristall vorgenommen werden mußte, ist es jedoch möglich, daß die Umwandlung bei niedrigeren Bedeckungen langsamer vonstatten geht und daher wegen der weiter fortgeschrittenen Abkühlung eine niedrigere Temperatur abgelesen wurde. Der Temperaturbereich der Phasenumwandlung variiert über den gesamten Submonolagenbereich um 60-70K. Bei den Raumtemperatur-Phasenübergängen sehen wir wie bereits besprochen, eine Bedeckungsgradabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit.

Allerdings zeigt sich auch beim Aufheizen des Systems eine Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlung, die jedoch nicht quantitativ erfaßt werden konnte, da das Glühen der Heizdrähte die Video-LEED-Messung verhinderte. Qualitativ liegt hier nicht nur eine Bedeckungsgradabhängigkeit der Umwandlungstemperatur vor, sondern die Phasenumwandlung zeigt bei jeder Bedeckung eine echte Hysterese. So ist verständlich, daß bei höherer Bedeckung der Phasenübergang erst bei höheren Temperaturen erscheint, da mehr Masse bewegt werden muß. Möglicherweise kann dieser Effekt jedoch unterdrückt werden, wenn man nahe am thermodynamischen Gleichgewicht arbeitet, d.h. sehr langsam heizt bzw. abkühlt. Leider konnten solche Experimente nicht durchgeführt werden, da wie bereits erwähnt das Glühen der Heizdrähte die Video-LEED-Messung verfälscht, ebenso verhält es sich beim kontrollierten Abkühlen, weil auch dort geheizt werden muß. Ein entsprechendes Gerät für "gechoppte" LEED-Experimente, bei denen der Elektronenstrahl durch die während des Heizens fließenden Probenströme nicht abgelenkt wird, ist derzeit in Bau.

Interessant ist, daß oberhalb von 800 K keine periodischen Überstrukturen mehr auftreten und die Silberatome keine Fernordnung mehr zeigen. Auf diese Weise kann sich, je nach Bedeckung, ein Gittergas oder ein 2-D-Kondensat ausbilden.

8.1.2 Überlegungen zum Phasenübergang

Zweidimensionale Metalle unterscheiden sich in ihren strukturellen und physikalischen Eigenschaften deutlich von dreidimensionalen Systemen. Um die Bildung von dreidimensionalen Clustern aus der zweidimensionalen Schicht zu verhindern, müssen die Adsorbateilchen eine stärkere Bindung zur Oberfläche als zueinander haben. Diese starke Wechselwirkung bestimmt weitgehend die physikalischen Eigenschaften der Adsorbatschicht, unter anderem die Mobilität der adsorbierten Atome oder ihre Desorptionsenergie. Darüber

hinaus beeinflussen aber auch die lateralen Wechselwirkungen die Oberflächenmorphologie. Sie können z.B. durch "through space" Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstehen, aber auch durch indirekte "through bond"-Wechselwirkungen. Als Ursache für derartige Effekte gelten Ladungsverschiebungen durch lokale Elektronenumverteilungen bei Ausbildung von Bindungen zum Substrat oder auch lokale Gitterverspannungen und gerichtete Bindungen zur Unterlage. Laterale Wechselwirkungen sind unter anderem verantwortlich für die Ausbildung von ferngeordneten Oberflächenphasen.

Die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen kann dabei entweder attraktiv oder repulsiv sein. Attraktive Wechselwirkungen entstehen, wenn das Filmmaterial selbst starke Interaktionen zeigt und gleichzeitig die Elektronegativitätsdifferenz von Substrat und Adsorbat gering ist. Hohe Elektronegativitätsdifferenzen führen hingegen aufgrund induzierter Dipole eher zu repulsiven Wechselwirkungen, da sich die gleichnamig polarisierten Adsorbatteilchen abstoßen, wie Abbildung 83 am Beispiel eines stark elektronegativen Substrats und eines wenig elektronegativen Adsorbats schematisch zeigt.

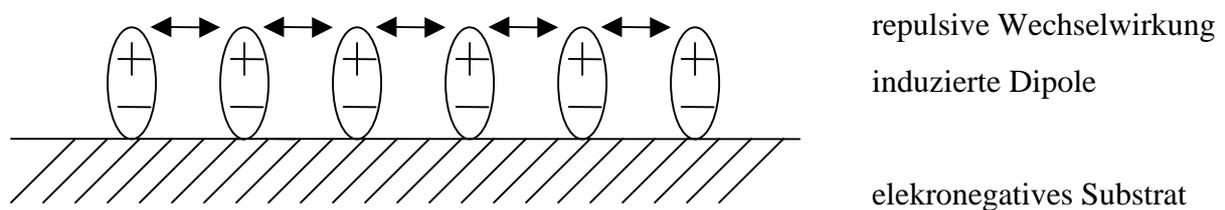


Abb. 83: induzierte Adsorbat-Dipole bei großer Elektronegativitätsdifferenz zwischen Adsorbat und Substrat

Für Phasenübergänge ist die Diffusionsbarriere für die Adsorbatteilchen auf der Oberfläche entscheidend. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion wird im allgemeinen mit 10% der Bindungsenergie des Adsorbats auf der Oberfläche angegeben ⁸⁹. Für das Ag/Re(10-10)-System mit einer Elektronegativitätsdifferenz von Substrat zu Adsorbat von 0.04 und einer Diffusionsbarriere von weniger als 25kJ/mol zeigt sich, daß die Parameter für einen Phasenübergang günstig sind, d.h. die Diffusionsbarriere als auch die Elektronegativitätsdifferenz sind also verhältnismäßig gering (zum Vergleich: Zwischen Re und Sauerstoff beträgt die Elektronegativitätsdifferenz etwa 3). Wenn die Energiedifferenz der

beiden Phasen gering ist und die Diffusionsbarriere überwindbar, sollte die Entropie der Phasen maßgeblichen Anteil daran haben, in welchen Minimum der Freien Energie sich das System befindet, wobei mit steigender Temperatur der Entropieterm an Gewicht gewinnt. Gleichzeitig werden Schwingungen der Atome auf der Oberfläche mit höherer Temperatur angeregt, so daß nicht nur die Oberflächenmobilität erhöht ist, die Diffusionsbarriere leichter überwindbar ist, sondern auch die uniaxiale Kompression in den Reihen aufgrund der größeren Schwingungsamplituden der Silberatome stark gestört wird. Für Silber auf der Re(10-10)-Oberfläche ist - wie unsere Messungen zeigen - die Diffusionsbarriere über die Gräben bereits bei Raumtemperatur überwindbar, was wir am Raumtemperatur-Phasenübergang - (1x4) \rightarrow (1x1) - sehen, der jedoch sehr viel langsamer ist als der Hochtemperatur-Phasenübergang - (1x4) \rightarrow c(2x2).

Abbildung 85 zeigt schematisch einen möglichen Potentialverlauf für den Phasenübergang. Mit steigender Temperatur gelangen die Adsorbateilchen in einen energetisch höher gelegenen Potentialtopf, bei absinkender Temperatur geht das System über den metastabilen Zustand der (1x4)-Phase innerhalb mehrerer Stunden in die thermodynamisch stabile (1x1)-Phase über.

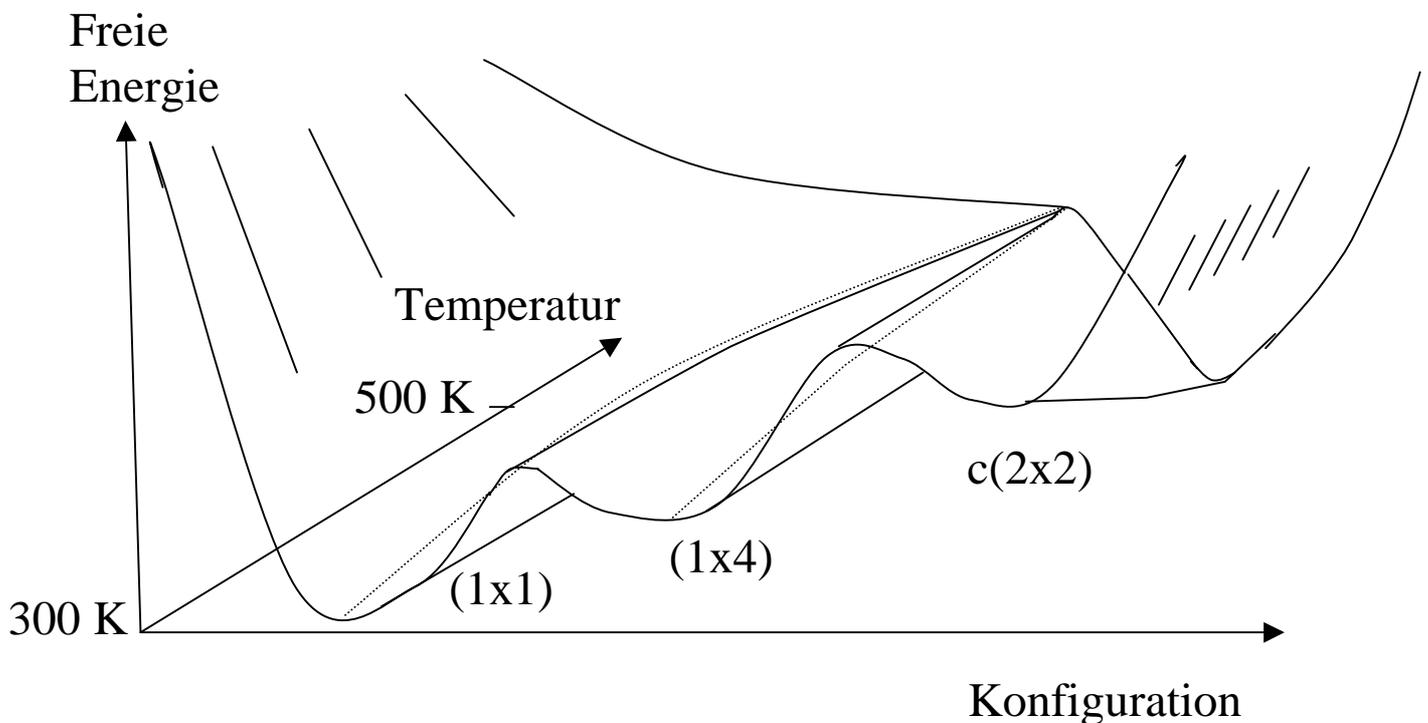


Abb. 85: schematische Darstellung des Potentialverlaufs der verschiedenen Ordnungsphasen

Für beide Phasenübergänge $c(2 \times 2) \rightarrow (1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$ sind attraktive Wechselwirkungen der Silberatome über die Gräben als auch in den Gräben verantwortlich, für den Übergang (1×4) - bzw. $(1 \times 1) \rightarrow c(2 \times 2)$ ist es eher die thermische Anregung, die die Reihenstruktur des Silbers zerstört. Wir gehen davon aus, daß das Silber in der $c(2 \times 2)$ -Struktur sehr mobil ist und daß es zu häufigen Platzwechselfvorgängen kommt, daher ordnen wir auch dieser Phase eine höhere Entropie als der (1×4) -Phase zu. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß es nur einer geringen weiteren Temperaturerhöhung bedarf, um die $c(2 \times 2)$ -Phase zu zerstören und in eine völlig delokalisierte Phase, d.h. in ein zweidimensionales Gas oder Kondensat, aus dem beim Abkühlen zunächst wieder die $c(2 \times 2)$ -Phase entsteht, zu überführen.

Leider gibt es theoretische Betrachtungen nur für glatte Oberflächen und isotrope Verteilungen von Adatomen⁹⁰. Rechnungen und Simulationen zu Phasenübergängen werden derzeit nur in Näherungsverfahren durchgeführt, die einer isotrope Verteilung der Adsorbatatome voraussetzen. Im allgemeinen handelt es sich hier um Ordnungs-Unordnungs-Übergänge. Reversible Ordnungs-Ordnungs-Übergänge bei konstanter Bedeckung im Submonolagenbereich sind für Metall-Metall-Systeme in der Literatur nicht bekannt. Tikhov et al⁹¹ beschreiben allerdings einen Phasenübergang in Doppellagen von Cu auf W(110), also einer glatten Oberfläche, der in einer Rotation der 'misfit-Richtung' der zweiten zur ersten Cu-Lage besteht und nicht wie in unserem Fall in der Ausbildung verschiedener Überstrukturen im Submonolagenbereich.

8.1.3 Wachstum der Silberfilme

Zunächst sehen wir in den STM-Untersuchungen im Submonolagenbereich ein Inselwachstum, wobei sich kompakte Inseln ausbilden, eine Dekoration der Stufenkanten bei kleinen Bedeckungen ist nicht zu erkennen (vergleiche Kapitel 6.5). Dieses Inselwachstum setzt sich fort bis zum Entstehen einer Silbermonolage auf dem Rheniumsubstrat, wobei auch im Silberfilm deutlich die Terrassierung der Substratoberfläche zu erkennen ist. Ab einer Bedeckung von zwei Monolagen erkennen wir eine LEED-Phase mit aufgespaltenen Reflexen in $[1-210]$ -Richtung, die STM-Bilder suggerieren nach wie vor ein lagenweises Wachstum. Wir gehen also davon aus, daß nach der ersten pseudomorphen Silberschicht der Silberfilm entlang der Gräben relaxiert und schon in der zweiten Lage mit eigener Gitterkonstante

weiterwächst. Dieses Lagenwachstum setzt sich in den ersten 4-5 Lagen fort, wobei die Terrassenstruktur der Unterlage nicht ausgeglichen wird, sondern weiterhin sichtbar ist. Es fällt auf, daß ein Film der Bedeckung $\Theta = 1$ eine Art Reifung mit der Zeit zeigt. So bilden sich nach einigen Stunden Einschnürungen entlang der Gräben, also in [1-210]-Richtung. Es ist gut möglich, daß die Silberatome, die dann in den Gräben fehlen, in die zweite Lage gewandert ist. Allerdings sind die fehlenden Reihen statistisch verteilt, so daß wir keine Überstrukturen in den LEED-Bildern finden. Für einen Film von zwei Lagen kann man an verschiedenen Stellen jedoch quasi-periodische Strukturelemente finden, die fehlende Silberreihen - ebenfalls in [1-210]-Richtung - aufweisen. Die quasi-periodischen Elemente sind jedoch nicht repräsentativ für die gesamte Oberfläche, sondern nur sehr vereinzelt vorhanden, so daß sie offenbar nicht zu zusätzlichen LEED-Phasen führen.

Noch höhere Silberbedeckungen im Bereich von $\Theta > 8$ ML weisen dreidimensionales Wachstum auf, wobei sich interessanterweise Stränge in [1-210]-Richtung ausbilden, die 50 bis 200Å hoch, 50-200Å breit und im Mittel 500Å lang sind. Tempern führt zu einem "Ausheilen" entlang der [1-210]-Richtung des Rheniums, d.h. entlang der Substratgräben, so daß "Silberstränge" entstehen, die mehrere 10000Å lang sind, wobei Höhe und Breite immer noch zwischen 50 und 200Å variieren. Dies bedeutet, daß einerseits das Substrat dem Film selbst noch nach Bedeckungen von 10 ML bis 20 ML seine Struktur aufprägen kann, und andererseits, daß die Terrassierung des Re-Kristalls bei diesen Bedeckungen keine Rolle mehr spielt und nicht mehr zu sehen ist. Die Stränge selbst zeigen eine grabenartige Struktur parallel zu den Gräben der Rheniumoberfläche, so daß wir hier wohl von Ag(110)-artigen Facetten sprechen dürfen. Siehe hierzu Abbildung 48, Seite 67.

In der Tat ist ein derartiges Wachstum nicht ungewöhnlich, ungewöhnlich ist höchstens die Art der 3-D-Struktur. Für viele ähnliche Systeme ist bekannt, daß das Wachstum zunächst pseudomorph, dann lagenweise-relaxiert und schließlich dreidimensional ist, wobei es im allgemeinen zu pyramidalem Wachstum kommt und nicht zur Ausbildung von Strängen (siehe Literaturvergleich, Kapitel 8.1.6.).

Eine rein thermodynamische Sicht für das Wachstum von Metallen auf Metallen geht von der Betrachtung der Oberflächenenergien von Substrat und Adsorbat sowie der Grenzflächenenergie zwischen den beiden aus⁹² (siehe Kapitel 4).

$$\delta = -\sigma_B + \sigma_A + \sigma_I$$

σ_B = Oberflächenenergie des Substrats

σ_A = Oberflächenenergie des Adsorbats

σ_I = Grenzflächenenergie am "Interface"

Für $\delta \leq 0$ ist die Ausbildung einer geschlossenen Lage zu erwarten,

für $\delta > 0$ ein 3D-Wachstum.

σ_I spielt in der Heteroepitaxie eine entscheidende Rolle, ist aber experimentell schwer zugänglich. Dennoch lassen sich bei Kenntnis von σ_A und σ_B verschiedene Aussagen treffen:

$\sigma_A > \sigma_B \Rightarrow$ Volmer-Weber-Wachstum (sofern die Grenzflächenenergie den Effekt nicht überkompensiert)

$\sigma_A < \sigma_B \Rightarrow$ Frank-van der Merwe oder Stranski-Krastanov-Wachstum (ebenfalls unter Vernachlässigung von σ_I)

Miedema und Dorleijn haben eine Formel zur Abschätzung der experimentell schwer zugänglichen Grenzflächenenergie gegeben ¹².

$$\sigma_i = (\sqrt{\sigma_A} - \sqrt{\sigma_B})^2$$

mit den Werten $\sigma_{Ag} = 1.25 \text{ J/cm}^2$ und $\sigma_{Re} = 3.65 \text{ J/cm}^2$ ergibt sich für die Grenzflächenenergie 0.63 J/cm^2 . Damit sollte ein Wachstum von Silber auf Rhenium unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen nach einem Frank-van der Merwe- oder Stranski-Krastanov-Mechanismus ablaufen. Da die Silberatome auf der Oberfläche selbst bei Raumtemperatur sehr mobil sind, ist auch nicht mit kinetischen Hemmungen zu rechnen. Tatsächlich bestätigen unsere Messungen ein solches Wachstum. Des weiteren finden wir in den STM-Bildern keine heterogene, sondern ausschließlich homogene Keimbildung, die zu wenigen kompakten Inseln führt. Es konnten keine einzelnen Silberatome auf der Oberfläche nachgewiesen werden, was wohl daran liegt, daß derartige Atome sehr mobil sind und sofort von den Inseln eingefangen werden. Bei höheren Silberbedeckungen erfolgt die Ausbildung mehrerer Lagen, anschließend wächst Ag dreidimensional auf. Dieses Verhalten ist für das Wachstum von Silberfilmen auf verschiedenen Metallsubstraten typisch, wie einige Beispiele zeigen: Cu/W(110) ¹⁰², Au, Ag/W(110) ¹⁰¹, Ag/Mo(110) ⁹³, Cu, Ag, Au/W(100) ^{101 102}, sowie Ag/Re(10-10).

8.1.4 Der Einfluß von Stufen

Die STM-Bildern belegen, daß der verwendete Kristall sehr stark gestuft ist. Die Terrassenbreite beträgt nur etwa 100-150 Å. Obwohl wir keine heterogene Keimbildung beobachten können, könnte eine derart gestörte Oberfläche dennoch Einfluß auf das Wachstum des Silberfilms haben. Es zeigt sich zwar, daß sich für Filme von mehreren Lagen das Verhalten von Silber auf Rhenium(10-10) in das Literaturbild einpaßt, im Submonolagenbereich sind wir jedoch aufgrund der Besonderheit des reversiblen Ordnungs-Ordnungs-Übergangs geneigt, der Oberflächenbeschaffenheit einige Bedeutung beizumessen. Schick et al.⁹⁴ haben den Einfluß von Stufenkanten auf die Eigenschaften von Edelmetallfilmen am Beispiel Ru(0001) und Ru(10-1 17) untersucht und finden deutliche Unterschiede sowohl in den Thermodesorptionsdaten (Änderung der Desorptionsordnung) als auch in den LEED- und XPS-Resultaten. Dies wird jedoch vor allem auf die Dekoration der Stufen zurückgeführt, die mit der Bildung zweidimensionaler Inseln auf der glatten Fläche konkurriert. Wir haben in unserem System jedoch keine Dekoration der Stufenkanten feststellen können, sondern finden kompakte, 2-D Inseln auf den Terrassen, die jedoch zumeist die Breite der Terrassen ausfüllen, sich jedoch nicht über die Stufenkanten hinweg fortsetzen. Es wäre nun interessant zu sehen, ob sich auf einem weniger gestuften Kristall größere Inseln bilden würden. Nachdem das Silber auf der Re-Oberfläche sehr mobil ist, wäre es denkbar, daß durch Diffusion größere Inseln entstehen könnten, was bei dem gestuften Kristall durch Schwoebel-Barrieren an den Stufenkanten verhindert wird. Unserer Messungen bieten Anhaltspunkte dafür, daß die (1x1)-Phase die thermodynamisch stabile Struktur des Silberfilms im Submonolagenbereich repräsentiert. Ohne Stufenkanten würde es unter idealen Bedingungen zur Ausbildung von nur einer einzigen großen Insel kommen. Wir sehen in unseren System jedoch Inseln von der Breite der Terrassen mit einer Länge von 100 Å bis 500 Å. Von Interesse wäre, ob große Inseln von mehreren 100 -1000 Å auf wenig gestuften Proben ebenfalls den beschriebenen Ordnungs-Ordnungs-Übergang in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Geht man davon aus, daß das Silber die Stufenkanten zumindest bei Raumtemperatur nicht überwinden kann und daß die Gräben der Re-Oberfläche senkrecht zu den Terrassen verlaufen, so sollte die Terrassierung keinen großen Einfluß haben. Dies liegt darin begründet, daß die Diffusion, die zum Phasenübergang führt, senkrecht zu der Richtung stattfindet, in der die Terrassen verlaufen. An dem im vorigen Kapitel gezeigten Strukturmodell sieht man, daß die Umwandlung der (1x4)- in die c(2x2)-Phase über die

Rheniumreihen hinweg in [0001]-Richtung stattfinden muß. In dieser Richtung sind die Inseln auch bei unserem Kristall mehrere 100 Å lang. Erst für höhere Bedeckungen, bei denen die Inseln an den Stufenkanten aneinanderstoßen, könnte sich ein abweichendes Verhalten ergeben. Wir nehmen weiter an, daß bei den Temperaturen, bei denen die $c(2 \times 2)$ -Phase stabil ist, das Silber die Stufenkanten überwinden kann. Hierauf haben wir Hinweise aus den STM-Messungen. Für den Multilagenbereich sehen wir ohnehin, daß nicht die Terrassierung, sondern die Grabenstruktur der Re-Oberfläche die Form des Films bestimmt.

8.1.5 Silberbindungszustände und Energetik

Aus LEED-Untersuchungen wissen wir, daß bei Temperaturen oberhalb von 800 K keine periodischen Überstrukturen mehr auftreten, und die Silberatome keine Fernordnung mehr zeigen. Es wird also aus einem zweidimensionalen Gas oder Kondensat während des TD-Experiments desorbiert. Die TD-Spektren-Serien zeigen, daß sich bereits eine Schulter auf der Niedertemperaturseite des Monolagenpeaks ausbildet, bevor noch die Monolage abgeschlossen ist. Dies ist ein weiterer Hinweis auf repulsive Wechselwirkung zwischen den Silberatomen bei höheren Temperaturen. In der $c(2 \times 2)$ Phase haben die Silberatome größtmöglichen Abstand zueinander. Bei Bedeckungen, die größer sind als $\Theta = 0.8$ (bei denen keine $c(2 \times 2)$ -Phase aus der (1×4) -Phase mehr erzeugt werden kann), sehen wir das Auftreten einer Schulter in den Thermodesorptionssignalen, was für Silber auf anderen anisotropen Oberflächen ebenfalls beobachtet wird (siehe Literaturvergleich).

Zwischen $0.8 < \Theta < 1$ verschiebt sich diese Schulter kontinuierlich zu niedrigeren Temperaturen, was bedeutet, daß mit wachsender Bedeckung die Silber-Silber-Repulsion ansteigt. Offenbar kann die repulsive Wechselwirkung der Silberatome nicht mehr durch Ausweichen auf Plätze größtmöglichen Abstands vermindert werden, sondern führt tatsächlich zu einer Erniedrigung der Desorptionsenergie. Aus dieser Schulter wächst mit zunehmender Bedeckung ein zweiter Thermodesorptionszustand heraus, der den Silbermultilagen zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß eine Art von allmählicher Akkomodation der Bindungsenergie der Silberatome zur Unterlage erfolgt.

Aus dem Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion der Bedeckung lassen sich weitere Rückschlüsse auf die Silber-Silber-Wechselwirkung sowie auf die Bindungszustände des Silbers auf der Rheniumoberfläche ziehen. Insgesamt steigt die Desorptionsenergie mit

zunehmender Bedeckung zunächst von 150 kJ/mol auf 250 kJ/mol bei der halben Monolage an und fällt danach wieder auf 150 kJ/mol bis zur Monolage ab. Wir gehen davon aus, daß im niedrigen Bedeckungsbereich attraktive Wechselwirkungen überwiegen, während oberhalb von $\Theta = 0.5$ die Repulsion immer stärker wird. Deshalb finden wir auch das Maximum der Desorptionsenergie bei $\Theta = 0.5$.

Die Verschiebung des Minimums zwischen den beiden Desorptionszuständen in den "Layerplots" (siehe Kapitel 6.4.2.) suggeriert, daß unter den Bedingungen der Thermodesorption Silberatome aus dem Multilagenzustand in den Monolagenzustand wechseln können. Geht man davon aus, daß nicht aus einer geordneten Phase desorbiert wird, d.h. die Ag-Atome nicht mehr in den Gräben lokalisiert sind, so kann die Bedeckung der ersten Lage durchaus größer sein als die nominelle Monolagenbedeckung, bei der ja lediglich gerade alle Gräben der Re-Oberfläche gefüllt sind. Ein "freier" Silberfilm auf der Oberfläche müßte daher kein Atomverhältnis Re:Ag von 1:1 haben. Aufgrund geometrischer Überlegungen ist ein Verhältnis von Silber- zu Rheniumatomen von 1.5:1 möglich, bei dem es jedoch zu sehr starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen kommen sollte. Abbildung 55 in Kapitel 6.4.2. verdeutlicht dies. Dieser Befund könnte für den Verlauf der Desorptionsenergie des Silbers verantwortlich sein. Im Bereich der Monolage sehen wir eine starke Abnahme der Desorptionsenergie auf 150 kJ/mol, die durch die beschriebene repulsive Wechselwirkung hervorgerufen wird. Bis $\Theta = 2$ steigt die Desorptionsenergie wieder an und erreicht im Bereich der Multilage den Wert der Sublimationsenergie ($\Delta E_{\text{subl}} = 266 \text{ kJ/mol}^5$) von Silber.

8.1.6 Vergleiche mit anderen Systemen

Um das von uns untersuchte System Silber auf Re(10-10) in einen größeren Kontext zu stellen und Analogien bzw. Unterschiede mit verwandten Systemen zu diskutieren, sollen hier die Ergebnisse des Ag/Re(10-10) Systems mit anderen Metall/Re(10-10) Systemen verglichen werden sowie mit Systemen der Art Ag/bcc(100). Des Weiteren sollen die offenen den dicht gepackten Substraten gegenübergestellt werden. Wegen der Besonderheit unseres Systems - dem reversiblen, temperaturabhängigen Ordnungs-Ordnungs-Übergangs bei konstanter

Bedeckung - war es wichtig, die Unterschiede zu chemisch und strukturell ähnlichen Adsorbat-Substrat-Systemen genauer zu betrachten.

8.1.6.1 Vergleich mit Systemen der Art Metall/Re(10-10)

In der Literatur finden sich Untersuchungen zu den Systemen Ba⁹⁵, K⁹⁶, La⁹⁷, Si⁹⁸ und Al/Re(10-10)⁹⁹ wobei Barium mit einem Atomradius von 2.17Å, einer sehr geringen Elektronegativität von 0.97 (nach Pauling)⁵ und einer Elektronenkonfiguration [Xe]6s² allerdings mit Silber wenig vergleichbar ist. Dennoch wird gefunden, daß Barium in Inseln mit einer inneren c(2x2)-Struktur bei gleichzeitigem (allerdings nicht detektierbarem) mobilen 2-D-Ba-Hintergrund-Gas auf der Oberfläche aufwächst⁹¹, Die c(2x2)-Struktur ist von Raumtemperatur bis zur Desorptionstemperatur sichtbar, es bilden sich aber aufgrund hoher Dipol-Dipol-Repulsion keine Ba-Ketten. Die Austrittsenergieänderung durch die Adsorption von Ba auf Re beträgt -2.5eV, wohingegen der Wert für das noch am ehesten vergleichbare System Ag/Re(0001) lediglich bei 0.8eV liegt⁷³. Für das System Ag/Re(10-10) wurden bislang keine $\Delta\Phi$ Messungen durchgeführt. Allerdings kann man wohl davon ausgehen, daß bei Re(10-10) die Ag-induzierten Austrittsenergieänderungen nur klein sind und daher keine ausgeprägten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten werden. Vergleichbare Systeme weisen Austrittsenergieänderungen zwischen 0.8 eV für Ag/W(110)¹⁰⁰, 0.3 eV für Ag/W(100)^{101 102} und 1.2 eV für Al/Re(10-10)⁷⁸ auf. Sowohl aufgrund geometrischer als auch elektronischer Eigenschaften ist also das System Ba/Re mit unserem kaum vergleichbar. Für La auf Re(10-10) finden sich keine Strukturmodelle in der Literatur, es wird jedoch gezeigt, daß sich La-Ketten in [0001]-Richtung auf der Oberfläche anordnen, ein Vergleich ist daher nicht angebracht. .

Silizium bildet mit Rhenium sowohl Oberflächen- als auch Volumen-Silizide, wohingegen es keinerlei Legierungsbildung zwischen Ag und Re im Volumen gibt⁶ und wir keinerlei Hinweise auf Oberflächenlegierungsbildung gefunden haben. Wegen gewisser Ähnlichkeiten soll an dieser Stelle ein Vergleich unseres Systems mit dem System Al/Re(10-10) angestellt werden: Aluminium weist nämlich mit einem Radius von $r = 1.43\text{Å}$, einer Elektronegativität von 1.47 (Ag: $r = 1.445\text{Å}$ und 1.42) und ebenfalls nur einem ungepaarten Außenelektron bei sonst abgeschlossenen Unterschalen ähnliche Eigenschaften wie Silber auf. Al/Re(10-10) zeigt sich entscheidende Parallelen, aber auch Unterschiede zum Ag/Re(10-10) System, deren Analyse zum Verständnis unseres Systems beitragen kann. Aluminium bildet auf Re(10-10)

ähnlich vielgestaltige Ordnungsphasen aus wie Silber ⁹⁹. So beobachtet man im Submonolagenbereich zunächst eine $p(3 \times 1)$ -, gefolgt von einer $p(2 \times 1)$ -Phase. Beide Strukturen werden mit Ketten senkrecht zu den Gräben der Re-Oberfläche erklärt, wobei zunächst jeder dritte und dann jeder zweite Grabenplatz gefüllt ist. Bei Erreichen der Monolage werden die freien Grabenplätze aufgefüllt, jedoch ist der Monolagenfilm aufgrund der unterschiedlichen Atomradien senkrecht zur Oberfläche korrigiert (z-korrigiert), was zu einer (2×1) -Phase für die Monolage führt. Im Gegensatz dazu neigt Silber trotz seines etwas größeren Radius von Beginn an zur Auffüllung aller Grabenplätze, so daß sich im Submonolagenbereich andere Strukturen ergeben. Die (2×1) -Struktur des Al/Re(10-10) kann jedoch als eine z-ausgelenkte (1×1) -Phase angesehen werden. Entscheidend ist wohl, daß das Aluminium weniger leicht komprimierbar ist als Silber ¹⁰³. Die attraktiven Wechselwirkungen, die zur Ausbildung von Aluminium-Ketten senkrecht zu den dichtgepackten Reihen bzw. Gräben führen werden durch indirekte Wechselwirkungen, sogenannte "through bond interactions" erklärt. Diese beruhen auf quantenmechanischen Wechselwirkungen über gemeinsame Bindungselektronen aneinandergrenzender Atome und können attraktiver oder repulsiver Natur sein, ihre Reichweiten können bis zu 10 Å betragen ^{104 105}.

Aus ARUPS-Untersuchungen wissen wir, daß die elektronischen Zustände von Silber und Rhenium stark mischen. Wir sehen die Oberflächen-Brillouin-Zone (SBZ) der Silberüberstruktur sehr deutlich in den Re-d-Bändern. Solche Mischzustände können "through bond-Wechselwirkungen" zugeordnet werden, und es besteht kein Zweifel daran, daß diese bei der Ausbildung der verschiedenen Phasen eine entscheidende Rolle spielen. Für den Fall attraktiver Wechselwirkungen zwischen den Ag-Atomen über die Re-Gräben hinweg, läßt sich das Verhalten besonders des Phasenübergangs $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$ erklären. Aus Inseln mit abwechselnd zwei besetzten und zwei freien Gräben entstehen "dichtgepackte" Silberinseln, bei denen alle Gräben mit Silber besetzt sind, indem Silber über die Reihen hinweg diffundiert. Der Abstand zweier Rheniumreihen beträgt 4.45 Å, so daß es durchaus möglich ist, durch "through bond interactions" eine Korrelation über zwei Gräben hinweg zu erhalten. Im Bereich der Monolage ist jeder Graben mit Silber gefüllt, dies ist auch bei Al auf Re(10-10) der Fall. Da jedoch Al nicht leicht komprimierbar ist, entsteht eine z-korrigierte Kette in den Gräben und nicht wie beim Silber eine uniaxial komprimierte. Dies erklärt, daß bei durchaus ähnlicher Realraumstruktur unterschiedliche LEED-Überstrukturen gefunden werden.

Für den Multilagenbereich im System Al/Re(10-10) diskutieren die Autoren ein Lagenwachstum unter Fortsetzung der Korrugation über mehrere Lagen. Auch wir sehen zunächst weiteres Lagenwachstum mit einer Relaxation des Silberfilms ab $\Theta = 2$. Erst nach mehreren Lagen findet 3-D-Wachstum statt, was im Fall des Al/Re-Systems durch AES-Daten und in unserem Fall durch AES, STM und LEED verifiziert ist. Es zeigt sich also durchaus eine Vergleichbarkeit der beiden Systeme, die bei der Erklärung der Ag/Re(10-10)-Systemeigenschaften hilft. So wirkt sich in beiden Systemen offenbar die Substratstruktur auf den Multilagenfilm aus, selbst nach mehr als 10 ML. Ähnliches wird auch für andere Systeme wie z. B. Ag/Ru(10-10)⁸⁵, Au/Ru(10-10)⁸⁷ und Ag/W(100)¹⁰¹ berichtet (siehe Kapitel 8.1.7.2. und 8.2).

8.1.6.2 Vergleich mit Systemen der Art Ag/anisotrope Fläche

Aufschlußreich kann auch der Vergleich mit Systemen sein, bei denen Silber auf strukturell ähnlichen Substraten, wie zum Beispiel anderen hcp(10-10)-, fcc(110)- oder bcc(100)-Flächen deponiert wurde, hierzu gibt es zahlreiche Arbeiten in der Literatur, jedoch nur sehr wenig über hcp(10-10)-Oberflächen.

In unserer Arbeitsgruppe wurde vor einigen Jahren Silber auf Ru(10-10)⁸⁵ untersucht. In einem weiten Bereich der Submonolagenbedeckung ($0.08 < \Theta < 0.65$) findet sich eine c(2x2)-Struktur, die jedoch über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 735 K stabil ist. Bei höherer Ag-Bedeckung erscheint eine (10x1)-Phase, bei der alle Gräben der Ruthenium-Oberfläche mit Silber besetzt sind, sich jedoch aus der im Vergleich zur Re-Oberfläche größeren Gitterfehlpassung von 6% in Richtung der Gräben eine Struktur von neun Silberatomen auf zehn Ruthenium-Atomen ergibt. Im Multilagenbereich kommt es zu einem sogenannten simultanen Multilagen-(SM)-Wachstum, was auf attraktive Wechselwirkungen der Silberatome untereinander zurückgeführt wird. Im LEED-Bild zeigt sich bei hohen Bedeckungen eine (14x5)-Phase, die als inkommensurate Struktur aufgrund von Gitterrelaxation gedeutet wird. Auch hier wird der Einfluß des Substrats durch mehrere Lagen hindurch diskutiert. Für das System Au/Ru(10-10) wurde gezeigt, daß Goldbedeckungen von mehr als 15 ML nötig sind um die "strukturellen Vorgaben" durch das Substrat zu überwinden¹⁰⁶.

Man sieht also auch hier wieder, daß das Silber die Tendenz hat, die Gräben der anisotropen Oberfläche zu besetzen. Da die Gitterfehlpassung bei Ag/Ru jedoch noch größer ist als bei Ag/Re kann es bis zur Ausbildung der nominellen Monolage (Ag : Ru = 1:1) nicht zur Ausbildung einer (1x1)-Phase kommen, vielmehr entsteht zunächst eine c(2x2)-Struktur auch bei Raumtemperatur, die wir in unserem System lediglich als "Hochtemperaturphase" beobachten können, da durch Zufuhr thermischer Energie das Silber aufgrund der größeren Schwingungsamplitude mehr Platz beansprucht und damit nicht mehr in die Gräben paßt. Dies ist durchaus vergleichbar mit der Vorstellung engerer Gräben, die das Adsorbat von Beginn an in die c(2x2)-Struktur zwingen, auch schon bei Raumtemperatur.

In der Literatur finden sich auch zahlreiche Beispiele für Silberwachstum auf Oberflächen von bcc-Substraten. Bauer et al. ¹⁰⁷ ¹⁰⁸ haben ebenso wie Hartig, Janssen und Venables ¹⁰⁹ u.a. Untersuchungen zu den Systemen Ag/W(100) und Ag/Mo(100) durchgeführt. Von Valla und Milun ¹¹⁰ finden sich Untersuchungen zu Silber auf V(100).

Alle diese Systeme zeigen zunächst ein Lagenwachstum, wobei dem Silberfilm zumindest in den ersten Lagen die Kristallstruktur des Substrats aufgeprägt wird. Erst nach mehreren Silberlagen, ($2 < \Theta < 4$), beginnt dreidimensionales Wachstum. Während Silber auf den oben genannten Systemen zunächst pseudomorph aufwächst, bildet Gold im allgemeinen inkommensurate Strukturen mit eigener Gitterkonstante schon innerhalb der ersten Monolage. Für die Systeme Ag/Re(10-10) und Au/Re(10-10) beobachten wir genau dieses Verhalten. Gerade Silber und Gold sind also gute Beispiele, wie geometrische Faktoren, die für beide Metalle nahezu gleich sind, durch elektronische Eigenschaften in den Hintergrund gedrängt werden können. So kann das schwächer gebundene Silbergitter eher an das Substrat angepaßt werden, als das Goldgitter, das bestrebt ist, seine eigene Struktur zu behalten. (Atomisierungsenergien: Ag 285 kJ/mol, Au 368 kJ/mol, Cu 335 kJ/mol, Re 779 kJ/mol ⁵). Auf den Vergleich Ag/Au wird später noch genau eingegangen (siehe Kapitel 8.2.).

Im Submonolagenbereich wird für alle vorgenannten Systeme aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen der Silberatome untereinander Inselwachstum vorgeschlagen. Auch dies finden wir in unseren Messungen bestätigt. Allerdings zeigt kein einziges System Ag/bcc(100) oder Ag/fcc(110) thermisch reversible Phasenübergänge bei konstanter Bedeckung.

Bauer et al.¹¹¹ haben besonders umfangreiche Untersuchungen zum Thermodesorptionsverhalten von Silber auf verschiedenen Wolfram-Oberflächen durchgeführt, die ebenfalls zum Vergleich mit unserem System herangezogen werden sollen.

Für Silber auf W(110) wird ein Thermodesorptionspektrum mit zwei Zuständen diskutiert, wobei bereits vor Abschluß der Monolage eine Schulter auf der Niedertemperaturseite des Monolagensignals zu sehen ist, aus der das Multilagensignal herauswächst¹¹¹. Für die Desorptionsenergie zeigt sich zunächst ein starker Anstieg bis zu einer Bedeckung nahe der halben Monolage und danach ein Absinken der Desorptionsenergie bis zum Erreichen der Monolage. Cu und Au auf W(110) zeigen analoges Verhalten. Ganz anders sehen die Spektren für Silber auf W(100) aus. Hier zeigt der Monolagenbereich bereits zwei Thermodesorptionszustände, ebenso der Multilagenbereich. Die Desorptionsenergie sinkt mit steigender Bedeckung zunächst ab, erreicht ein lokales Minimum bei $\Theta = 0.5$, steigt bis $\Theta = 0.8$ an, um dann abzusinken und ein Minimum bei einer Bedeckung von 1.25 Monolagen zu erreichen. Auch hier verhalten sich Kupfer und Gold ähnlich. Dies wird wie folgt erklärt: Auf der glatten (110)-Oberfläche bilden sich zweidimensionale Kristalle mit eigener Struktur, während die rauhere (100)-Oberfläche dem Adsorbat ihre Struktur aufprägen kann. Die Erklärung dafür liegt in der Korrugation der Oberfläche. Während die dicht gepackten Oberflächen keine ausgeprägten Potentialminima besitzen, die tief genug sind, um die laterale Wechselwirkung der Silberatome zu behindern, zeigt die (100) Fläche tiefere Potentialtöpfe, in denen die Adsorbatatome gewissermaßen gefangen sind. Damit ergibt sich für die glatten Oberflächen in der ersten Lage eine Desorption, deren Rate in weiten Bereichen nur von der Bedeckung abhängt, also erster Ordnung ist, und für die Multilage eine Desorption nullter Ordnung. Auf den korrugierten Oberflächen sind die Verhältnisse komplizierter, da die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat in der Regel anisotrop ist und durch die Potentialminima und -maxima der Substratoberfläche stark beeinflusst wird, ebenso wie die laterale Diffusion.

So werden für die (110) Fläche mit steigender Bedeckung zunächst attraktive Wechselwirkung diskutiert, die zur Bildung von sog. zweidimensionalen Kristallen führen, während für die (100) Fläche laterale repulsive Wechselwirkungen wie bei Gasadsorption angenommen werden. Es sei hier jedoch angemerkt, daß diese Verhältnisse ein lokales Minimum bei der halben Monolage nicht erklären, vielmehr könnten auch a priori unterschiedliche Adsorptionsplätze ursächlich verantwortlich sein.

Interessanterweise verhält sich System Ag/Re(10-10) dem System mit der dicht gepackten Oberfläche Ag/W(110) ähnlicher als dem und nicht wie erwartet wie Ag/W(100) mit der offeneren Fläche. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen ist Silber auf Re(10-10) mobil, so daß die Atome keineswegs auf festen Plätzen fixiert sind. Zum anderen desorbiert das Silber nicht aus einer erkennbaren Struktur, sondern aus einem zweidimensionalen Gas oder 2-D-Kondensat auf der Oberfläche. Wie bereits erwähnt sehen wir keine periodischen Überstrukturen mehr im Bereich der Desorptionstemperatur, ferner wissen wir, daß die Silberatome nicht nur sehr mobil sind, sondern auch bei höheren Temperaturen größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen. Dies gelingt bei Bedeckungen nahe der Monolage nicht mehr, so daß es zu Repulsion und zum Absinken der Desorptionsenergie kommt. Das bedeutet, daß man einen mit eigener Kristallstruktur aufwachsenden, d.h. vom Substrat in gewisser Weise unabhängigen Film durchaus mit unserem System eines bei hohen Temperaturen „freitragenden“ Silberfilms vergleichen kann. Oder umgekehrt, aufgrund des Desorptionsverhaltens und des Verlaufes der Desorptionsenergie mit der Bedeckung sehen wir unsere Annahme gestützt, daß das Silber aus einem delokalisierten Zustand desorbiert. Gestützt wird dies auch durch die bereits diskutierten Layerplots, in denen wir aus der Verschiebung des Minimums zwischen den beiden Desorptionszuständen erkennen, daß offenbar unter den Bedingungen der Thermodesorption Silberatome aus dem zweiten in den ersten Zustand wechseln können. Wenn die Ag-Atome nicht mehr in den Gräben lokalisiert sind, so kann die Bedeckung der ersten Lage durchaus größer sein als die nominale Monolagenbedeckung, wenn Teilchen aus dem zweiten in den ersten Zustand wechseln. Ein freier Silberfilm auf der Oberfläche kann daher aufgrund geometrischer Überlegungen ein Verhältnis Silber- zu Rheniumatome größer als 1 haben, bei dem es jedoch zu sehr starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen kommen sollte. Wie bereits erwähnt spiegelt sich dies auch im Verlauf der Desorptionsenergie des Silbers wider.

Ag/W(211)

Der Re(10-10) -Oberfläche noch ähnlicher als die W(100)-Ebene ist die W(211) Fläche. Sie ist ebenfalls grabenförmig mit einer Korrugation von 0.8 \AA und den Gitterkonstanten $a = 4.47 \text{ \AA}$ und $c = 2.74 \text{ \AA}$ (die Werte für Re(10-10) sind $a = 4.45 \text{ \AA}$, $c = 2.76 \text{ \AA}$ die Korrugation beträgt 0.805 \AA). Das System Ag/W(211) wurde ausführlich von Kolaczkiwicz und Bauer untersucht¹⁰⁷. Silber bildet im Submonolagenbereich wieder eine (1x1)-Struktur, die aus komprimierten Silberreihen in den Gräben der W(211)-Oberfläche besteht. Die uniaxiale

Kompression beträgt 5.1%. Danach folgt eine aufgespaltene (1x1)-Phase, in der das Silber entlang der Reihen gemäß seiner eigenen Gitterkonstante relaxiert. Multilagenn wurden nicht untersucht. Die Thermodesorption liefert zwei Zustände. Der Hochtemperaturzustand wird der Monolage zugeordnet und zeigt eine deutliche Verbreiterung auf der Niedertemperaturseite ab einer Bedeckung von 0.8 Monolagen, aus der dann ein zweiter Zustand ab $\Theta = 2$ entsteht. Auch das System Au/W(211) wurde von Kolaczkiwicz und Bauer untersucht¹⁰⁷ Gold hingegen bildet im Submonolagenbereich auf W(211) im Unterschied zu Silber eine (1x3)-, (1x4)- und (1x1)-Struktur Bedeckungen von $\Theta = 0.3, 0.5$ und >0.6 ML; ab $\Theta > 1.5$ ML findet sich dann isotropes, hexagonales Gold auf der anisotropen Oberfläche. Insgesamt zeigt sich für Silber auf W(211) ein Verhalten, daß mit Silber auf der anisotropen Rheniumoberfläche gut vergleichbar ist. So adsorbieren in beiden Fällen die Silberatome in den Gräben und werden um ca. 5% komprimiert. Bei höheren Bedeckungen relaxieren sie uniaxial, wobei das Substrat (im Gegensatz zur Goldadsorption) nach wie vor strukturbestimmend ist.

8.1.6.3 Vergleich mit Ag/Re(0001)

Ein weiterer interessanter Vergleich im Hinblick auf den Einfluß der Substrat-Oberflächen-Geometrie läßt sich mit Silberfilmen führen, die auf der isotropen Re(0001)-Oberfläche aufgedampft wurden.

Aus STM-Messungen von Parschau⁶⁵ ist bekannt, daß Silber sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen in der ersten Lage pseudomorph aufwächst. Auch hier sehen wir wieder, daß das Silber sich wie bei den anisotropen Oberflächen der Substratstruktur anpaßt. Für Silberfilme, die bei hohen Temperaturen (740 K) präpariert wurden, beschreiben die Autoren eine uniaxial expandierte Struktur der zweiten Lage aufgrund der Gitterfehlpassung von Ag und Re. Für höhere Bedeckungen findet sich eine Domänenstruktur, bis es nach fünf Lagen zu einem isotrop relaxierten Film mit der Gitterkonstante von Ag(111) kommt. Dies wird durch theoretische Rechnungen bestätigt¹¹². Auch die bei Raumtemperatur erzeugten Filme zeigen nach der pseudomorphen ersten Lage eine Domänenstruktur und danach simultanes Multilagennwachstum (SM). Weder für die Raumtemperatur- noch für die Hochtemperaturfilme wurde dreidimensionales Wachstum beobachtet.

Es zeigen sich also auch Gemeinsamkeiten zwischen dem Filmwachstum auf der stark korrigierten anisotropen Oberfläche und der glatten, basalen Fläche im Bereich bis einer

Monolage. Das Substrat bestimmt in beiden Fällen die Struktur des Films. Im Multilagenbereich sind die Unterschiede jedoch deutlich. Während die glatte hexagonale Unterlage dem Silber erlaubt, lagenweise aufzuwachsen und über Domänenstrukturen rasch zu relaxieren, gibt die (10-10)-Oberfläche den Multilagen-Wachstumsmodus vor. Die Grabenstruktur des Re(10-10) führt zur Bildung von dreidimensionalen Silbersträngen in [1-210]-Richtung der Re-Oberfläche, die uniaxial relaxiert sind im Vergleich zur ersten Lage. Selbst über mehr als 10 Monolagen bestimmt die Grabenstruktur des Rheniums noch das Erscheinungsbild des Silberfilms, während auf der hexagonalen Fläche die entlang der dichtgepackten Substratreihen uniaxiale Expansion „abknicken“ kann. Dies bedeutet, daß sich nach unterschiedlichen Abständen die Richtung der expandierten Reihen ändert. Gemäß der Kristallstruktur verläuft die uniaxiale Expansion dann jeweils um 120° versetzt weiter und bildet damit schließlich eine insgesamt isotrop relaxierte Schicht. Dies ist bei der grabenförmigen Oberfläche mit ihrer rechteckigen Elementarzelle nicht möglich, die Relaxation ist hier auf eine Richtung (die Grabenrichtung [1-210]) begrenzt, was möglicherweise durch eine z-Korrugation in [0001]-Richtung ausgeglichen wird, die ihrerseits die Vorgabe für das dreidimensionale Wachstum der Silberstränge in [1-210]-Richtung liefert. Daß es beim System Ag/Re(0001) nicht zu 3-D-Wachstum im untersuchten Bereich kommt, ist eher ungewöhnlich. Im allgemeinen wird für die Münzmetalle ab einer gewissen Grenzbedeckung immer 3-D-Wachstum gefunden. Beispiele hierfür sind Cu/W(110)¹⁰², Au.Ag/W(110)¹⁰¹, Ag/Mo(110)¹¹³, Cu, Ag, Au/W(100)^{101 102}, sowie Ag/Re(10-10).

Insgesamt zeigt sich daß sich das Ag/Re(10-10)-System sehr gut in die bereits bekannten Systeme in der Literatur einpaßt, mit Ausnahme des Verhaltens im Submonolagenbereich.

Wir können zusammenfassend sagen, daß das Silber zunächst die Gräben der Re(10-10)-Oberfläche besetzt, wobei dies in Form einer (1x4)-Struktur geschieht, bei der sich zwei besetzte mit zwei leeren Gräben abwechseln. Die thermodynamisch stabile Phase ist jedoch eine (1x1)-Phase, bei der alle Gräben besetzt sind. Es ist dem System möglich, die Potentialbarrieren auf der Oberfläche selbst bei Raumtemperatur zu überwinden und sich somit umzuordnen. Bei höheren Temperaturen kommt es zu Silber-Silber-Repulsion in den Gräben und zur Ausbildung einer c(2x2)-Phase, bei der die Silberatome größtmöglichen Abstand voneinander haben. Das Wachstum bis zur Monolage geschieht als Inselwachstum, wobei die Inseln kompakt und monoatomar hoch sind. Die interne Koaleszenz der Inseln zur dichtesten Struktur - der (1x1)-Struktur - wird möglicherweise durch "through bonds"

vermittelt, die starke elektronische Wechselwirkungen von Substrat und Adsorbat voraussetzen. Dies sehen wir in unseren ARUPS-Daten deutlich.

8.1.7 Strukturmodelle von Silber auf Rhenium (10-10)

Abbildung 87 zeigt zunächst die reine Oberfläche (a), danach die (1x4)-Phase (b), bei der immer zwei Gräben besetzt und zwei frei sind, sowie die daraus durch Heizen entstehende (2x2)-Phase. Die Pfeile verdeutlichen, wie der Phasenübergang stattfinden kann, und schließlich die (1x1)-Struktur entsteht. Eine Seitenansicht, die gewissermaßen einen Schnitt durch den Kristall repräsentiert ist in der folgenden Abbildung (Abbildung 86) wiedergegeben. Hier sieht man, wie nach den ersten lagenweise aufgewachsenen Schichten dreidimensionales Wachstum einsetzt. Der Schnitt verläuft entlang der [0001]-Richtung, die 3-D-Facetten entlang der [1-210]-Richtung.

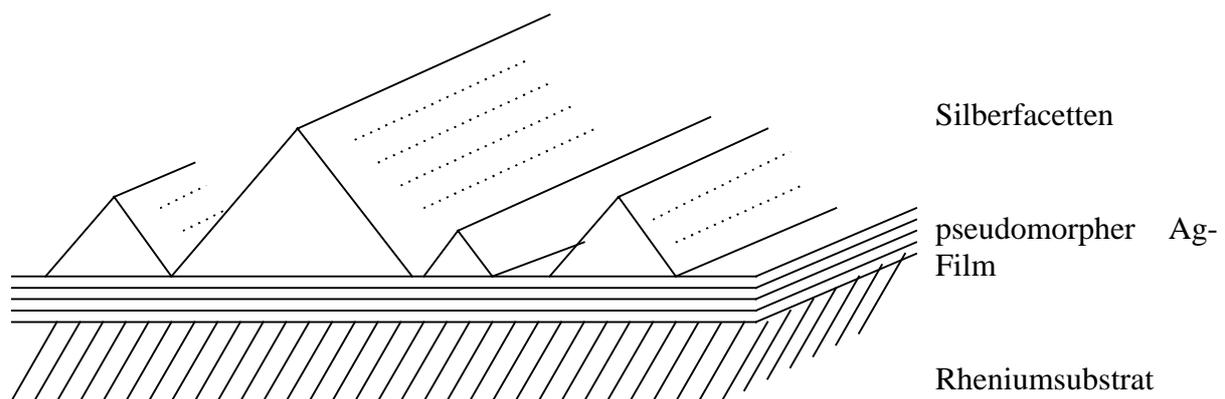


Abb. 86: Multilagenfilm von Ag auf Re(10-10)

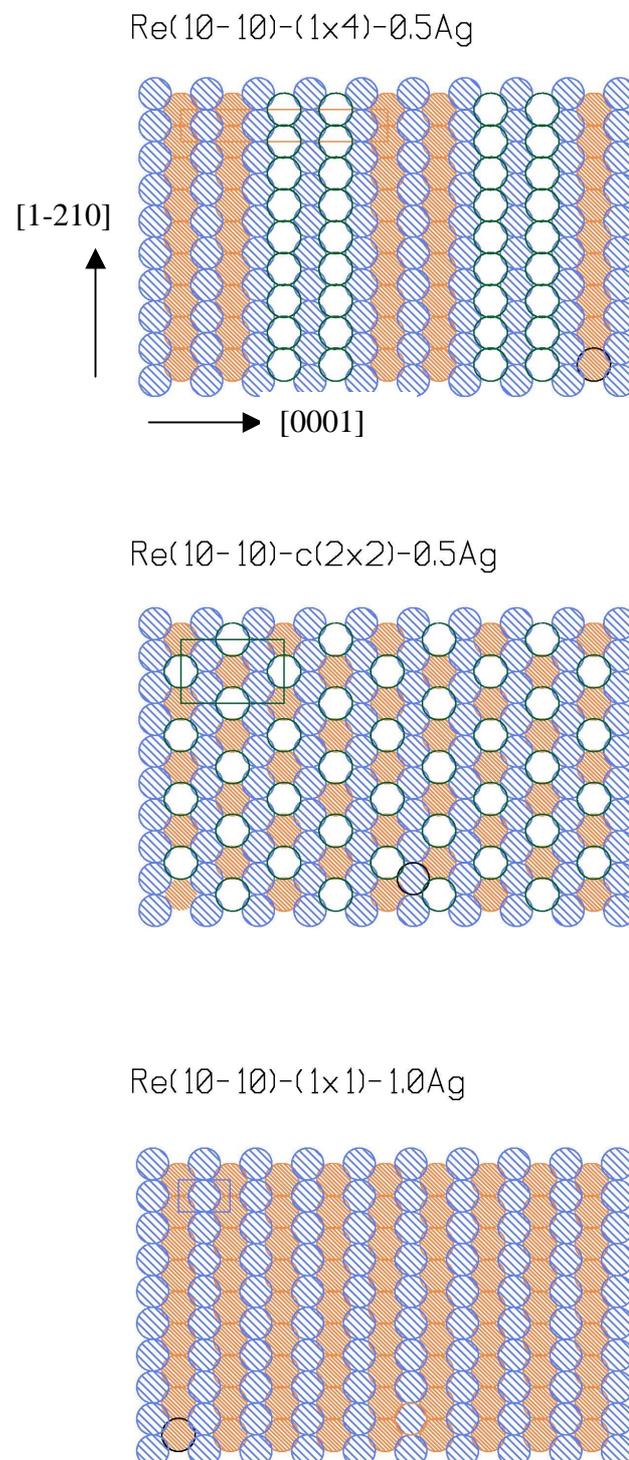


Abb. 87: Silberphasen auf Re(10-10) im Submonolagen- und Monolagenbereich, orange: Silberatome, blau: oberste Rheniumlage, weiß: zweite Rheniumlage

8.2 Das Gold-Re(10-10)-System

8.2.1 geometrische Struktur der Goldfilme und Ordnungsphasen

Nachdem das Gold dem Silber in vielen Eigenschaften sehr ähnlich ist (siehe Tabelle), haben wir mit Untersuchungen zum System Au/Re(10-10) begonnen, wobei besonderes Interesse auf den Submonolagenbereich gelegt wurde, um durch einen Vergleich möglicherweise weitere Informationen zu dem bei Ag/Re(10-10) beobachteten Phasenübergang zu erhalten

Eigenschaft	Re	Ru	Ag	Au
Ordnungszahl	75	44	47	79
Molmasse [g/mol ⁻¹]	186.207	101.07	107.87	196.97
Dichte [g/cm ⁻³]	21.02	12.45	10.49	19.32
Gittertyp	hcp	hcp	fcc	fcc
Abstand nächster Nachbarn [Å]	2.76	2.71	2.89	2.88
Schmelzpunkt [°C]	3180	2450	960.8	1063
Sublimationsenergie [kJ/mol]	770		266	366
Siedepunkt [°C]	5870	4150	2212	2660
Dissoziationsenergie X ₂ [kJ/mol]			157	232
Oberflächenenergie ¹¹⁴ [J/m ²]	3.65	3.05	1.25	1.506
Gitterenergie [eV/Teilchen]	8.10	6.615	2.96	3.78
Elektronegativität	1.46	1.42	1.42	1.42

Es zeigt sich, daß das Gold mit zunehmender Bedeckung mehr und mehr Gräben der anisotropen Re-Oberfläche besetzt, aber zunächst nicht auf den Re-Reihen adsorbiert. Bei der zuvor getemperten Probe erscheint bei Raumtemperatur zuerst bei einer Bedeckung von $0.25 < \Theta < 0.8$ eine (1x4)-Phase, gefolgt von einer (1x5)- bei $0.8 < \Theta < 1$ und dann eine (1x1)-Phase, die wir der Monolage, d.h. der vollständigen Auffüllung aller Gräben auf der Re-

Oberfläche zuordnen. Bei einer Bedeckung von $\Theta = 2$ bildet sich eine (1x8)-Struktur, die bei Bedeckungen > 3 in eine Struktur übergeht, die eine Überlagerung einer (1x8)- und einer (2x1)-Phase repräsentiert. Wir schließen also aus diesen LEED-Überstrukturen sowie aus dem Verlauf der Auger-Signalintensitäten mit der Aufdampfzeit, daß zunächst sukzessive die Gräben der Re-Oberfläche aufgefüllt werden und so eine "eindimensional pseudomorphe" erste Lage entsteht. Bei höheren Bedeckungen ist das Gold jedoch bestrebt, sein eigenes Gitter aufzubauen, was schließlich zu einer inkommensuraten (1x8)-Struktur des Goldes auf der Oberfläche führt. Wenn alle Gräben besetzt sind und das Adsorbat uniaxial komprimiert eine (1x1)-Struktur bildet, führt weiteres Aufbringen von Goldatomen jedoch zur Bildung einer hexagonalen Goldschicht, die in jedem achten Graben der Re-Oberfläche einrastet, entsprechend einem Verhältnis von 15-Au zu 8-Re-Atomen. Diese hexagonale Struktur wächst weiter, wobei vermutlich bei noch größeren Bedeckungen die oberste Goldlage rekonstruiert, was zur Überlagerung einer (2x1)- mit der (1x8)-Phase führt. Zur Erinnerung: Beim Bedampfen der Rheniumoberfläche mit Silber wurden zwar zunächst auch die Gräben aufgefüllt, danach aber relaxierte die Ag-Schicht nur uniaxial in den Gräben.

Im Submonolagenbereich des Goldfilms sehen wir, wie erwähnt, ein sukzessives Auffüllen der Gräben mit steigender Bedeckung. Über einen sehr großen Bereich $0.25 < \Theta < 0.8$ erscheint eine (1x4)-Phase, was uns zu der Schlußfolgerung bringt, daß wir es auch hier einem Inselwachstum zu tun haben (lokaler Bedeckungsgrad $\Theta = 0.5$). Wir können jedoch auch die Möglichkeit nicht ausschließen, daß es sich mit steigender Bedeckung um eine Abfolge verschiedener (1x4)-Strukturen handelt, in denen zunächst ein Graben besetzt wird, gefolgt von drei "freien" Gräben. Dies entspräche einer Bedeckung von 0.25 ML. Bei dieser Bedeckung taucht die (1x4)-Phase nämlich zum ersten Mal auf. Bei höheren Bedeckungen ($\Theta = 0.5$) werden dann zwei Gräben gefüllt, die sich mit jeweils zwei "freien" Gräben abwechseln, bis schließlich bei $\Theta = 0.75$ drei besetzte auf einen "freien" Graben kommen. Gegen diese Annahme spricht, daß alle diese Strukturen durch Tempern aus einer (1x2)-Phase bei individuellem Aufdampfen bzw. aus einer ungeordneten (1x1)-Phase bei kumulativem Aufdampfen entstehen müßten. Dafür spricht, daß bei noch höheren Bedeckungen eine (1x5)-Phase mit vier vollen und einem leeren Graben folgt, was einer Bedeckung von 0.8 ML entspricht. Außerdem haben die Überstruktureflexe der (1x4)-Phasen vergleichbare Intensitäten, lediglich bei $0.3 < \Theta < 0.5$ fehlen bei der (1x4)-Phase die $(n, \frac{1}{2})$ -Reflexe, was die Abfolge von besetzten und leeren Doppelreihen nahelegt (siehe Strukturmodelle, Kapitel 8.2.5) Schließlich ist die Monolage bei Besetzung aller Gräben abgeschlossen und zeigt eine

(1x1)-Struktur. Qualitative LEED-I(V)-Messungen zeigen, daß diese (1x1)-Phase sich von der (1x1)-Struktur der reinen Oberfläche unterscheidet.

8.2.2 Phasenumwandlungen im Submonolagenbereich

Ähnlich wie bei Ag/Re(10-10) haben wir auch für das Gold-Rhenium-System in einem eingegrenzten Bedeckungsbereich temperaturabhängige Phasenumwandlungen beobachtet. Im Bedeckungsbereich $0.5 < \Theta < 0.6$ zeigt der Goldfilm eine temperaturabhängige reversible Phasenumwandlung bei konstanter Bedeckung. Hier wandelt sich die (1x4)-Raumtemperaturstruktur durch Heizen eine (1x3)-Phase um, die durch bloßes Abkühlen wieder in die (1x4)-Phase übergeht. Allerdings ist diese Phasenumwandlung auf den Bedeckungsbereich $0.5 < \Theta < 0.7$ beschränkt. Wenn die (1x3)-Phase aus einer Struktur, in der zwei benachbarte Rheniumgräben mit Goldatomen besetzt sind und diese Reihenpaare durch eine einzelne leere Reihe getrennt sind, dann besäßen die (1x3)-Inseln einen lokalen Bedeckungsgrad von $\Theta_{\text{lok}} = 0.667$.

Wie beim Silber, so existiert auch bei Au/Re(10-10) existiert eine zusätzliche (allerdings sehr langsame) Phasenumwandlung bei Raumtemperatur. Aus sämtlichen (1xn)-Phasen im Submonolagenbereich entsteht innerhalb mehrerer Stunden die thermodynamisch stabile (1x1)-Phase, die durch Tempern in die jeweilige (1x3)-, (1x4)- bzw. (1x5)-Phase zurückgeführt werden kann. Interessant ist ferner, daß die beobachteten Überstrukturen wie beim Silber nicht von der Präparationsmethode des Films abhängen. Sowohl kumulativ als auch einzeln aufgedampfte Filme bei entweder getemperter Probe während des Aufdampfens oder Tempern nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur liefern die gleichen Ergebnisse. Ein Unterschied besteht jedoch: wird einzeln aufgedampft, so erscheint bei Raumtemperatur als erstes immer eine (1x2)-Phase, die durch Tempern irreversibel verschwindet. Wir sehen diese (1x2)-Struktur zwischen 0.1 und 1 Monolage, wenn jede Bedeckung einzeln aufgebracht wird. Ist die Probe jedoch im Submonolagenbereich mit Au vorbelegt, gleichgültig in welcher Menge, so erscheint bei kumulativem Aufdampfen immer eine (1x1)-Phase, die erst durch Tempern in die jeweils entsprechende (1xn)-Struktur umgewandelt werden kann. Wir gehen davon aus, daß die (1x2)-Phase, die nie besonders scharf ausgeprägt ist, einer Besetzung jedes zweiten Graben entspricht bzw. bei höheren Bedeckungen bereits 3-D-Anteile aufweist. Der durch kumulatives Aufdampfen bei Raumtemperatur entstehenden (1x1)-Phase weisen wir ein

statistisches Auffüllen der Gräben zu; erst durch Tempern kann man aus der regellosen Verteilung der Goldatome eine periodische Überstruktur erzeugen. Silber zeigte unter diesen Bedingungen bereits eine (1x4)-Phase. Hieraus schließen wir, daß die Mobilität des Goldes auf der Oberfläche deutlich geringer ist als die des Silbers.

8.2.3 Wachstum der Goldfilme

Thermodynamische Überlegungen lassen für das System Au/Re(10-10) lagenweises Wachstum erwarten.

$$\delta = -\sigma_B + \sigma_A + \sigma_I$$

$$\begin{aligned} \sigma_B &= \text{Oberflächenenergie des Substrats}^{114} = 3.65 \text{ Jm}^{-2} \\ \sigma_A &= \text{Oberflächenenergie des Adsorbats}^{114} = 1.506 \text{ Jm}^{-2} \\ \sigma_I &= \text{Grenzflächenenergie} \end{aligned}$$

mit $\sigma_i = (\sqrt{\sigma_A} - \sqrt{\sigma_B})^2$ ergibt sich für σ_i ein Wert von 0.47 Jm^{-2} und damit für δ ein Wert von -1.67 Jm^{-2} . Damit ist ein Wachstum gemäß Frank-van der Merwe oder Stranski-Krastanov wahrscheinlich. Tatsächlich sehen wir den Abschluß einer pseudomorphen ersten Lage und dann die Bildung einer hexagonalen, zweidimensionalen Schicht. Im untersuchten Bereich bis zu 10 Monolagen - entsprechend 5 hexagonalen Lagen - haben wir keine Hinweise auf dreidimensionales Wachstum.

8.2.4 Literaturvergleich mit Au/Ru(10-10) und Au/W(211)

Ein Vergleich von Au/Re(10-10) und Au/Ru(10-10) bzw. Au/W(211) bietet sich aufgrund der ähnlichen Strukturparameter an. Zu beiden Systemen finden sich ausführliche Arbeiten in der Literatur. Für das System Au/Ru(10-10) finden die Autoren^{87 115} mit steigender Adsorbatbedeckung zunächst eine (1x1)-Phase, die von einer (1x3)-, (1x4)- und (1x5)-Phase für die Bedeckungen $\Theta < 1 \text{ ML}$, $\Theta = 2 \text{ ML}$ und $\Theta > 2 \text{ ML}$ gefolgt wird. Die Autoren gehen davon aus, daß es sich bei den gefundenen Überstrukturen um nicht primitive Strukturen handelt^{116 117}. Dazu wird ein Strukturmodell unter der Annahme der Ausbildung hexagonal dichtester Packungen diskutiert, die das Gold zu bevorzugen scheint¹¹⁸. Dabei nimmt man an,

daß zunächst die Gräben vollständig besetzt werden und daraus hexagonale Inseln wachsen, so daß keine pseudomorphe Lage, sondern gleich eine dichtgepackte Schicht entsteht. Die (1x3)-Struktur ist dann durch Gitterfehlpassung bedingt, die dazu führt, daß das Goldgitter in jedem dritten Graben "einrasten" kann. Analog wird die (1x4)-Phase erklärt, die (1x5)-Struktur soll bereits dreidimensional sein. In diesem Modell ist eine (1x1)-Struktur schwer erklärbar, sie wird auch nicht beobachtet.

Ein anderes Strukturmodell liegt für Au/W(211) vor. Hier findet sich ebenfalls eine (1x3)-gefolgt von einer (1x4)-Phase bei $\Theta = 0.5$ und einer (1x1) bei $\Theta > 0.6$ ML. Die Autoren gehen hier davon aus ¹⁰⁷, daß sich zunächst jeder dritte Graben mit Gold füllt, danach eine Besetzung von abwechselnd zwei vollen und zwei leeren Gräben und schließlich die Auffüllung aller Gräben erfolgt, wobei das Gold in den Gräben um 5% uniaxial komprimiert ist. Für die zweite Lage wird eine verzerrte hexagonale Struktur gefunden und für sehr hohe Bedeckungen eine Au(111)-Schicht.

Wir favorisieren für unser System ein Modell, daß dem Au/W(211)-Verhalten analog ist. Grund ist, daß wir zum einen im Bereich der Monolage eine (1x1)-Phase sehen, die wir durch Auffüllen aller Gräben und uniaxiale Kompression der Au-Atome erreichen, zum anderen, weil bei einer Bedeckung von $\Theta \approx 2$ die (1x8)-Phase entsteht, die mit einer hexagonalen Struktur des Goldes in der ersten Lage genau erklärt werden kann. Da wir in den AES-Daten ebenfalls Hinweise darauf finden, daß die (1x1)-Phase die Monolage und die (1x8)-Phase die Bedeckung $\Theta = 2$ ML repräsentieren, halten wir das Modell, das für Au auf Ru(10-10) diskutiert wird, für eher unwahrscheinlich. Ein bedeckungsgradunabhängiger Phasenübergang wurde übrigens in keinem der in der Literatur bekannten Au/Metall-Systeme gefunden.

Zur Klärung der Befunde sind weitere Untersuchungen am System Au/Re(10-10) notwendig, die bisher noch nicht durchgeführt werden konnten, so daß das folgende Strukturmodell nicht mehr als ein Vorschlag sein kann.

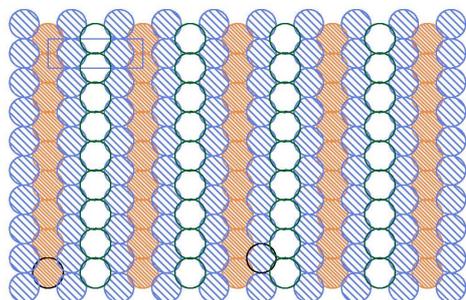
8.2.5 Strukturmodell

Abbildung 87 zeigt zunächst die Realraummodelle für den Submonolagenbereich.

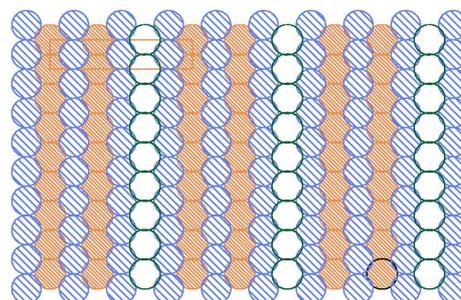
A ist die (1x2)-Phase, die nur beim Aufdampfen auf den Kristall bei Raumtemperatur erzeugt werden kann. B, C und D repräsentieren die Strukturen der (1x3)-, (1x4)- und (1x5)-Phase.

Im Bereich der Monolage sehen wir die (1x1)-Struktur, bei der alle Gräben besetzt sind, wie Abbildung 87 E verdeutlicht:

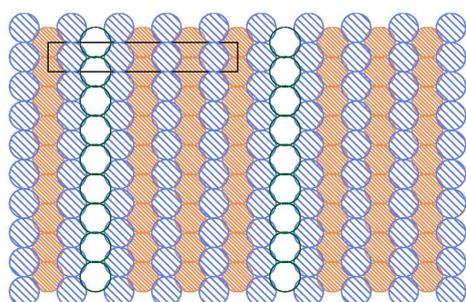
Re(10-10)-(1x2)-0.5Au



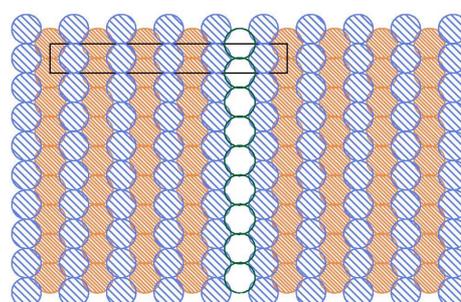
Re(10-10)-(1x3)-0.66Au



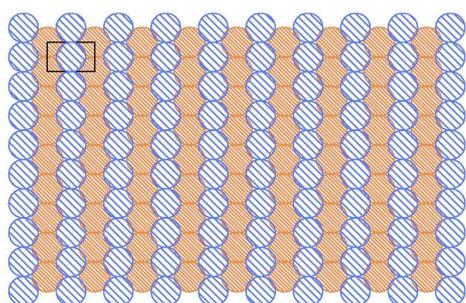
Re(10-10)-(1x4)-0.75Au



Re(10-10)-(1x5)-0.8Au



Re(10-10)-(1x1)-1.0Au



Re(10-10)-(1x8)-1.75Au

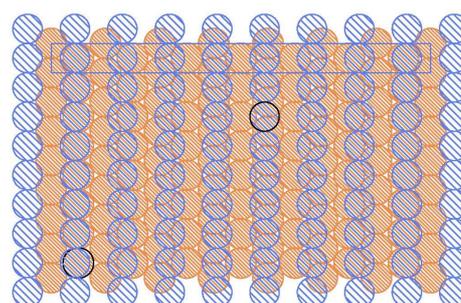


Abb. 87: Strukturen der Goldfilme auf Re(10-10) im Submonolagen- Monolagen und Bilagenbereich, orange: Gold, blau: oberste Rheniumlage, weiß: zweite Rheniumlage

Für $\Theta = 2$ zeigt sich eine Struktur mit einem hexagonalen Au-Film auf dem Substrat, wie die Aufsicht in Abbildung 88 zeigt. Die Seitenansicht verdeutlicht nochmals das Zustandekommen der (1x8)-Phase.

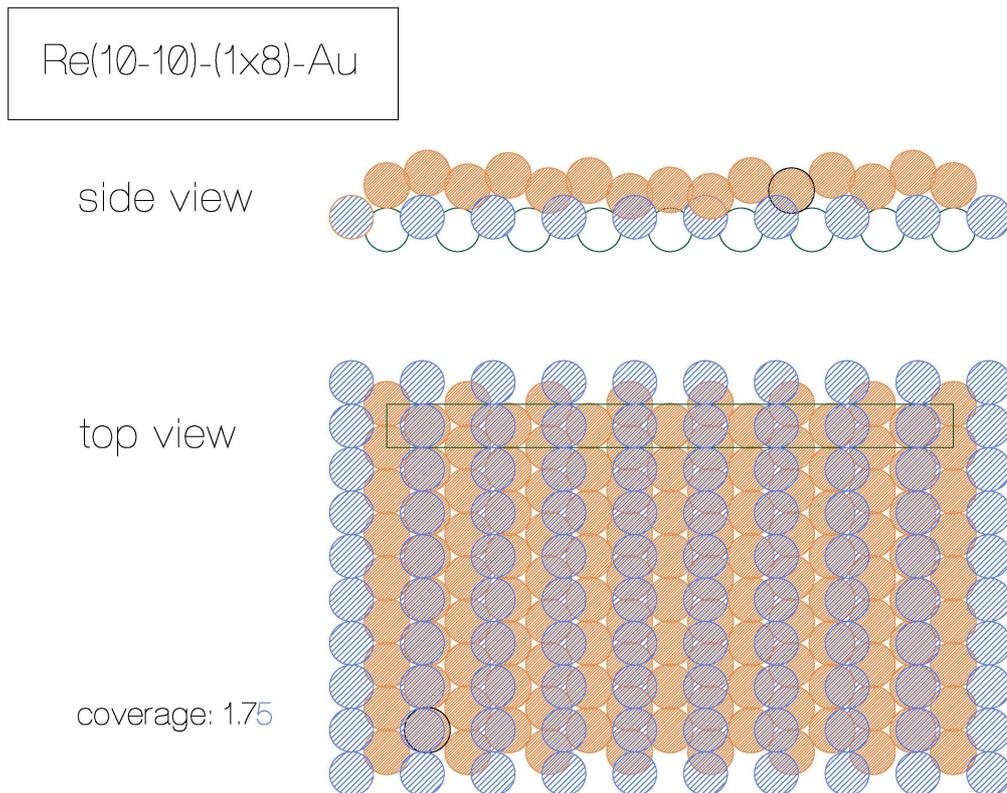


Abb. 88: (1x8)-Struktur von Gold auf Re(10-10), Seitenansicht und Aufsicht

8.3 Vergleich zwischen Ag/Re(10-10) und Au/Re(10-10)

Wie bereits mehrfach angeklungen, zeigen Silber- und Goldfilme trotz der strukturellen Ähnlichkeit von Ag und Au im allgemeinen sehr unterschiedliches Verhalten für höhere Bedeckungen. Aus unseren Messungen geht hervor, daß sowohl Silber als auch Gold jedoch im Submonolagenbereich zunächst die Gräben der Re(10-10)-Oberfläche besetzen, also durchaus vergleichbar sind.

Das Silber bildet hierbei Inseln, die bei Raumtemperatur eine interne Struktur von abwechselnd zwei besetzten und zwei freien Gräben haben, während wir beim Gold von einer sukzessiven Auffüllung der Gräben ausgehen. In beiden Systemen ist das Adsorbat in den Gräben um 5% uniaxial komprimiert. Tempern der Filme erzeugt im Fall des Silbers im gesamten Submonolagenbereich eine Phasenumwandlung, die zu einer Struktur führt, bei der die Silberatome größtmöglichen Abstand voneinander haben. Beim Gold hingegen ist der Phasenübergang auf einen Bedeckungsbereich von 0.5 bis 0.7 Monolagen beschränkt. Ferner führt er nicht zu einer Struktur mit 'einzelnen' Goldatomen, sondern behält aufgrund der starken attraktiven Wechselwirkung der Goldatome untereinander seine Reihenstruktur bei. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß Golddimere in der Gasphase eine Dissoziationenergie von 232 kJ/mol aufweisen, die der des Chlormoleküls vergleichbar ist. Ferner ist die Atomisierungsenergie von Gold mit 368 kJ/mol deutlich höher als die des Silbers mit 285 kJ/mol. Dies bedeutet, daß das Goldgitter wesentlich stabiler ist als das Silbergitter.

Wir sehen, daß für beide Systeme im Submonolagenbereich die (1x1)-Phase die thermodynamisch stabile Struktur repräsentiert. Mit dieser Struktur verbinden wir Inseln, in denen jeder Re-Graben besetzt ist, was auf attraktive Kräfte zwischen den Adsorbatteilchen sowohl für Silber als auch für Gold zurückgeführt werden kann.

Bei Abschluß der Monolage zeigen beide Systeme "eindimensionale" Pseudomorphie. Bereits bei einer Bedeckung von $\Theta = 2$ sind jedoch erhebliche Unterschiede im Filmwachstum zu erkennen. Während das Silber uniaxial relaxiert, aber ansonsten substratangepaßt weiterwächst, bildet das Gold eine hexagonale Schicht. Man sieht also, daß das Silber sein Gitter dem Substrat anpaßt, während das Gold versucht, sein eigenes Gitter aufzubauen. Dies hat seine Ursache in der höheren Gitterenergie des Goldes von 1.6 J/m², im Vergleich dazu beträgt die Gitterenergie des Silbers lediglich 1.3 J/m². Weiteres Aufbringen von

Adsorbatatomen führt zunächst in beiden Fällen zu Lagenwachstum, wobei die Silberlagen die Substratstruktur widerspiegeln, die Goldlagen jedoch dichtgepackt weiterwachsen.

Für das Silber beobachten wir für hohe Bedeckungen dreidimensionales Wachstum mit Facettenbildung. Die Facetten erstrecken sich in [1-210]-Richtung über mehrere 10000Å über den Kristall, d.h., daß das Substrat selbst durch viele Lagen hindurch den Wachstumsmodus bestimmt. Beim Gold hingegen kommt es lediglich zu einer Überlagerung einer (1x8)- mit einer (2x1)-Struktur, was möglicherweise auf eine Rekonstruktion der obersten Goldlage hindeutet. Es ist bekannt, daß Goldoberflächen im Gegensatz zu Silberoberflächen zu Rekonstruktion neigen. Hinweise auf dreidimensionales Wachstum finden wir im untersuchten Bereich noch nicht.

Was das Desorptionsverhalten betrifft, so ist sofort verständlich, daß die Desorptionstemperatur und damit auch die Desorptionsenergie für Au höher sind als für Ag, da diese üblicherweise mit der Größe der Sublimationsenergie korrelieren.

Leider verfügen wir derzeit noch nicht über ausreichend TDS-, UPS- oder STM-Daten zum System Au/Re(10-10), so daß sich der Vergleich der Systeme auf strukturelle Eigenschaften beschränken muß. Wir können jedoch sagen, daß wir hier ein gutes Beispiel dafür haben, wie geometrische Parameter - die für Silber und Gold nahezu gleich sind - durch elektronische Eigenschaften in den Hintergrund gedrängt werden und ein "schwaches" Gitter dem Substrat angepaßt werden kann, während ein stärker gebundenes Gitter seine eigene Struktur beibehält. In der Literatur ist dies für Silber und Gold auf verschiedenen Substraten beschrieben. Eine gute Übersicht findet sich bei Kolaczkiwicz et al.¹⁰⁷ Ag und Au bilden auf W(211) im Submonolagenbereich Reihen entlang der Substratgräben, wobei interessanterweise eine Struktur von zwei besetzten und zwei freien Reihen im Wechsel diskutiert wird. Für zwei Lagen wächst das Silber in der Grabenstruktur weiter, relaxiert aber uniaxial, während Au eine hexagonale Phase bildet. Dieses Verhalten steht vollständig in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit für die Ag/Re(10-10)- und Au/Re(10-10)-Systeme gemessenen Befunden.