

Adsorption von Silber an einer
 $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Viktor Scherf
aus Temirtau

2012

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2007 bis November 2011 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Christmann angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann
2. Gutachter: Prof. Dr. T. Risse

Tag der Disputation: 08.05.2012

Machen Sie alles mit Begeisterung – das macht
das Leben ungemein schön!

L. D. Landau

Danksagung

Ich möchte meinen Kollegen – Christian Pauls, Inga Spreine, Lyria Messahel, Daniel Przyrembel und Susanne Schubert – für die unzähligen Diskussionen zu fachspezifischen Fragen und für die hilfreiche Unterstützung bei der Niederschrift meiner Arbeit danken. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Kollegen für die belebenden Gespräche beim traditionell gewordenen freitäglichen Zusammentreffen der Arbeitsgruppe zum Kaffee herzlich bedanken – an die Zeit werde ich mich immer wärmstens erinnern!

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Klaus Christmann, für das Überlassen des Arbeitsthemas, für wertvolle Hinweise und Anregungen und für viel Geduld und Ausdauer beim Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Thomas Risse für das Zweitgutachten meiner Arbeit.

Ich möchte mich bei Karin Schubert und Rudolf Cames für die technische Unterstützung bei der experimentellen Arbeit bedanken.

Ich danke der “International Max Planck Research School - Complex Surfaces in Material Sciences” der Max Planck Gesellschaft für die zahlreichen Angebote zur Weiterbildung und für die finanzielle Unterstützung.

Ich bedanke mich ebenfalls bei Frau Bettina Menzel für die administrative Begleitung während der Promotionszeit.

Ich bedanke mich herzlich bei allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Instituts und besonders bei Herrn Horst Binkowski für die schnelle und sorgfältige Ausführung der Aufträge.

Ich möchte mich nicht zuletzt bei meiner Familie und meinen Bekannten bedanken, die mich in schweren Lebenslagen immer aufgemuntert und mir ein Gefühl des Zusammenhalts gegeben haben.

Veröffentlichungen

In Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Konferenzbeiträge geleistet:

- *Coadsorption of Gases and Metals on Refractory Metal Surfaces: Silver and Gold on Rhenium ($10\bar{1}0$) surface*
V. Scherf, C. Pauls und K. Christmann
IMRS-CS work shop, Poster, München (2007)
- *Interaction of nitric oxide with the clean and oxygen-covered $Re(10\bar{1}0)$ surface*
V. Scherf, C. Pauls und K. Christmann
DPG Regensburg **O 17.31** Poster C (2007)
- *Phases with long-range order observed in the interaction of silver with the $Re(10\bar{1}0)$ surface*
V. Scherf, C. Pauls, L. Messahel und K. Christmann
DPG Berlin **O 55.56** Poster F (2008)
- *Surface phases and structure determination of thin silver films grown on the $Re(10\bar{1}0)$ surface*
V. Scherf, L. Messahel, C. Pauls und K. Christmann
DPG Dresden **O 42.78** Poster 2 (2009)
- *Surface structures of thin silver films on the $Re(10\bar{1}0)$ surface*
V. Scherf, L. Messahel, C. Pauls und K. Christmann
DPG Regensburg **O 71.12** H31 Vortrag (2010)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Die Systemkomponenten	10
2.1	Rhenium	11
2.2	Silber	12
3	Untersuchungsmethoden	15
3.1	Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)	15
3.2	Mittelergetische Elektronenbeugung (MEED)	20
3.3	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	22
4	Apparatives	25
4.1	Die Ultrahochvakuum-Apparatur	25
4.1.1	UHV-Kammer, Pumpsystem, Druckmessung und Restgaszusammensetzung	25
4.1.2	Die Rheniumprobe und ihre Reinigung	26
4.1.3	Probenhalterung	28
4.1.4	Probenheizung und -Kühlung, Temperaturmessung	28
4.2	Die Silberbedampfung	30
4.3	Durchführung der LEED-Messungen	31
4.3.1	Aufnahme und Verarbeitung der Beugungsbilder	31
4.3.2	Durchführung der LEED- $I(V)$ -Messungen	33
4.4	Durchführung der MEED-Messungen	36
4.5	Massenspektrometer und Thermodesorptionsmessungen	38

5	Resultate	41
5.1	Allgemeines zum Wachstum von Silber auf einer Re(10 $\bar{1}$ 0)- Oberfläche; Bedeckungsgradkalibrierung	41
5.1.1	Informationen mittels LEED	42
5.1.2	Informationen mittels MEED	44
5.1.3	Informationen mittels TDS, Eichspektrum	45
5.1.4	Bilage als Eichpunkt für die Oberflächenbedeckung . .	46
5.2	MEED als Monitor des Filmwachstums	47
5.2.1	Bedeckungsgradabhängigkeit der MEED-Intensität bei konstanter Temperatur	48
5.2.2	Temperaturabhängigkeit der MEED-Intensität bei kon- stanter Ag-Bedeckung	53
5.2.3	Einfluß von koadsorbiertem Kohlenmonoxid auf das Filmwachstum	58
5.3	LEED als Monitor der geordneten Silberphasen	60
5.3.1	Bedeckungsgradabhängigkeit der LEED-Phasen	60
5.4	LEED-Intensitäts-Temperatur-Messungen (LEED-I,T)	65
5.4.1	Die Ag (1 \times 4)-Phase	66
5.4.2	Die Ag <i>c</i> (2 \times 2)-Phase	71
5.4.3	Zeitabhängigkeit; Hysterese-Effekte	76
5.5	Einfluß vom Kohlenstoffmonoxid auf die Phasenumwandlung .	81
5.6	LEED- <i>I(V)</i> -Messungen zur Strukturbestimmung der Silber- phasen	89
5.6.1	Die Ag (1 \times 1)-Phase und die Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität	89
5.6.2	Die Ag (1 \times 4)-Phase	93
5.6.3	Die Ag <i>c</i> (2 \times 2)-Phase	100
5.7	Thermische Desorptionsspektroskopie	105
5.7.1	Die Desorptionskinetik	105
5.7.2	Die Desorptionsenergetik	111
5.7.3	CO-Desorption auf der mit silberbedeckten Re- Oberfläche	113

6	Diskussion	116
6.1	Zum Wachstum von dünnen Silberfilmen auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ - Oberfläche	116
6.2	Zu den beobachteten Phasenübergängen	127
6.2.1	Allgemeines	128
6.2.2	Phasenübergänge beim System $\text{Ag}/\text{Re}(10\bar{1}0)$	134
6.2.2.1	Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang der $c(2 \times 2)$ -Hochtemperaturphase	134
6.2.2.2	Der Ordnungs-Ordnungs-Übergang der (1×4) -Ag-Tieftemperatur- in die $c(2 \times 2)$ - Ag-Hochtemperatur-Phase	139
6.3	Zum Einfluß von Kohlenmonoxid auf die Silber-Phasenbildung	142
6.3.1	Der thermodynamische Spreitungsdruck	142
6.3.2	Der Einfluß von koadsorbiertem Kohlenmonoxid auf den Spreitungsdruck	144
6.3.3	Der Einfluß von Kohlenmonoxid auf den Phasenüber- gang $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$	145
6.4	Zur Realraumstruktur der beobachteten Silberphasen	153
6.4.1	Dynamische LEED-Strukturanalyse	153
6.4.2	Realraummodelle	154
6.4.2.1	Die (1×1) -Ag-Phase	155
6.4.2.2	Die (1×4) -Ag-Phase	157
6.4.2.3	Die $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase	158
6.5	Vergleich des $\text{Ag}/\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Systems mit ähnlichen Systemen .	160
6.5.1	Einfluß der Substratorientierung: Ag auf $\text{Re}(0001)$. . .	160
6.5.2	Einfluß des aufgedampften Edelmetalls: Cu und Au auf $\text{Re}(10\bar{1}0)$	161
6.5.3	Einfluß des Substratmetalls: Ag auf $\text{Ru}(10\bar{1}0)$	162
7	Zusammenfassung	164
8	Summary	167
9	Anhang	169

Kapitel 1

Einleitung

Eine gemessen an der Vielzahl der veröffentlichten Arbeiten intensive Forschung an bimetallischen Systemen beruht einerseits auf naturwissenschaftlichem Interesse für die grundlegenden Eigenschaften einer heterogenen Metall-Metall-Bindung und andererseits auf einem weiten industriellen Einsatzgebiet der Forschungsergebnisse. Die Begriffe “Nanotechnologie” und “Katalyse” sind eng mit den Phänomenen der Adsorption und der chemischen Reaktivität der Metallpartikeln auf einer Einkristalloberfläche verknüpft. Ein eindrucksvolles Beispiel der modernen Entwicklung der heterogenen Katalyse gibt die Entdeckung einer hohen Oxidationsaktivität des als Volumenmetall sonst katalytisch inaktiven Goldes wieder, das auf einer Trägeroberfläche (Metalloxid, z.B. TiO_2 oder Al_2O_3) fein mit einer Partikelgröße kleiner als 5 nm verteilt ist [Har97], [DITH07]. Der Anteil der heterogen katalysierten Reaktionen in der chemischen Industrie ist enorm – bis zu 90% aller Synthesen werden bei einer heterogenen Prozeßführung mit Einsatz von Katalysatoren durchgeführt [NC03], [Ert09], [Ben83].

Die Aktivität eines Katalysators hängt im großen Ausmaß davon ab, wie die Oberfläche des Trägermaterials beschaffen ist und auf welche Art sie infolge einer Adsorption von oberflächenaktiven Molekülen und/oder einer Temperaturänderung beeinflusst wird. Das Pt-Rh(100)-System wird zum Beispiel durch Koadsorption von Sauerstoff für die Reduktion von NO_x -Gasgemischen mit H_2 bereits bei relativ niedrigen Temperaturen aktiviert, wobei eine gegenüber einem O_2 -freien System gestiegene Aktivität des Katalysators mit einem erhöhten Gehalt der Pt-Atome an der Rh-Oberfläche und einer spezifischen (3×1)-Rekonstruktion der Oberfläche erklärt wurde [HYT⁺89], [Tan10]. Die laterale Position der Oberflächenatome spielt auch bei der katalytischen Oxidation von CO mit O_2 zu CO_2 eine entscheidende Rolle [FMS⁺11]. Die elementaren Schritte dieser Reaktion wurden besonders ausführlich an Platin untersucht,

z.B. [CEIR83], [Ert85]. Setzt man eine saubere Pt(100)-Oberfläche einem CO/O_2 -Gasgemisch aus, steigt die Oxidationsrate von Kohlenstoffmonoxid merklich an, sobald eine kleine CO -Stoffmenge an der Oberfläche adsorbiert und eine Rekonstruktion der Pt-Oberfläche hervorruft. Der Mechanismus der CO -Adsorption an einer Pt(100)-Oberfläche zeichnet sich durch eine weitere Besonderheit aus, die im Hinblick auf das in dieser Arbeit zu behandelnde Ag/Re-Adsorbatsystem relevant ist: Die CO -induzierte Umwandlung der Oberflächenphasen ist reversibel und zeigt bei einem Heiz/Kühl-Zyklus der Probe in einer CO -Atmosphäre eine ausgeprägte Temperatur-Hysterese [JGDN83], [BTNE83]. Für das hier zu untersuchende Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0)-System wurde in einer früheren Arbeit ebenfalls eine temperatur-induzierte reversible Ordnungs-Ordnungs-Umwandlung von zwei geordneten Ag-Phasen beobachtet [Vol99]; die Fragen nach der treibenden Kraft der Umwandlung, der lokalen Struktur der Ag-Phasen und dem Einfluß der Koadsorption von oberflächenaktiven Spezies auf die Kinetik der Transformation wurden in dieser Arbeit aber nicht vollständig beantwortet und werden daher erneut aufgegriffen.

Die hier gewonnenen Ergebnisse erweitern und ergänzen die in der Arbeit von A. VOLLMER (Ref. [Vol99]) dargelegten Resultate mit dem Ziel, den Mechanismus und die Ursache der Ordnungs-Ordnungs-Phasenumwandlung aufzuklären. Weiterhin ergänzt diese Arbeit systematische Untersuchungen, die in der Arbeitsgruppe CHRISTMANN zum Adsorptionsverhalten von Münzmetallen an verschiedenen kristallographischen Oberflächen von hochschmelzenden $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetallen durchgeführt wurden, z.B. [Wag02], [Har87], [Pau11], [Sch98].

Kapitel 2

Die Systemkomponenten

Die Wahl von Rhenium als Substratmaterial ist einerseits, wie bereits in der Einleitung angesprochen wurde, durch seine katalytische Aktivität und andererseits durch seine besonderen physikalischen Eigenschaften bedingt. Die Präparation der Substratoberfläche ist wegen des hohen Schmelzpunkts des Rheniums vor allem im Hinblick auf die chemische Reinigung besonders einfach und kann durch Heizen der Probe relativ schnell erfolgen.

Das Silber eignet sich als Adsorbatmaterial für Untersuchungen der epitaktischen Wachstumsvorgänge, da es aufgrund seines edlen Charakters kaum mit diesem wechselwirkt und wegen seines vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkts durch thermische Desorption leicht von der Re-Oberfläche wieder entfernt werden kann. Weiterhin bildet Silber keine Mischkristalle (Legierungen) mit dem Rhenium. Nachdem in vorangegangenen Untersuchungen vielfach Gold oder Kupfer als Adsorbatmetall auf Re aufgebracht wurde, schien es darüber hinaus interessant, auch einmal Silber zu adsorbieren, insbesondere vor dem Hintergrund, daß Silber einen sehr ähnlichen Atomradius wie Gold besitzt.

Vergleich der Eigenschaften

In der Tabelle 2.1 sind einige Eigenschaften der Metalle zusammengefaßt, die im Hinblick auf die Wachstumsvorgänge, das chemische Verhalten und die Metall-Metall-Bindungsverhältnisse beim Wachstum dünner Silberfilme auf Rhenium wichtig sind.

	Re	Ag
Ordnungszahl	75	47
Molmasse [g/mol]	186.207	107.87
Elektronenkonfiguration	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Elektronegativität (Pauling-Skala)	1.9	1.93
Dichte [g/cm ³] (25 °C)	21.02	10.49
Abstand zum nächsten Nachbaratom, d_{NN} [pm]	276.1	288.9
Schmelzpunkt [K]	3459	1235
Gittertyp	hcp	fcc
Gitterenergie [J/m ²] [VRSK98]	3.65	1.25
Sublimationsenthalpie [kJ/mol]	740	266

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der Eigenschaften von Rhenium und Silber.

2.1 Rhenium

Rhenium (Re) ist neben Ruthenium (Ru) und Rhodium (Rh) ein in der Erdkruste sehr selten vorkommendes Element. Der Massenanteil des gebundenen Metalls in rheniumhaltigen Erzen, Columbit, Alvit, etc., ist sehr gering und liegt bei ca. 1:1000000 [Tac25]. Als Hauptquelle zur Re-Darstellung dient daher Molybdänglanz, der eine ca. 20-fach größere Menge an Rhenium enthalten kann. Im Jahr 2011 wurde allerdings über eine bisher unbekannte Re-Quelle berichtet, die auf einer der Kurilen-Inseln (Rußland) entdeckt worden ist. Demnach sollen pro Jahr mehrere Tonnen Rhenium mit vulkanischen Gasen freigesetzt werden [GN11]. Die Gewinnung des metallischen Rheniums ist sehr aufwendig und wird hauptsächlich durch Reduktion seines beständigsten Oxids, Re₂O₇, mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen durchgeführt [Bin99], [HW07].

Physikalische und chemische Eigenschaften

Rhenium ist ein sehr hartes (Mohs-Härte: 7-8), dichtes und silbergrau glänzendes Schwermetall. Aus 33 bekannten Re-Nukliden mit Massenzahlen von 160 bis 192 amu kommen nur zwei in der Natur vor, ¹⁸⁵Re (37.4%, stabil) und ¹⁸⁷Re (62.6%, radioaktiv), wobei das schwere ¹⁸⁷Re-Isotop ein langlebiger ($\tau_{1/2} = 5 \cdot 10^{10}$ Jahre) β^- -Strahler ist.

Die chemischen Eigenschaften von Re unterscheiden sich deutlich von de-

nen des gruppenhomologen Mangans (Mn): Rhenium ist weniger reaktiv, seine höchste Oxidationsstufe +7 ist zugleich die stabilste ($Re/ReO_4^- \varepsilon_0 = +0.415$ V), und es zeigt einen Säurecharakter. Zu einer Reihe von Oxidverbindungen (Oxidationsstufen: +7, +6, +5, +4, +3) bildet Re als eines der wenigen Elemente (neben Osmium und Iod) ein Heptafluorid, ReF_7 .

Wegen der hohen Schmelztemperatur des Rheniums von 3459 K wird das Metall als Bestandteil in Wolfram-, Molybdän- und Tantallegierungen in der Werkstoff- und Raumfahrttechnik verwendet. Weiterhin werden Rheniumkatalysatoren in einem immer größeren Maßstab in der Erdölindustrie eingesetzt. Zur Erhöhung der Octanzahl der Kraftstoffe werden zum Beispiel beim Reforming des Rohbenzins Re/Pt-Katalysatoren verwendet, die aufgrund des Rheniumanteils gegenüber der Desaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoff (Verkokung) beständiger als reine Platinkatalysatoren sind und eine höhere Aktivität als diese bei Dehydrierungsreaktionen aufweisen.

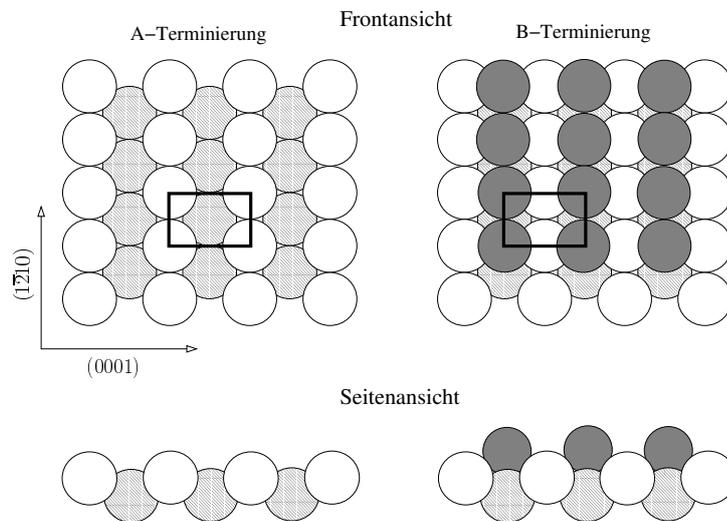
Morphologie der untersuchten $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

Rhenium kristallisiert in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung (Gruppe 194; $P 6_3/mmc$)¹. Die in dieser Arbeit untersuchte hcp($10\bar{1}0$)-Oberfläche ist anisotrop und kann in zwei orientierungsgleichen, aber unterschiedlich korrugierten Flächenmodifikationen vorliegen – in einer relativ kompakten A- und einer etwas offeneren B-Terminierung (Abb. 2.1). Aus energetischen Gründen wird beim Rhenium ausschließlich eine A-terminierte ($10\bar{1}0$)-Oberfläche mit einer deutlich geringen Korrugation gefunden [DZ80].

2.2 Silber

Im Gegensatz zu Rhenium kommt Silber (Ag) in der Natur gediegen vor, was zu seiner sehr frühen Entdeckung geführt hat. Heute wird das Rohsilber aus Silbererzen, z.B. Ag_2S (Argentit), sowie aus silberhaltigen Erzen, z.B. PbS (Bleiglanz) oder $CuFeS_2$ (Kupferkies), gewonnen. Aus Silbererzen wird das Metall auf nassem Wege bei Sauerstoffzufuhr mit einer Natriumcyanidlösung in Form eines Dicyanoargentat(I)-Komplexes ausgelaugt und durch

¹Vollständige Bezeichnung der Raumgruppe nach Hermann-Mauguin: $P 6_3/m 2/m 2/c$, mit: P – Zentrierung des Gitters (primitiv), 6_3 – sechszählige Schraubdrehachse mit Translation von $3/6$ entlang der c-Achse ([001]-Blickrichtung), $2/m$ – zweizählige Drehachse in [100]- bzw. [010]-Blickrichtung mit einer senkrechten Spiegelebenen dazu, $2/c$ – zweizählige Drehachse in [110]-Blickrichtung mit einer Gleitspiegelebenen (Translation entlang der c-Achse ist $c/2$) senkrecht dazu.

Abbildung 2.1: Struktur der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche.

Schematische Darstellung der zwei möglichen hcp(10 $\bar{1}$ 0)-Oberflächen. Die Tiefe des in (1 $\bar{2}$ 10)-Richtung verlaufenden Grabens beträgt 0.8 Å für die A- und 1.6 Å für die B-Struktur.

den Zusatz von unedleren Metallen (Al, Zn) aus der Laugenlösung gefällt. Bei der Gewinnung aus silberhaltigen Erzen werden eine unterschiedliche Löslichkeit des Silbers in geschmolzenen Metallen und seine Oxidationsbeständigkeit gegenüber dem Luftsauerstoff ausgenutzt. Das erhaltene Rohsilber wird elektrolytisch zum Feinsilber gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften

Silber ist ein weißglänzendes, weiches (Mohs-Härte: 2.7) und sehr duktiles Schwermetall mit einer Schmelz- bzw. Siedetemperatur von 1235 bzw. 2436 K. Neben den 32 künstlichen Radioisotopen sind zwei stabile Ag-Nuklide bekannt: $^{107}_{47}\text{Ag}$ (51.8%, stabil) und $^{109}_{47}\text{Ag}$ (48.2%, stabil).

Entsprechend dem positiven Normalpotential, $\text{Ag}/\text{Ag}^+ \varepsilon_0 = +0.779 \text{ V}$, ist Silber ein edles Metall, oxidiert nicht an der Luft und ist wenig reaktiv. Die wichtigste Oxidationsstufe ist +1; höhere Stufen sind nicht beständig und werden nur durch Komplexbildung erhalten. Eine Ausnahme davon bilden Ag(II,III)- und Ag(III)-Oxide, Ag_3O_4 und Ag_2O_3 , und Ag(II)-fluorid, AgF_2 . Große Mengen von Silber werden aufgrund seiner unter allen anderen Metallen besten thermischen und elektrischen Leitfähigkeit vor allem in der Elektrotechnik gebraucht. Eine sehr starke antiseptische Wirkung des Metalls und von

Ag^+ -Kationen findet eine Anwendung in der Medizin und Pharmaindustrie. Silber wird auch verstärkt bei der industriellen Herstellung der ungesättigten Alkohole durch Hydrierung von α, β -ungesättigten Aldehyden, z.B. Acrolein, als Katalysator benutzt [BTKG⁺07], [Vol09].

Kapitel 3

Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen der wichtigsten, in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt werden.

3.1 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Bei dieser Methode werden Interferenzerscheinungen von elastisch gestreuten Elektronen, die mit einer Energie zwischen 20-500 eV auf eine Kristalloberfläche treffen, zur Strukturbestimmung der Oberfläche bzw. einer darauf eventuell vorhandenen Adsorbatschicht ausgenutzt. Eine innerhalb der kinematischen Streutheorie vernachlässigte Wechselwirkung von Elektronen mit den tiefer liegenden Atomsschichten im Kristall reduziert die Beschreibung des Streuprozesses auf die Elektronenstreuung an einem 2-dimensionalen Gitter. Abbildung 3.1 zeigt schematisch ein Beugungsexperiment an einer zweidimensionalen Anordnung von Streupunkten, die ein Gitter mit den Einheitsvektoren \bar{a}_1 und \bar{a}_2 im Ortsraum bilden. Der einfallende Wellenvektor \bar{k}_i trifft auf das Gitter; von jedem Gitterpunkt gehen die gestreuten Elektronen als Kugelwellen in den Raum. Da die Wellenlänge des Strahls in der Größenordnung der Atomabstände an der Oberfläche liegt, ist die Methode sehr gut geeignet, Oberflächenstrukturen abzubilden. Die Interferenzmaxima dieser Kugelwellen im k-Raum werden entsprechend der Laue-Beugungsbedingungen (Gl. 3.1), mit h und k ganze Zahlen (Millersche Indizes) und \bar{k}_s bzw. \bar{k}_i Wellenvektoren der gestreuten bzw. einfallenden Welle,

$$\begin{aligned} \bar{a}_1 (\bar{k}_s - \bar{k}_i) &= h \\ \bar{a}_2 (\bar{k}_s - \bar{k}_i) &= k \end{aligned} \tag{3.1}$$

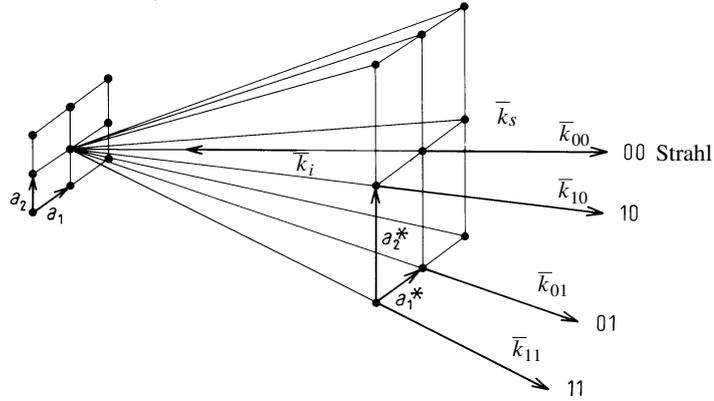


Abbildung 3.1: Beugungsprozeß in LEED.

Verlauf der Wellenvektoren und Entstehung eines Beugungsbildes in einem LEED-Experiment (nach Ref. [EK85]).

auf einem Leuchtschirm abgebildet und stellen unmittelbar ein reziprokes Gitter mit den Einheitsvektoren \bar{a}_1^* und \bar{a}_2^* dar. Die Einheitsvektoren des Orts- und k-Raums sind durch die Beziehung

$$\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2) \quad (3.2)$$

miteinander verknüpft, wobei $\delta_{i,j} = 0$ wenn $i \neq j$ und $\delta_{i,j} = 1$ wenn $i = j$ ist. Mit Hilfe dieser Orthogonalitätsbedingung, d.h. $\bar{a}_1^* \perp \bar{a}_2$ und $\bar{a}_2^* \perp \bar{a}_1$, ist es möglich, aus dem erhaltenen reziproken das reale Gitter abzuleiten. Die Richtung der gestreuten Wellenvektoren, \bar{k}_s , kann anhand einer geometrischen Betrachtung des Streuprozesses, mit einer sogenannten Ewald-Konstruktion angegeben werden (Abb. 3.2). Man positioniert dabei den einfallenden Wellenvektor \bar{k}_i mit seinem Ende an den Ursprung des reziproken Gitters – hier 1-dimensional – und zeichnet einen Kreis mit dem Radius $\frac{1}{\lambda}$ (λ -Wellenlänge der Elektronen) um den Anfangspunkt des Vektors ein. Immer dann, wenn der Kreis einen “reziproken Stab” schneidet, wird die Beugungsbedingung erfüllt und auf dem LEED-Schirm erscheint in der Richtung des gebeugten Wellenvektors \bar{k}_s ein Beugungsreflex. Die “reziproken Stäbe” in der zur Oberfläche senkrechten Richtung ergeben sich aufgrund der Forderung, daß nur die oberste Atomreihe der Oberfläche am Streuprozess beteiligt ist und die dritte Laue-Bedingung normal zur Oberfläche nicht erfüllt wird. Der in der Abb. 3.2 eingezeichnete Streuvektor $\Delta\bar{k} = (\bar{k}_s - \bar{k}_i) = \bar{G}$ hat somit keine

Elektronenenergie, d.h. mit einer Vergrößerung der Ewald-Kugel würde die Intensität des $(-3,0)$ -Reflexes kontinuierlich ab- und die des $(-2,0)$ -Reflexes entsprechend zunehmen. Die Modulation der Reflexintensität mit einer Änderung der Elektronenenergie ist für jede Oberfläche eines Festkörpers und jede Adsorbatstruktur charakteristisch und wird bei einer Strukturbestimmung der Oberflächen oder geordneten Adsorbatschichten durch Aufnahme eines Intensitäts-Energie-Spektrums (LEED- $I(V)$ -Spektrum) ausgenutzt. Durch eine dynamische LEED-Rechnung ermittelt man unter Vorgabe bestimmter Oberflächengeometrien theoretische $I(V)$ -Kurven und vergleicht diese mit den experimentell gemessenen Kurven. Mit Hilfe der systematischen Variation der angenommenen Geometrieparameter versucht man dann, eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Kurven zu erreichen (vgl. Kap. 4.3.2 und 6.4).

Die Klassifikation der geordneten Überstruktur mit Gittervektoren \bar{b}_1 und \bar{b}_2 erfolgt relativ zu den Vektoren \bar{a}_1 und \bar{a}_2 des Oberflächengitters nach der von E. A. Wood vorgeschlagenen Nomenklatur [Woo64]: man bildet das Verhältnis der Basisvektoren

$$\frac{|\bar{b}_1|}{|\bar{a}_1|} \times \frac{|\bar{b}_2|}{|\bar{a}_2|} / R\vartheta \quad (3.4)$$

und gibt zusätzlich den Winkel ϑ an, falls die Überstruktur bezüglich des Substratgitters verdreht ist.

Gitterparameter der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche.

Die vorangegangenen Ausführungen sollen exemplarisch an der Bestimmung der Gitterparameter der reinen $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche aus LEED-Daten demonstriert werden.

Nach de Broglie-Beziehung kann einem Elektron eine Materiewellenlänge

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \cdot v_e}, \quad (3.5)$$

mit h – Planckkonstante, m_e – Masse des Elektrons und v_e – Geschwindigkeit des Elektrons, zugeordnet werden. Setzt man für v_e die kinetische Energie des Elektrons im elektrischen Feld

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = e \cdot U, \quad (3.6)$$

mit e =Elementarladung und U =Beschleunigungsspannung, ein, ergibt sich aus Gl. 3.5:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e \cdot U}}. \quad (3.7)$$

Auf einem LEED-Leuchtschirm wird nur dann ein Beugungsreflex beobachtet, wenn die Laue-Bedingung (Gl. 3.3) erfüllt wird (Abb. 3.3 für $(1,0)$ - und $(\bar{1},0)$ -Reflex). Der Betrag des Vektors \bar{G}_{hk} ist damit

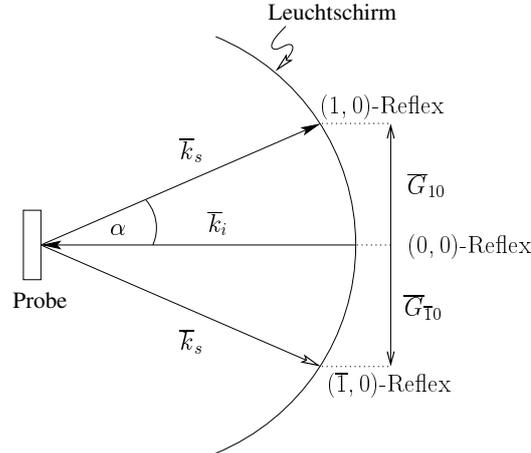


Abbildung 3.3: Berechnung der Gitterparameter der verwendeten Oberfläche. Schematische Darstellung der Beugung zur Berechnung der Gitterparameter a_1 und a_2 aus den reziproken Gittervektoren \bar{G}_{hk} . Bei der Aufstellung des Sinussatzes wurde der Energieerhaltungssatz, $E(\bar{k}_i) = E(\bar{k}_s)$, angenommen (elastische Streuung).

$$|\bar{G}_{hk}| = \sin \alpha \cdot |\bar{k}_s| \quad (3.8)$$

oder, mit $|\bar{k}_i| = |\bar{k}_s| = \frac{1}{\lambda_e}$ und Gl. 3.3,

$$|\bar{G}_{hk}| = |h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^*| = \frac{\sin \alpha \cdot \sqrt{2m_e \cdot e \cdot U_{hk}}}{h}. \quad (3.9)$$

Notiert man in einem LEED-Experiment die Elektronenenergie, bei der zum Beispiel die $(1,0)$ - bzw. $(0,2)$ -Reflexe am äußeren Rand des Leuchtschirms (Öffnungswinkel 102° , $\alpha = 51^\circ$) zu sehen sind (vgl. Abb. 4.7), ergibt sich nach Gl. 3.9

$$|\bar{G}_{10}| = |\bar{a}_1^*| = 1.583 \cdot 10^{18} \cdot \sqrt{eU_{10}}$$

und

$$|\bar{G}_{02}| = 2 \cdot |\bar{a}_2^*| = 1.583 \cdot 10^{18} \cdot \sqrt{eU_{02}}.$$

Das Einsetzen der Energien eU_{10} (32.8 eV) und eU_{02} (48.4 eV) [$1 \text{ J} = 6.24146 \cdot 10^{18} \text{ eV}$] liefert schließlich die gesuchten Gitterparameter der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche:

$$\begin{aligned} |\bar{a}_1| &= \frac{1}{|\bar{a}_1^*|} = (2.755 \pm 0.007) \cdot 10^{-10} \text{ m}, \\ |\bar{a}_2| &= \frac{1}{|\bar{a}_2^*|} = (4.537 \pm 0.093) \cdot 10^{-10} \text{ m}. \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ist mit den von Liu et al. [LTB70] angegebenen Werten übereinstimmend.

3.2 Mittelenergetische Elektronenbeugung (MEED)

MEED ist eine weitere oberflächensensitive Beugungsmethode, die zur Charakterisierung des untersuchten Systems herangezogen wurde. Die Unterschiede zur oben beschriebenen LEED-Methode bestehen in einer viel höheren Primärenergie der Elektronen ($E_0 = 3 - 5$ keV) und einem streifenden Elektroneneinfall ($\sim 88^\circ$ zur Oberflächennormalen). Unter diesen Bedingungen ändert sich die Ewald-Konstruktion für einen Beugungsprozeß in MEED wie folgt (Abb. 3.4, Ref. [Lue95]): Der Radius der Ewald-Kugel ist jetzt wegen

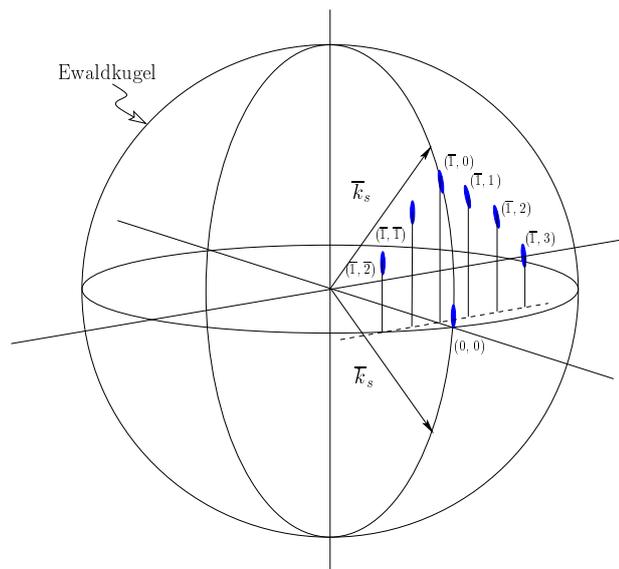


Abbildung 3.4: Die Konstruktion des Beugungsbildes im MEED-Experiment. *Ewald-Konstruktion für einen Beugungsprozeß in MEED. Die Beugungsreflexe sind halbkreisförmig um den spekularen (0,0)-Reflex angeordnet.*

der hohen Elektronenenergie viel größer als die Netzebenenabstände des Kristalls im k -Raum und die "reziproken Stäbe" senkrecht zur Oberfläche werden dadurch unter einem Glanzwinkel geschnitten. Die um den spekularen (0,0)-Reflex halbkreisförmig angeordneten Beugungsreflexe (blau) erscheinen dabei auf einem Leuchtschirm aufgrund der Richtungs- und Energieinkohärenz der

Elektronen oder auch durch Oberflächenfehler (atomare Stufen) eher elliptisch als kreisförmig.

MEED eignet sich hervorragend zur Untersuchungen des Wachstumsmodus der Adsorbatfilme und zur Kontrolle der Rauigkeit der Einkristalloberfläche, wobei eine apparative Flexibilität des MEED-Experiments eine *in-situ* Auswertung der MEED-Intensitätsänderung eines der Gitterreflexe – meistens eines (0,0)-Reflexes – während einer Bedampfungsprozedur erlaubt. Die

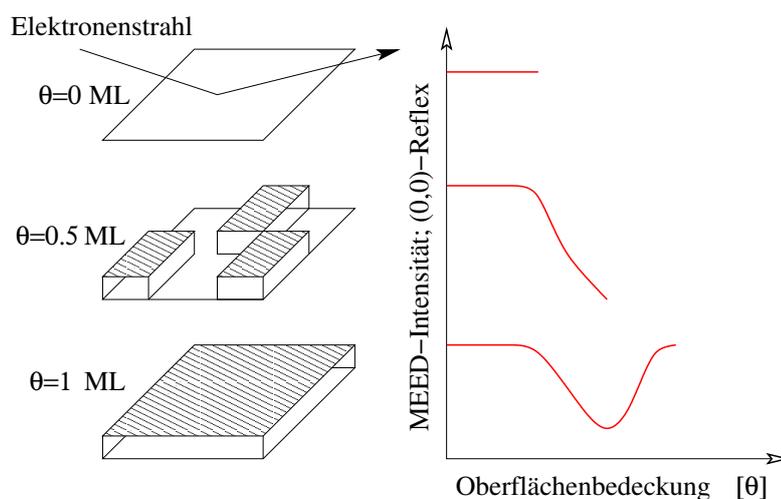


Abbildung 3.5: Änderung der Intensität in einem MEED-Experiment (schematisch).

Die Intensität des spekularen (0,0)-Reflexes zeigt maximale Werte bei einer homogen geschlossenen, glatten Oberfläche (I_{max} bei $\theta = n$; $n = 0, 1, 2, \dots$); bei intermediären Bedeckungen der Oberfläche fällt die MEED-Intensität aufgrund einer erhöhten Rauigkeit des Adsorbatsfilms auf ein Minimum ab.

Beugungsintensität der MEED-Reflexe einer sauberen Substratoberfläche ist überwiegend durch die elastisch gestreuten Elektronen bestimmt und ändert sich mit steigender Bedeckung der Oberfläche periodisch (Abb. 3.5): Zum Anfang einer MEED-Messung bei $\theta = 0$ ML liegt eine nahezu fehlerfreie Oberfläche vor, und die Intensität des spekularen (0,0)-Reflexes ist hoch; mit zunehmender Bedeckung und einer dadurch steigenden Rauigkeit der Oberfläche geht die Intensität erheblich zurück, bis die MEED-Kurve schließlich auf ein Minimum abfällt ($\theta = 0.5$ ML). Beim weiteren Aufbringen der Adteilchen auf die Oberfläche steigt die Beugungsintensität wieder an und erreicht den ursprünglichen Intensitätswert einer nahezu fehlerfreien sauberen Oberfläche, sobald der Adsorbatfilm eine geschlossene Lage bildet. Anhand einer solchen über eine lange Bedampfungszeit aufgenommenen MEED-Kurve kann

zum Beispiel ein Lage-für-Lage- (Frank-van der Merwe) von einem 3D-Insel- (Volmer-Weber) oder von einem Lage-plus-Inselwachstum (Stranski-Krastanov) relativ leicht unterschieden werden. Bei einem Lage-für-Lage-Wachstum beobachtet man einen stark periodisch oszillierenden Verlauf der Kurve, deren Maxima jeweils eine vollständig geschlossene Adsorbatlage und somit eine glatte Oberfläche anzeigen; bei einem Inselwachstum des Adsorbats nimmt die MEED-Intensität dagegen gleich von Anfang einer Messung an monoton ab (Abb. 3.6a und b). Eine Kombination der beiden Effekte wird bei einem

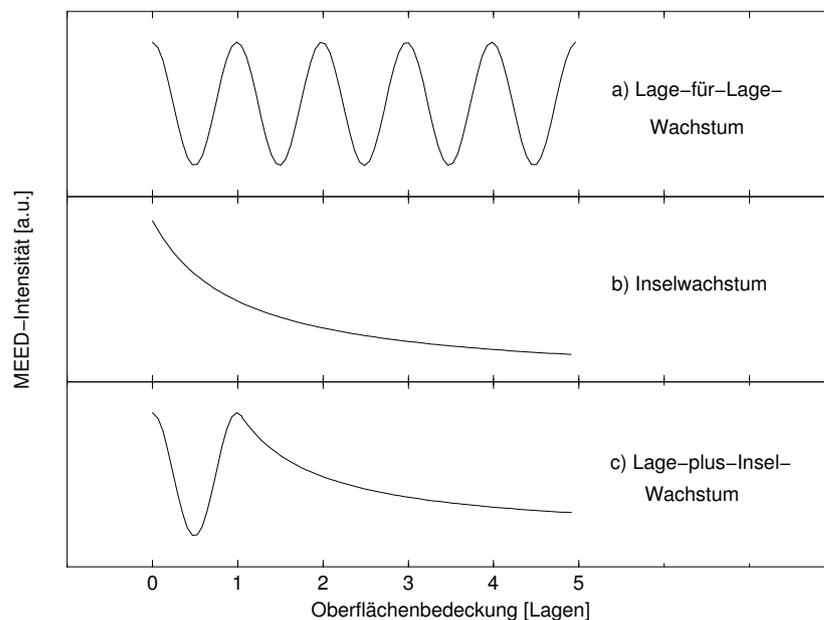


Abbildung 3.6: MEED-Intensität des (0,0)-Beugungsreflexes bei drei grundlegenden Wachstumsmechanismen.

Eine idealisierte Darstellung des Verlaufs der MEED-Intensität bei verschiedenen Wachstumsmechanismen. Bei null Lagen liegt eine saubere Substratoberfläche vor.

Lage-plus-Insel-Wachstum beobachtet (Abb. 3.6c).

3.3 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Das Prinzip der TD-Spektroskopie besteht in der massenspektrometrischen Detektion der von einer Probenoberfläche desorbierenden Spezies, wobei eine

mit dem Adsorbat belegte Probe mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit $\beta(t) = dT/dt$ erwärmt wird und die Partialdrücke $p_i(T)$ der desorbierenden Teilchen i als Funktion der Probentemperatur T (oder der Zeit t) aufgenommen werden, während die Desorptionsprodukte abgepumpt werden. Die Funktion $p_i(T)$ oder dem Partialdruck proportionale Änderung der Oberflächenbedeckung, θ_i , pro Zeiteinheit, die sogenannte Desorptionsrate, r_{des} , $-\frac{d\theta_i}{dt} = -\beta \cdot \frac{d\theta_i}{dT}$ [Red62] hat meist einen komplizierten Verlauf und besitzt im einfachsten Fall eine Extremstelle bei der maximalen Desorptionstemperatur T_{max} .

Den Zugang zu den interessierenden kinetischen und thermodynamischen Größen der Desorption aus den erhaltenen TD-Daten bietet die Analyse der Spektren mittels der differentiellen Wigner-Polanyi-Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen der Desorptionsrate, r_{des} , der Desorptionsenergie bzw. -ordnung, E_{des} bzw. n , und dem Frequenzfaktor, ν , herstellt [Chr91]:

$$r_{des} = -\frac{d\theta_i}{dT} = \frac{\nu^{(n)}}{\beta} \cdot \theta^n \cdot e\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT}\right). \quad (3.10)$$

Auf der Basis dieser Gleichung wurden mehrere Auswerteverfahren entwickelt, die allerdings alle nur Näherungen darstellen und sich durch eine unterschiedlich starke Berücksichtigung der Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsgrößen unterscheiden. Eine sehr gute Gegenüberstellung aller zur Zeit gebräuchlichen Methoden mit ihren Vor- und Nachteilen ist in Ref. [dJN90] gegeben. Unter der Maßgabe, daß eine einheitliche Desorptionskinetik 1. oder 2. Ordnung vorliegt ($n = 1, 2$) kann die Desorptionsenergie E_{des} mit Hilfe der sogenannten Redhead-Methode abgeschätzt werden. Dabei wird ein Frequenzfaktor von $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ sowie eine Bedeckungsgradunabhängigkeit von ΔE_{des} angenommen. Die Ableitung der Gl. 3.10 nach der Temperatur und die Tatsache, daß die Desorptionsrate bei T_{max} maximal ist, d.h. $\left.\frac{dr_{des}}{dT}\right|_{T_{max}} = 0$, führt zu der Beziehung:

$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{\nu^{(n)}}{\beta} \cdot n \cdot \theta^{n-1} \cdot e\left(-\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}}\right). \quad (3.11)$$

Nach dem Logarithmieren dieser Gleichung und Umformen nach ΔE_{des} erhält man z.B. für eine Desorption 1. Ordnung ($n = 1$) eine von Redhead abgeleitete Beziehung [Red62]:

$$\Delta E_{des} = RT_{max} \left(\ln \frac{\nu^{(1)} T_{max}}{\beta} - \ln \frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}} \right). \quad (3.12)$$

Der zweite Summand in der Klammer wird dabei zu 3.64 abgeschätzt. Der große Vorteil dieser Betrachtung besteht in einer schnellen Zugänglichkeit

von ΔE_{des} bereits anhand eines einzigen TD-Spektrums. Nachteilig ist, daß häufig vorkommende Bedeckungsgradabhängigkeiten der Desorptionsgrößen gänzlich unberücksichtigt bleiben.

Die Darstellung der Desorptionsrate, r_{des} , als Funktion der Oberflächenbedeckung (Menzelauftragung oder “layerplots” [SM92]) und die graphische Bestimmung der zu jedem r_{des} -Wert gehörigen Temperatur bei gleicher Restbedeckung θ_i der Oberfläche liefert nach der logarithmierten Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 3.13)

$$\ln r_{des}(\theta_i) = -\frac{\Delta E_{des}(\theta_i)}{RT} + \ln \nu^{(n)}(\theta_i) + n \cdot \ln \theta_i \quad (3.13)$$

bei einer Auftragung von $\ln r_{des}$ gegen die reziproke Temperatur Geraden (Isothermen), deren Steigung die Desorptionsenergie ΔE_{des} enthält (King-Methode, [Kin75]). Aus dem Achsenabschnitt kann bei Kenntnis der Desorptionsordnung n der Frequenzfaktor $\nu^{(n)}$ entnommen werden. Die Desorptionsordnung kann ebenfalls mit Hilfe der Gl. 3.13 ermittelt werden, indem man für alle aufgenommenen TD-Spektren $\ln r_{des}(\theta_i)$ gegen $\ln \theta_i$ bei einer festgehaltenen Temperatur aufträgt. Die Steigung der so erhaltenen Geraden (Isothermen)² liefert unmittelbar die Ordnung der Desorption, n .

²Die Zahl der Punkte einer Isotherme entspricht der Zahl der TD-Spektren, die für verschiedene Anfangsbedeckungen der Oberfläche aufgenommen wurden. Die Isothermen weichen dabei je stärker einer Geraden-Funktion ab, je stärker die Aktivierungsgrößen der Desorption, ΔE_{des} und $\nu^{(n)}$, von der Restbedeckung der Oberfläche abhängen.

Kapitel 4

Apparatives

4.1 Die Ultrahochvakuum-Apparatur

4.1.1 UHV-Kammer, Pumpsystem, Druckmessung und Restgaszusammensetzung

Die Untersuchungen wurden in einer Edelstahlapparatur der Firma LEYBOLD durchgeführt (Abb. 4.1). Das Ultrahochvakuum wurde durch längeres Ausheizen des gesamten Systems (ca. 34 Std. bei 160°C) bei gleichzeitigem Pumpen des Innenraums der Apparatur mit einer Turbomolekularpumpe (LEYBOLD), einer Titan-Sublimationspumpe und einer dem Vorvakuumzweig vorgeschalteten Öl-Diffusionspumpe erreicht. Der typische Restgasdruck der ausgeheizten Kammer lag bei Raumtemperatur bei $p = 2 \times 10^{-10}$ mbar und enthielt Spuren von Wasserdampf, Kohlenstoffdi- und monoxid sowie Wasserstoff (Abb. 4.2). Zum Messen des Kammerdrucks wurde ein Ionisationsmanometer vom Bayard-Alpert-Typ der Firma VARIAN verwendet. Die Apparatur war außerdem mit einem Quadrupolmassenspektrometer (BALZERS), einem LEED-System (OMICRON), einer externen Elektronenkanone (VSW), einem Elektronenstoßverdampfer (OMICRON) und einer Elektronenstoßheizung (Eigenbau) ausgestattet. Zum Einleiten der zum Experimentieren bzw. zur Präparation der Probe notwendigen Gase (Kohlenmonoxid bzw. Sauerstoff und Argon)¹ in die Reaktionskammer verfügte die Apparatur über ein Gaseinlaß- und Dosiersystem mit Leak-Ventilen der Fa. VARIAN.

¹CO – Fa. WESTFALEN, Reinheit: 3.7; O₂ – Fa. MESSER, Reinheit: 4.8; Ar – Fa. MESSER, Reinheit: 5.0.

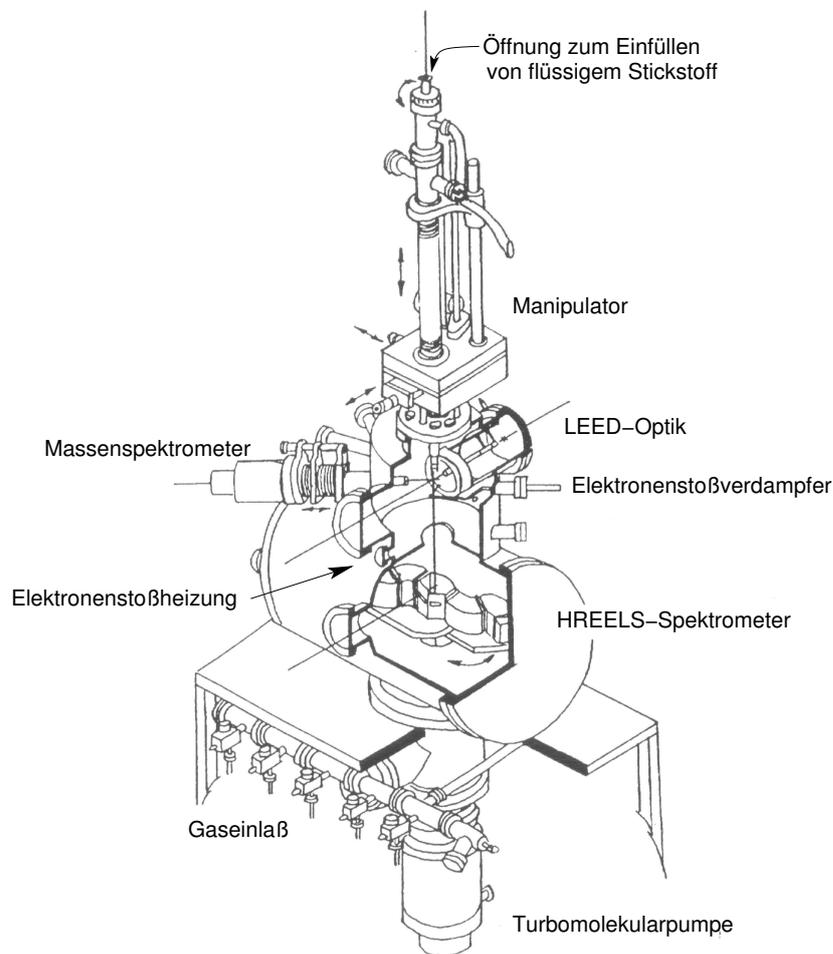


Abbildung 4.1: UHV-Apparatur.

4.1.2 Die Rheniumprobe und ihre Reinigung

Die Präparation der Probe erfolgte durch Schneiden eines hochreinen Rheniumeinkristalls (MATECK) zu einer kreisförmigen Scheibe (\varnothing 1 cm) mit $(10\bar{1}0)$ -Orientierung, deren Randflächen zusätzlich mit zwei gegenüberliegenden Einkerbungen in (0001) -Richtung zur Befestigung an den Manipulator versehen wurden (vgl. Kap. 4.1.3). Die Probe wurde anschließend mechanisch poliert und im Hochvakuum mittels Argon-Ionen-Beschuß (Sputtern) und Anlassen bis 2200 K von Verunreinigungen, hauptsächlich Schwefel und Kohlenstoff, befreit (Ref. [Pau11]).

Die chemische Reinheit der Probenoberfläche wurde vor jeder Messung durch folgende Prozedur erreicht:

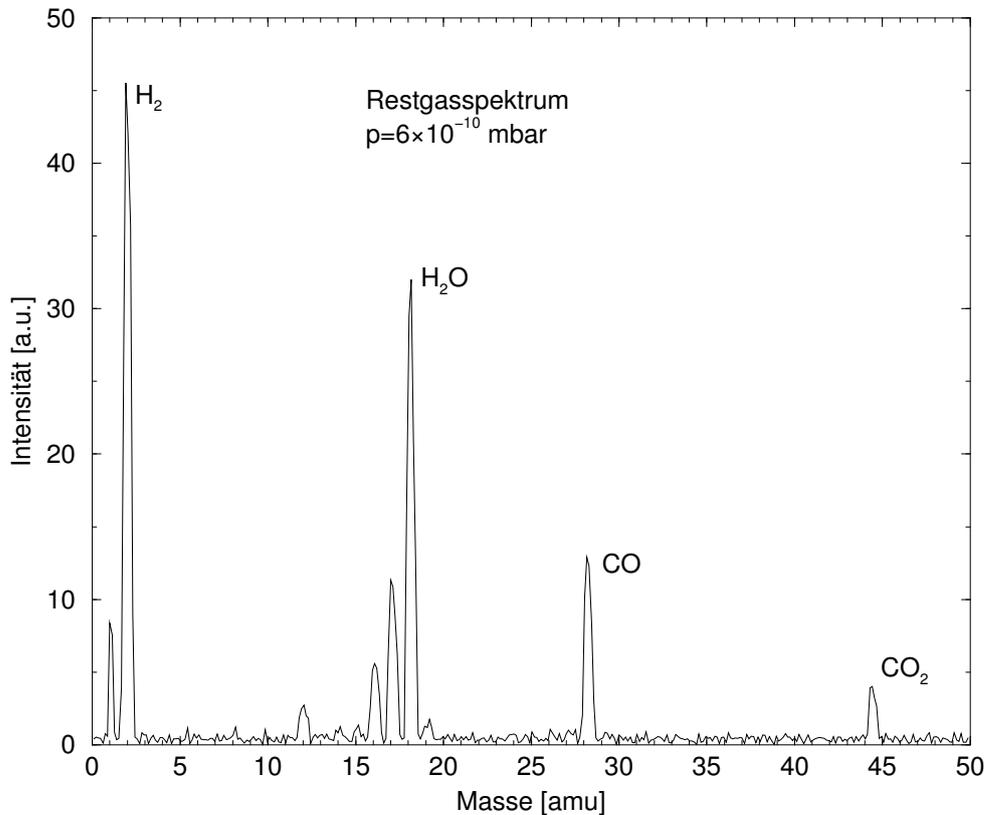


Abbildung 4.2: Zusammensetzung des Restgasdrucks der UHV-Apparatur. Ein Restgasspektrum des Gasgemisches im Inneren des Reaktionsraums der UHV-Apparatur. Die Hauptbestandteile des Restgases sind: H_2 , H_2O und CO . Das Spektrum ist hinsichtlich der Ionisierungswahrscheinlichkeit der Moleküle nicht korrigiert.

1. schnelles Aufheizen der Probe mit der Elektronenstoßheizung bis auf 1800 K
2. Glühen der Probe in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} \approx 2 \times 10^{-8}$ mbar) bei ca. 1200 K für 2 Minuten
3. wiederholtes Anlassen der Probe bis auf 1800 K.

Falls die Messungen nicht an zusammenhängenden Tagen durchgeführt werden konnten, wurden die Schritte 1-3 mindestens dreimal wiederholt. Nach einem zu Reparaturarbeiten notwendigen Belüften und Ausheizen der UHV-Apparatur wurde die Probenoberfläche vor Beginn der Reinigungsprozedur grundsätzlich durch Argon-Ionen-Beschuß (Sputtern) gereinigt. Die Reinheit

und die kristallographische Ordnung der Oberfläche wurden überwiegend über die Beobachtungen von LEED-Bildern der Oberfläche sowie über die Reproduzierbarkeit der Desorptionsspektren von Ag kontrolliert.

4.1.3 Probenhalterung

Die kreisförmige Re-Probe wurde zunächst durch Punktschweißen an zwei

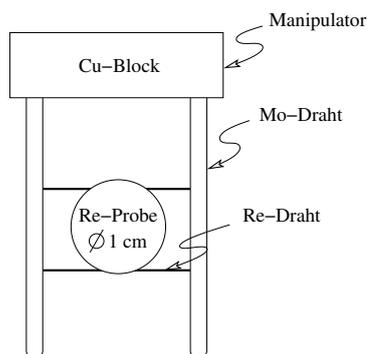


Abbildung 4.3: Die Probenhalterung.

Die etwa 2 mm breite Probe mit Einkerbungen an der Ober- und Unterseite wurde zwischen zwei Re-Drähten, die an den Manipulator festgeschweißt sind, spannungslos eingeklemmt und mit weniger als 0.5° Abweichung bezüglich der horizontalen Ebene (Papierebene) ausgerichtet.

querstehenden Re-Drähten ($\varnothing 0.5$ mm) befestigt, die dann mit zwei senkrechten Molybdänsternen des Manipulators ($\varnothing 2$ mm) ebenfalls verschweißt wurden (Abb. 4.3). Diese Aufhängung der Probe diente gleichzeitig zur Widerstandsheizung, wobei mit einer an die Mo-Stäbe angelegten Potentialdifferenz Probertemperaturen bis zu 1200 K erreicht wurden, wie nachstehend beschrieben wird.

4.1.4 Probenheizung und -Kühlung, Temperaturmessung

Die Probe wurde beim unmittelbaren Experimentieren (z.B. TDS- oder LEED- $I(T)$ -Messungen) ausschließlich mit der Widerstandsheizung geheizt, wobei bei einer Heizleistung von etwa 40 W ($I_{max} = 20$ A (regelbar), $V \approx 2$ V) eine maximale Endtemperatur der Probe von ca. 1200 K erreicht wurde. Da zur Probenreinigung häufig, wie zuvor erwähnt, Temperaturen bis 1800 K erreicht werden müssen und die Widerstandsheizung dafür nicht genügt, wurde eine

zusätzliche Elektronenstoßheizung eingesetzt. Deren Aufbau und Funktionsprinzip sind in Abb. 4.4 schematisch dargestellt. Damit konnte die Probe

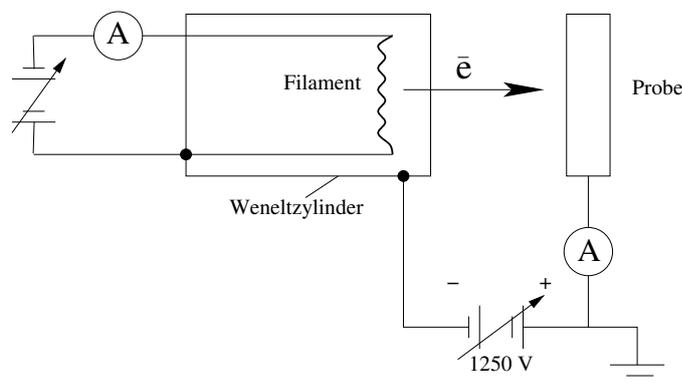


Abbildung 4.4: Die Elektronenstoßheizung.

Die Glühkathode der Heizung (Eigenbau) wurde aus einem ca. 55 mm langen W99/Th1-Draht, der zu einer Wendel mit ca. 2 mm Durchmesser aufgewickelt wurde, gefertigt und an die Kontakte der elektrischen Leitung der Kanone punktgeschweißt.

innerhalb weniger Sekunden bis auf eine Temperatur von 1800 K gebracht werden. Bei einem Heizstrom von ca. 1.6 mA wurde dabei beim Erreichen der Endtemperatur typischerweise ein Emissionsstrom von ca. 44 mA gemessen. Bei einer Beschleunigungsspannung von 1250 V entspricht das einer Heizleistung von ca. 55 W.

Die aktive Kühlung der Probe bis auf 120 K wurde durch das Einfüllen von flüssigem Stickstoff in das hohle Innere des Manipulators (s. Abb. 4.1), das bis zu dem Kupferblock der Probenaufhängung reichte, erzielt. Das Einkühlen der Probe von 300 bis auf ca. 120 K dauerte allerdings durchschnittlich 60 Minuten.

Die Probentemperatur wurde mit einem W5Re95/W26Re74-Thermoelement (Typ C) gemessen. Die Thermospannung wurde auf 0°C-Referenz bezogen (Eis/Wasser-Gemisch), verstärkt und anhand einer Kennlinie, die eine Kombination der U_{Thermo}/T -Wertepaaren des *National Institute of Standards* (ab $T = 273$ K) und von Sandstrom et al. [SW77] gemessenen Werten (bis $T = 273$ K) darstellt, computergestützt in die Kelvin-Temperaturskala umgerechnet [Pau11].

4.2 Die Silberbedampfung

Die Verdampfung des ultrareinen Silbers (Alfa Aesar, 99.999%) erfolgte mittels eines EFM 3/4-Verdampfers mit integriertem Flußmonitor. Das Funktionsprinzip des Verdampfers erlaubte ein gut reproduzierbares und kontrolliertes Aufbringen von Silber auf die Rheniumoberfläche mit einer Rate von 0.001 ML/s. Durch die aktive Wasserkühlung des Sublimationsraums stieg der Basisdruck der UHV-Apparatur während des gesamten Experiments nicht über $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Nach der vollständigen Reinigungsprozedur der Probe (Kap. 4.1.2) wurden die Heizdrähte des Verdampfers und die Kathode der Elektronenkanone zur MEED-Messung auf die Arbeitstemperatur gebracht (ca. 1.7 und 2 A) und ca. 20 min ausgegast. Sobald die geometrische Position des Manipulators eingestellt und die Probe mit Widerstandsheizung auf 700 K gebracht worden war, wurde die Probe durch Öffnen des Ventils am Verdampfer dem Ag-Dampfstrahl ausgesetzt und die Änderung der MEED-Intensität photometrisch *in-situ* aufgezeichnet (vgl. Kap. 3.2). Die Wahl der Proben temperatur von 700 K hat zwei wichtige Gründe: zum einen wird damit eine hohe Mobilität der Adatome an der Re-Oberfläche gewährleistet, zum anderen sorgt die hohe Temperatur für eine vollständige Desorption von dissoziativ gebundenen β -Zuständen des Kohlenstoffmonoxids, siehe Ref. [PPC04] und Kap. 5.7.3, das nachweislich im Restgas vorhanden war. Die so erhaltenen Filme wurden bis auf Raumtemperatur, ggf. bis auf 120 K, abgekühlt und untersucht. Mit der speziell für die MEED-Messung programmierten Software war es möglich, die Bedampfung der Probe während des MEED-Experiments zu jedem Zeitpunkt zu unterbrechen und so bezüglich der Oberflächenbedeckung definierte Silberfilme zu erhalten. Die qualitative Beschreibung des Verlaufs der MEED-Kurve erfolgt in einem späteren Abschnitt (Kap. 5.2). Alle hergestellten Silberfilme wurden innerhalb einer Meßreihe nur einmal untersucht, d.h. die Bedeckung der Probe für weitere Messungen wurde nicht durch weitere zusätzliche Adsorption von Silber erhöht, sondern nach Abschluß der Meßreihe und Reinigung der Probe wurde stets eine neue Bedampfung vorgenommen. Dadurch wurde die Adsorption von oberflächenaktiven Gasen aus dem Restgas minimiert und so definierte gleichbleibende Anfangsbedingungen für jede Meßreihe geschaffen. Entsprechend wurden Ag-Filme, die länger als vier Stunden dem Restgas ausgesetzt waren, verworfen und jeweils neu präpariert. Es sei hier nur angemerkt, daß diese Vorsichtsmaßnahme bezüglich der Probenreinheit deshalb so akribisch eingehalten wurde, weil die MEED-Messung eine wichtige Rolle bei Bedeckungsgradeichung und Definition der Mono-bzw. Bilagenkonzentration spielte.

Der verwendete Elektronenstoßverdampfer (Omicron, EFM-3/4) ist schema-

tisch in Abb. 4.5 dargestellt. Die Silberprobe, die in Form eines Stäbchens

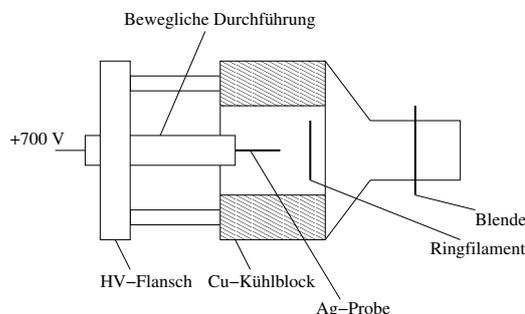


Abbildung 4.5: Der Elektronenstoßverdampfer.

Um einen horizontalen Betrieb des kommerziellen Elektronenstoßverdampfers (Omicron) zu ermöglichen, wurde seine Ausführung leicht verändert: Der vorgesehene Schmelztiegel wurde durch einen Mo-Stab mit einer darin eingepressten Silberprobe ersetzt.

(\varnothing 2 mm) in ein Molybdänröhrchen eingepreßt war, wurde in die Mitte eines mit Wasser aktiv gekühlten Verdampfungsraums (Cu-Block) positioniert und durch einen Aufprall von Elektronen in Richtung der Re-Probe sublimiert. Die von einem Ringfilament thermisch erzeugten Elektronen wurden dabei mit einer an der Probenhalterung des Verdampfers angelegten Hochspannung von +700 V auf die Spitze des Silberstäbchens beschleunigt. Die Messung des Ag-Ionenstroms mit einem externen Flußmonitor erlaubte eine konstante Verdampfungsrate des Silbers einzustellen und während des Experiments durch Variation der Beschleunigungsspannung oder des Emissionsstroms einzuhalten. Typische Einstellungswerte waren: Kathodenstrom – 1.7 A, Emissionsstrom – 0.8 mA, Ionenstrom – 3-5 nA.

4.3 Durchführung der LEED-Messungen

4.3.1 Aufnahme und Verarbeitung der Beugungsbilder

In dieser Arbeit wurde eine 4-Gitter LEED-Optik mit einem transparenten Fluoreszenzschirm der Fa. Omicron (Spektaleed) verwendet. Der schematische Aufbau der Optik ist Abb. 4.6 wiedergegeben: thermisch erzeugte Elektronen werden durch ein elektromagnetisches Linsensystem gebündelt und treffen auf die Oberfläche der Probe, wo sie in Richtung des Gittersystems gebeugt werden. Die verschiedenen elektrischen Potentiale an den vier hemisphärischen Gittern (Öffnungswinkel 102°) sorgen dafür, daß nur elastisch gestreute Elektronen

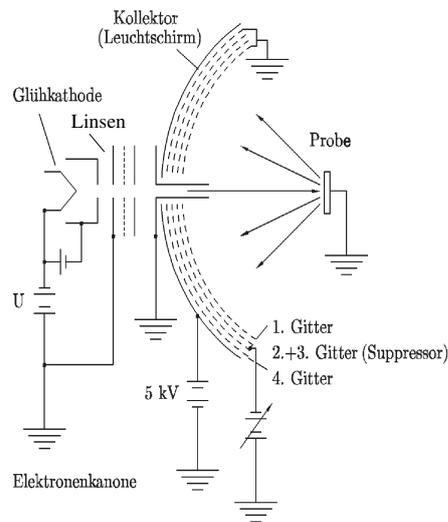


Abbildung 4.6: Die experimentelle Anordnung des LEED-Instruments. *Aufbauprinzip der verwendeten 4-Gitter LEED-Optik.*

den Leuchtschirm erreichen. Die Transferbreite des LEED-Systems betrug ca. 100 \AA .

Die Beugungsbilder wurden mit Hilfe einer lichtempfindlichen Digitalkamera aufgenommen und mit einem astronomischen Photometriprogramm bearbeitet (s. u.). In Abbildung 4.7 ist ein Beugungsbild einer reinen $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -

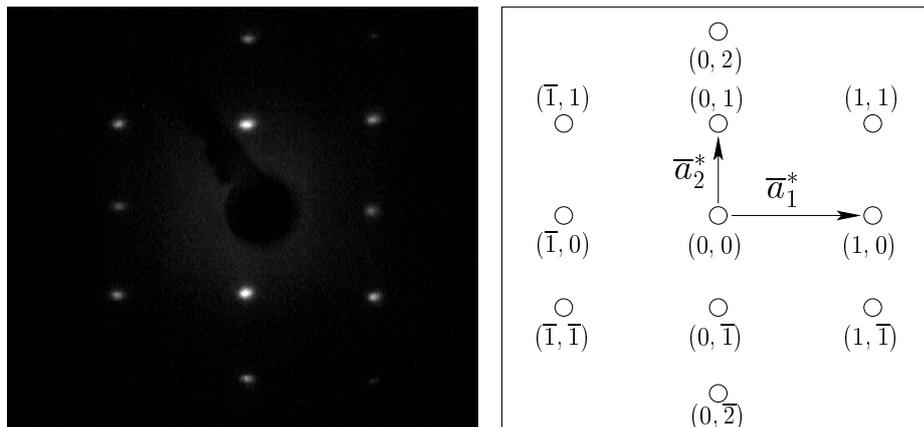


Abbildung 4.7: Indizierung der Beugungsreflexe. *Ein Beugungsbild einer sauberen $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche (links) und eine in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der reziproken Gittervektoren, \bar{G}_{hk} , (rechts).*

Oberfläche zusammen mit einer schematischen Skizze der Positionen der Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm dargestellt.

Zur Bearbeitung von Beugungsbildern wurde ein *IRAF*-Softwarepaket (Image Reduction and Analysis Facility) von National Optical Astronomy Observatories (NOAO) verwendet². *IRAF* wurde speziell zur Analyse von stellaren Objekten entwickelt und stellt eine hervorragende Sammlung von Photometriewerkzeugen und Meßalgorithmen zur Verfügung. Im ersten LEED-Bearbeitungsschritt wurde von allen in einer $I(V)$ -Serie aufgenommenen Bildern ein Hintergrundbild subtrahiert, das *vor* der eigentlichen Messung bei einer Elektronenenergie von 0 eV aufgenommen wurde (Dunkelfeldbild). Damit wurden Fehler im CCD-Chip der Videokamera korrigiert und das Hintergrundrauschen der Bilder um Streulichtanteile der glühenden Kathoden (Ionisationsmanometer, Elektronenkanone) gemindert. Im zweiten Schritt wurde die Intensität von jedem einzelnen Beugungsreflex vermessen, wobei auch hier der Hintergrund durch Gaußprofilnäherung in einer zusätzlichen Apertur geschätzt und subtrahiert wurde (Abb. 4.8). Eine bezüglich der Oberflächen-Normalen (Beobachtungsrichtung, siehe Kap. 3.1) winkelabhängige Intensitätsverteilung, $I(\alpha)$, von Beugungsreflexen, die unter einem von der Beobachtungsrichtung abweichenden Winkel α auf einem hemisphärischen LEED-Leuchtschirm abgebildet werden, wurde dabei mit der Anwendung des Lambertschen Kosinus-Gesetzes berücksichtigt. Die Meßroutine von *IRAF* wurde zusätzlich mit einem von C. PAULS (AG CHRISTMANN) entwickelten Skript zur Verfolgung von den mit steigender Elektronenenergie veränderlichen Reflexkoordinaten ergänzt.

4.3.2 Durchführung der LEED- $I(V)$ -Messungen

Die Energieabhängigkeit der LEED-Reflex-Intensität ($I(E)$ bzw. $I(V)$) hängt sehr stark von der Periodizität des Substrat/Adsorbat-Systems senkrecht zur Oberfläche ab (die dritte Laue-Bedingung für die Elektronenbeugung in der dritten Dimension spielt eine Rolle, da Elektronen – abhängig von ihrer Energie – auch in etwas tiefere Oberflächenlagen eindringen können). Sie enthält wertvolle Information über die Anordnung der Oberflächenatome in der Kristall-Basis. Wie bereits im Kap. 3.1 erwähnt wurde, berücksichtigt eine dynamische LEED-Theorie Mehrfachstreuungsprozesse, die die Intensitäten der elastisch gestreuten Elektronen unter Umständen stark beeinflussen können und insbesondere die Form der $I(V)$ -Kurven mitbestimmt. Schon im Kap. 3.1 wurde darauf hingewiesen, daß eine LEED-Strukturanalyse darauf be-

²National Optical Astronomy Observatories

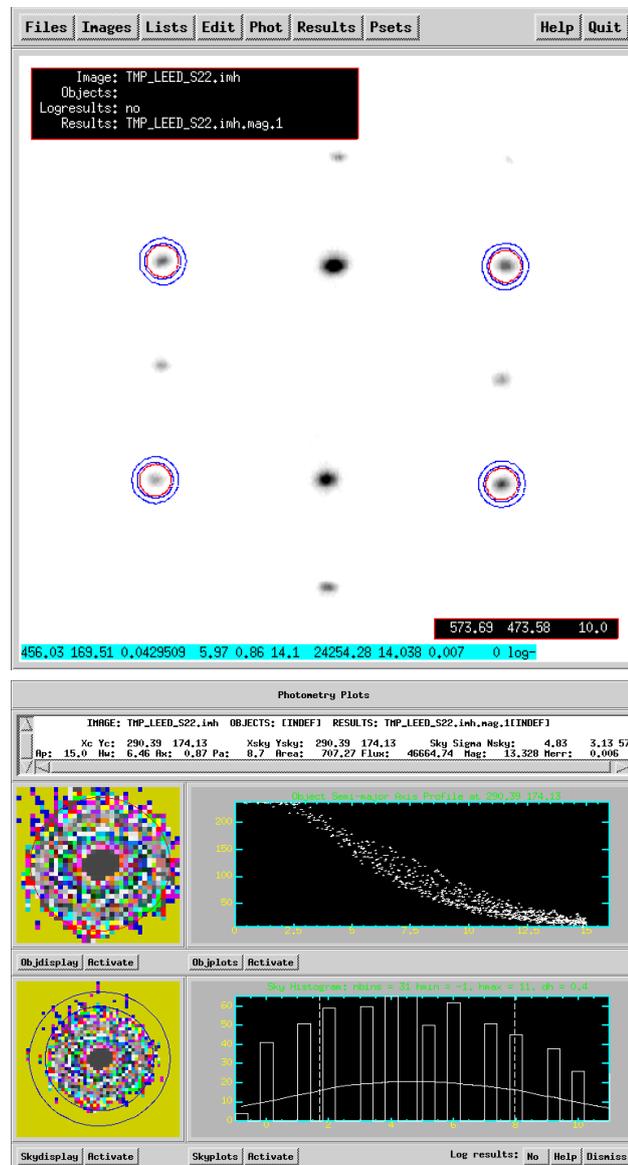


Abbildung 4.8: Photometrieprogramm der IRAF-Bildbearbeitung. *Abbild des GUI-Bildschirms eines aus dem IRAF-Paket verwendeten X-Application-Programms zur Vermessung der Helligkeit der Beugungsreflexe (oben) und Schätzung des Hintergrunds (unten).*

ruht, daß experimentelle $I(V)$ -Daten mit theoretischen $I(V)$ -Spektren eines sogenannten “best fit”-Modells verglichen werden, wobei die Geometrieparameter dieses Modells angepaßt werden, bis eine optimale Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentell gemessenen $I(V)$ -Kurven erreicht

ist. In dem Kapitel 5.6 werden experimentelle Befunde dargestellt, die zur Bestimmung der Atompositionen in einer Adsorbatschicht mittels einer Optimierungsroutine des *TensErLEED*-Programms [BH01] verwendet wurden (siehe Kap. 6.4).

Aufnahme und Analyse von LEED-Intensitäten stellen besondere Anforderungen an den apparativen Aufbau und erfordern eine ständige Korrektur von systematischen Meßfehlern in den Beugungsbildern³. Neben der genauen elektrischen und mechanischen Abstimmung der LEED-Optik und einem niedrigen Basisdruck der Apparatur muß eine präzise Ausrichtung der Probe zum einfallenden Elektronenstrahl gewährleistet sein. Abbildung 4.9 zeigt ein Beugungsbild und das dazugehörige Höhenprofil der mit 2 ML Silber bedeckten $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche, die vor einer LEED- $I(V)$ -Messung aufgenommen wurden. An den maximalen Pixelwerten von symmetrieäquivalenten Reflexen, z.B. (1,1), (-1,1), (-1,-1) und (1,-1), erkennt man, daß die Probe in der σ_h -Ebenen etwas geneigt ist (Abb. 4.10, schematisch). Dieser Polarwinkel konnte

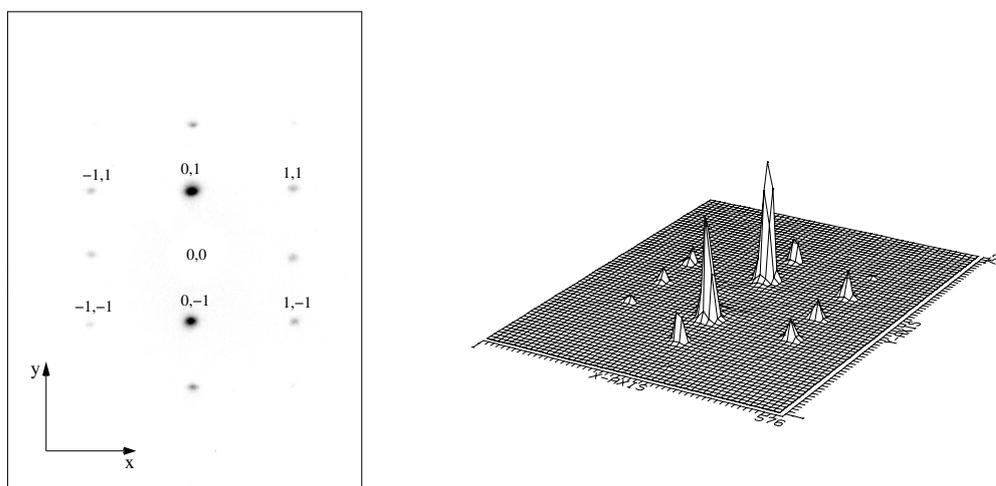


Abbildung 4.9: Ausrichtung der Probe.

links: Beugungsbild einer (1×1) -Ag-Phase bei $\theta_{Ag} = 2 \text{ ML}$; rechts: Ein Intensitätshöhenprofil dieser Phase. Die Probe ist um weniger als 0.5° in der horizontalen Spiegelebene, σ_h , geneigt.

wegen der festen Bauart der Probenhalterung leider nicht verändert werden; allerdings betrug er bezüglich der σ_h -Normalen weniger als 0.5° (Die Probe wurde in dieser Ebene mit weniger als 1 mm Abweichung auf 1 m Distanz zur

³Hier handelt es sich um ein 2D-Abbild im k -Raum und nicht um ein echtes Bild im realen Raum. Der Ortsraum ist über die Amplitude der Wellen, deren Richtung im Ortsraum der k -Vektor eindeutig festlegt, mit dem reziproken Raum verknüpft.

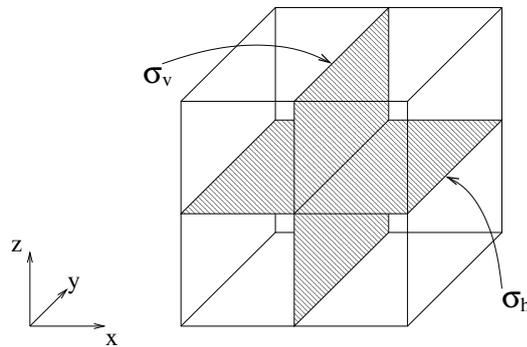


Abbildung 4.10: Zur Beschreibung der Beugungsbilder verwendete Symmetrieelemente.

Die Bezeichnung der Achsen entspricht der aus der Abb. 4.9.

Probe mit einem Laser ausgerichtet). Diese leichte Fehlorientierung erwies sich aber bei den im folgenden vorgestellten Messungen als unproblematisch. Die LEED- $I(V)$ -Messungen wurden dann so vorgenommen, daß LEED-Bilder laufend entsprechend einer linearen Erhöhung der Elektronenenergie um 3 eV abgespeichert wurden. Anschließend wurden alle $I(V)$ -Spektren auf den primären Elektronenstrom, I_0 , normiert und auf 1 eV Elektronenenergie ohne Informationsverlust interpoliert. Von jeweils 4 bzw. 2 äquivalenten LEED- $I(V)$ -Spektren, wie z.B. Spektren der (1,1)-, (-1,1)-, (-1,-1)-, (1,-1)- bzw. (1,0)- und (-1,0)-Reflexe, wird hier jeweils deren arithmetischer Mittelwert dargestellt und als (1, 1) bzw. (1, 0) notiert.

4.4 Durchführung der MEED-Messungen

Der schematische Aufbau des MEED-Experiments ist Abb. 4.11 dargestellt. Für die Aufnahme der MEED-Spektren wurde die Apparatur mit einem kommerziellen Elektronenstoßverdampfer (Omicron, EFM-3/4), einem Fluoreszenzschirm (Eigenbau) und einer Elektronenkanone (VSW EG 5) ausgestattet. Zur Gewährleistung einer hohen Mobilität der Ag-Atome auf der Probenoberfläche und einer Ausheilung des Ag-Films während der Metallabscheidung wurde die Re-Probe bei 700 K gehalten. Die durch den vorwärts gestreuten Elektronenstrahl auf dem Leuchtschirm verursachte Lichtemission (Beugungsreflex) (Abb. 4.12) wurde mit einer CCD-Kamera in kurzen Zeitabständen (2-3 sec) aufgenommen, digitalisiert und sofort ausgewertet. Die so erhaltenen Parameter des Reflexes, wie Intensität und/oder Halbwertsbreite, wurden auf einem Bildschirm als Punkte in einem $I(t)$ -Auftragung dargestellt. Zusätzlich wurde eine vorher bis $\theta_{Ag} \sim 7$ ML aufgenommene MEED-Kurve

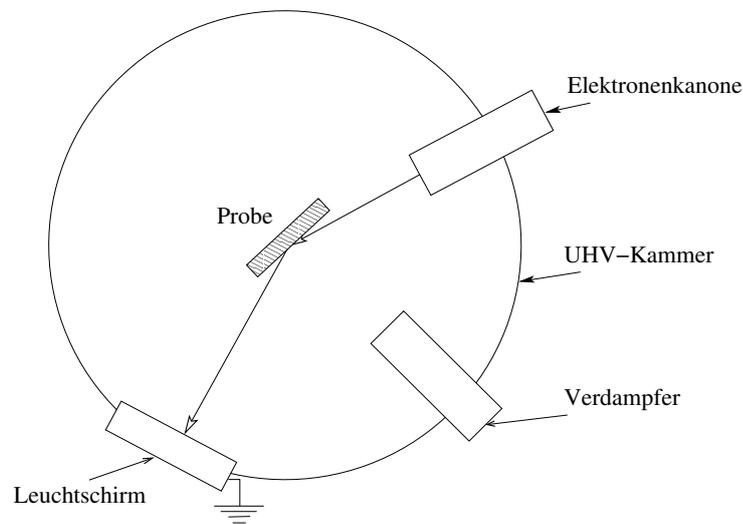


Abbildung 4.11: Die experimentelle MEED-Anordnung.
 Eine Skizze der Instrumentenanordnung bei einem MEED-Experiment.

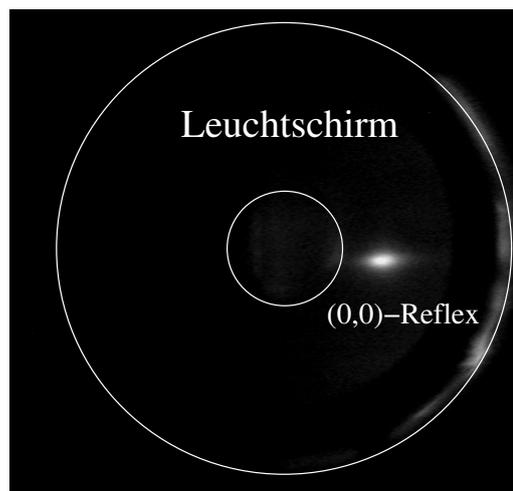


Abbildung 4.12: Das MEED-Bild.
 Ein Beugungsbild des $(0,0)$ -MEED-Reflexes. Im Bild ist nachträglich der Umriss des Fluoreszenzschirmes eingezeichnet.

eingblendet, so daß ein Abbruch der Ag-Abscheidung bei einer gewünschten Belegung der Oberfläche möglich war. In dieser Arbeit wurde die Intensität des spekularen $(0,0)$ -Beugungsreflexes vermessen. Abbildung 4.13 zeigt einen für das Ag/Re($10\bar{1}0$)-System typischen MEED-Intensitätsverlauf über der Aufdampfzeit.

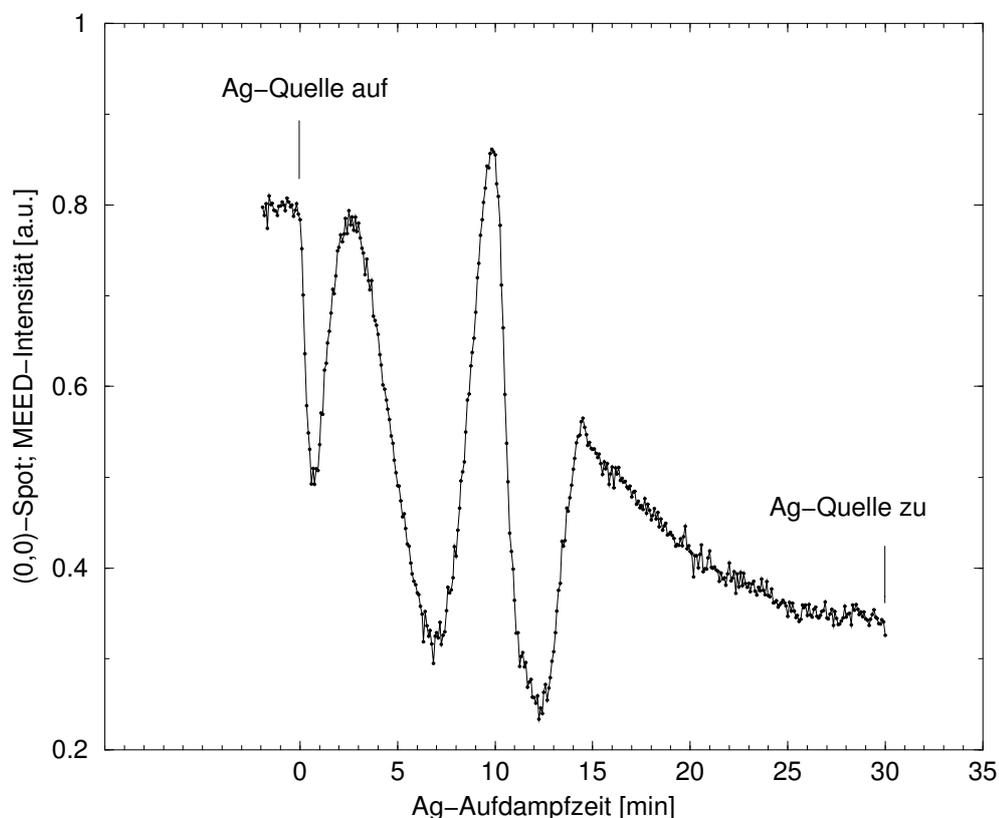


Abbildung 4.13: Der zeitliche Verlauf der MEED-Intensität. *MEED-Intensität des (0,0)-Beugungsreflexes, aufgetragen gegen die Ag-Bedampfungszeit; Beschriftungen markieren An- bzw. Ausschalten des Ag-Dampfstroms; die Kurve ist nicht geglättet.*

4.5 Massenspektrometer und Thermodesorptionmessungen

Der Hochvakuumrezipient war zur Restgasanalyse und zur Durchführung von TD-Messungen mit einem Massenspektrometer der Fa. Balzers (Prisma) ausgestattet. Dessen Quadrupolstabsystem war von der Hochvakuumseite zusätzlich hermetisch mit einer an einem Ende offenen (\varnothing 1mm) Stahlblende ausgekleidet und wurde differentiell gepumpt. Der Einsatz der Blende bei Gasesorptionsexperimenten verhinderte die Registrierung von Gasmolekülen aus der unmittelbaren Umgebung der Probe und sorgte für eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse; bei der Metalldesorption konnte auf die Blendenanordnung verzichtet werden, da der diffuse Metall-Untergrunddruck

annähernd bei Null lag. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden mit einer Heizrate von $\beta = 3 \text{ K/s}$ in einem Temperaturbereich von 120 bzw. 600 bis 1200 K aufgenommen. Der lineare Verlauf der Heizrampe wurde durch eine computergesteuerte PID-Regelung eines galvanisch getrennten Gleichstromgebers (TET-ELECTRONICS; Atlas) erreicht und ist in Abbildung 4.14 in einem für die Silber-TD-Messung relevanten Bereich dargestellt. Bei der Temperaturauftragung der Spektren wurden die Ordinatenwerte der Ausgleichsgeraden verwendet.

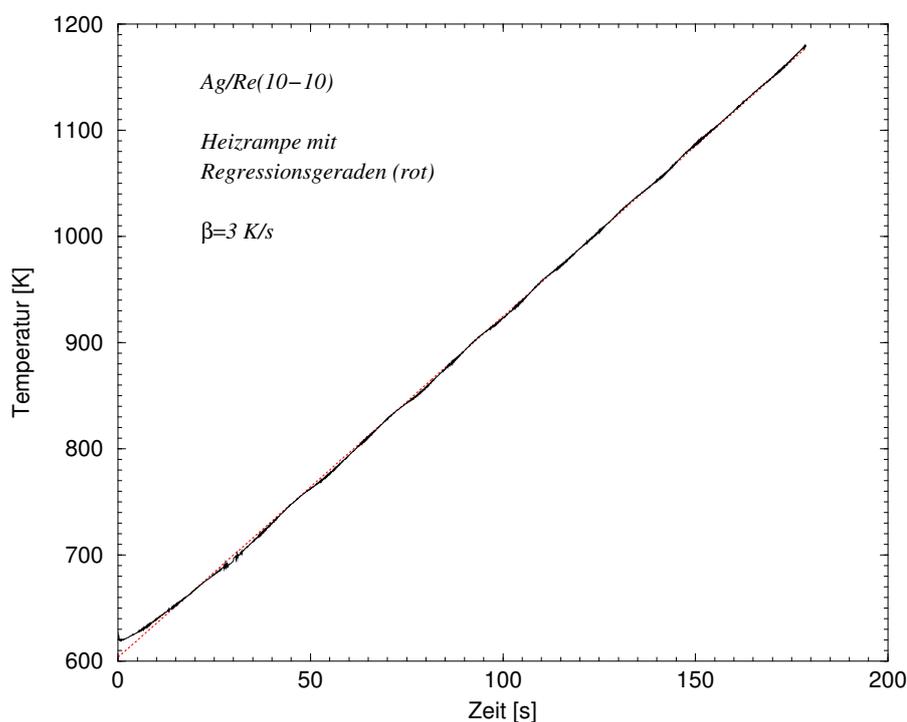


Abbildung 4.14: Darstellung der Heizrampe aus TDS-Experimenten. Heizrampe (schwarz) mit der Ausgleichsgeraden (rot, gestrichelt); $\frac{dT}{dt} = \beta = 3 \text{ K/s}$.

Das spektrometrische Meßsignal und die Temperatur der Probe wurden mittels eines Analog/Digital-Wandlers digitalisiert und mit einer Tcl/Tk-basierten Software⁴ ausgelesen und gespeichert. Die Zuordnung des Massenspektrometersignals zur Änderung der Proben­temperatur, die separat während der Messung aufgenommen wurde, basierte auf der gleichen Anzahl der Meßpunk-

⁴Tool Command Language/Toolkit – eine für Computer entwickelte Skriptsprache (www.tcl.tk).

te in beiden Kurven. Anschließend wurden die erhaltenen Desorptionsspektren ($r_{des}(T)$ -Kurven) mit 3 Punkten ohne Informationsverlust geglättet.

Kapitel 5

Resultate

5.1 Allgemeines zum Wachstum von Silber auf einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche; Bedeckungsgradkalibrierung

Eine der ersten Fragen bei der qualitativen Charakterisierung von Adsorbatsystemen ist die Höhe der Oberflächenbedeckung und deren Bezug auf die insgesamt auf der Oberfläche vorhandenen Adsorptionsplätze. Die Oberflächenbedeckung wird üblicherweise durch den dimensionslosen Bedeckungsgrad θ definiert, der die Zahl der tatsächlich adsorbierten Teilchen mit der insgesamt vorhandenen Zahl an Adsorptionsplätzen in Beziehung setzt. Dabei wird der Spezialfall

$$\frac{\text{Anzahl der adsorbierten Teilchen}}{\text{Anzahl der Adsorptionsplätze}} = 1$$

als Monolage bezeichnet, wobei Adsorptionsplätze einzelne Atome, Atomgruppen oder Oberflächeneinheitenzellen sein können. Die Schwierigkeit der Angabe der Monolagenbedeckung besteht in ihrer Mehrdeutigkeit, denn es ist durchaus möglich, daß ein geschlossener Adsorbatfilm eine von 1 abweichende Oberflächenbedeckung aufweist [Cam85]. Diese Schwierigkeit entsteht im wesentlichen durch die unterschiedlich großen Atomradien von Adteilchen und Substratoberflächenatomen, aber auch durch unterschiedlich große laterale Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbatfilms. In dieser Arbeit wird als *Monolage* diejenige Bedeckung definiert, die genau *einem Adatom pro Oberflächenelementarzelle* entspricht. Nachstehend werden Meßergebnisse von

verschiedenen Methoden vorgestellt, die zur eindeutigen Klärung der Monolagenbedeckung geführt haben. Die Darstellung geschieht nicht chronologisch, sondern nach der Priorität der Ergebnisse.

5.1.1 Informationen mittels LEED

Aus dem Verhältnis der Atomradien

$$\frac{r(Re)}{r(Ag)} \approx 0.95,$$

das nahe bei 1 liegt, und auch in Anlehnung an eine frühere Arbeit über das Gold/Re($10\bar{1}0$)-System [PC09] ($r(Re)/r(Au) \approx 0.95$, Ag und Au haben praktisch identische Atomradien) ist zu erwarten, daß Silber pseudomorph auf der Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche aufwächst. Nach einer Reihe von Bedampfungsexperimenten, bei denen die Ag-Bedeckung sukzessive erhöht wurde, bestätigte sich das pseudomorphe Wachstum der Ag-Filme durch Auftreten einer (1×1)-Überstruktur im LEED-Beugungsbild. Abbildung 5.1 zeigt LEED-Bilder der reinen und der mit Silber bedeckten Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche, bei der die pseudomorphe (1×1)-Ag-Phase am Ende einer Bedampfungsreihe beobachtet werden konnte. Das Beugungsbild dieser (1×1)-Phase ist scharf und ohne Verstreifun-

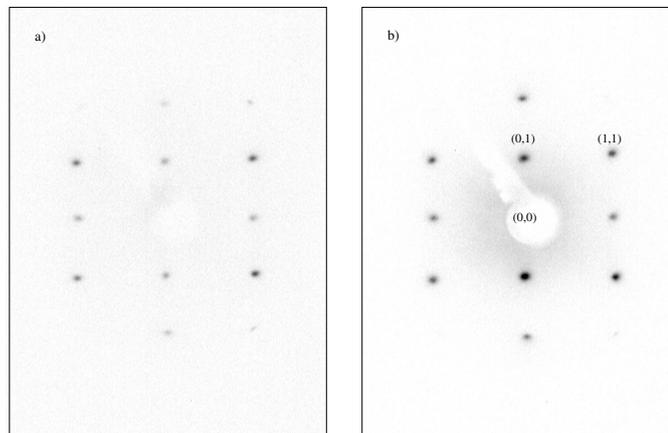


Abbildung 5.1: Beugungsbilder einer sauberen und mit 2ML Silber belegten Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche.

LEED-Bilder einer a) sauberen Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche (77.3 eV, 550 K) und b) einer (1×1)-2Ag-Phase (75.5 eV, 360 K).

gen in $[0001]$ - und/oder $[1\bar{2}10]$ -Richtungen, d.h. der Durchmesser der Inseln mit (1×1)-Struktur ist genauso groß wie oder größer als die Transferbreite

(Kohärenzbreite) des Elektronenstrahls der verwendeten LEED-Optik, die zu etwa 100 \AA abgeschätzt wurde. Das Profil der Beugungsreflexe (Intensität, Reflexgröße und -form) änderte sich auch nicht, wenn die Probe makroskopisch azimuthal gegenüber dem Elektronenstrahl verschoben wurde. Aus diesen Erkenntnissen kann man schließen, daß die Streuzentren (Ag-Atome) mit der gleichen Periodizität wie die Rheniumatome an der Oberfläche angeordnet sind und die Fernordnung der (1×1) -Phase über weite Areale der Probe existiert. Es ist aber nicht ohne weiteres möglich, direkt aus dem Beugungsbild eine Aussage darüber zu machen, wie die einzelnen Atome tatsächlich im realen Raum angeordnet sind und wie hoch z.B. die Konzentration der Ag-Atome innerhalb einer elementaren Einheit tatsächlich ist. Aufschluß darüber wurde mit Hilfe einer dynamischen LEED- $I(V)$ -Analyse der (1×1) -Ag-Phase mittels TensErLEED-Programms durch Vorgabe einer geometrisch plausiblen Struktur gewonnen. Die Optimierungsroutine der in Abbildung 5.2b dargestellten Struktur mit der bestmöglichen Anpassung von theoretischen und experimentell gewonnenen LEED- $I(V)$ -Kurven lieferte den niedrigsten Pendry R -Faktor von $R_p = 0.23$ (für mehr Details siehe Abschnitt 6.4). Der R -Faktor ist ein Maß für die Güte der Übereinstimmung von kalkulierten mit experimentellen LEED- $I(V)$ -Kurven; kleine R -Faktoren bedeuten gute, hohe R -Werte dagegen schlechte Übereinstimmung mit der Strukturrealität. Wie

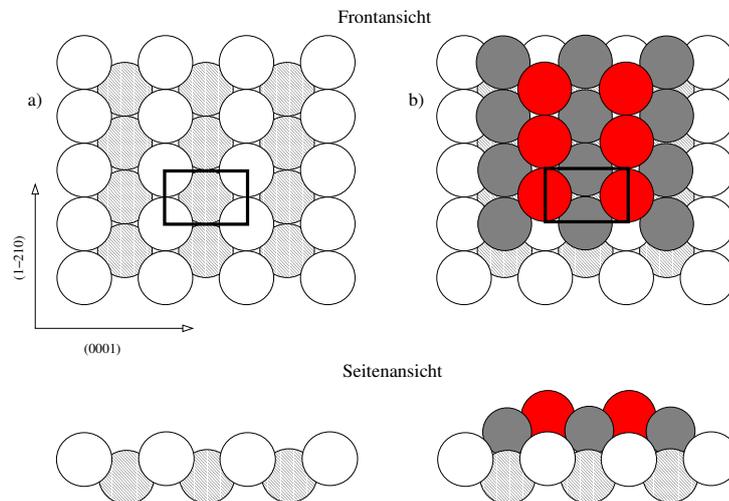


Abbildung 5.2: Ein Ortsraummodell der Ag-Bilage.

a) Reine $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit der eingezeichneten Oberflächenelementarzelle (Rechteck); schraffierte bzw. offene Kreise stellen die 1. bzw. 2. Re-Atomlage dar; b) Struktur der (1×1) -Ag-Phase mit dem niedrigsten R_p -Faktor; graue bzw. rote Kreise stellen die 1. bzw. 2. Ag-Atomlage dar. Die Oberflächenelementarzelle enthält 2 Ag-Atome.

man in der Abbildung 5.2 erkennen kann, besetzen die Ag-Atome zuerst *lange* und dann *kurze* Brückenplätze (entsprechend graue und rote Kreise) und bilden eine Schicht, die nach der zuvor eingeführten Definition der Monolage eigentlich als **Bilage** zu bezeichnen ist. Denn die Oberflächenelementarzelle, in beiden Teilabbildungen durch ein Rechteck gekennzeichnet, enthält jetzt rechnerisch *zwei* Silberatome. Eine andere naheliegende Struktur der (1×1) -Phase, bei der die Silberatome nur die *langen* Brückenplätze, d.h. alle Gräben der Re-Oberfläche entlang der $(1\bar{2}10)$ -Richtung besetzen (graue Kreise in Abb. 5.2b), wurde wegen eines hohen R_p -Faktors nicht weiter berücksichtigt. Im folgenden wird unter (1×1) -Überstruktur eine Silber-Bilagenbedeckung verstanden und als (1×1) -2Ag-Phase notiert.

5.1.2 Informationen mittels MEED

Die Amplitude des MEED-Signals ist gegenüber der Änderung der Oberflächenstruktur, wie bei Rekonstruktionen oder Defekten, aber auch gegenüber geometrischen Veränderungen der Oberfläche als Folge einer Adsorption sehr empfindlich. Im einfachsten Fall¹ geht man davon aus, daß die adsorptionsbedingte Änderung der MEED-Intensität die Rauigkeit der Oberfläche und das Maximum in der MEED-Kurve die vergleichsweise sehr glatte Monolagenbedeckung widerspiegeln. Das Ag/Re($10\bar{1}0$)-System zeigt jedoch im Sub-Bilagenbereich ein komplizierteres Verhalten: die bei 700 K aufgenommene MEED-Kurve durchläuft mehrere Minima und Maxima, bevor sie erst nach dem dritten Maximum monoton abfällt und keine Oszillation mehr zeigt (vgl. Abb. 4.13). Dabei ist die (1×1) -2Ag-Phase erst am letzten Maximum der MEED-Kurve ausgebildet, wie mittels LEED nachgewiesen werden konnte. Aus diesem Grund wurde dem Punkt *c* in Abb. 5.3 eine Oberflächenbedeckung von $\theta_{Ag} = 2$ Monolagen (ML) zugeordnet und die Abszissenskalierung entsprechend dieser Bedeckungseichung angepaßt. Die Division jedes Abszissenwertes auf der Zeitskala der MEED-Kurve durch die halbe Bedampfungszeit am Punkt *c* entspricht dann der Bedampfung mit einer Bilage ($\theta = 2$). Dies ist im vorliegenden Fall sicher gewährleistet, denn sowohl das Verhältnis der Peaklagen c/b bzw. b/a als auch die Emission des Verdampfers blieben während jeder Messung konstant. Der Silberbedeckungsgrad aus anderen Experimenten (θ_{Ag}^{ML}) wurde durch Bildung eines Quotienten zwischen der Bedeckung eines naheliegenden Extremums auf der MEED-Kurve in Monolagen (θ_{Ext}^{ML}), multipliziert mit der dazugehörigen Bedampfungszeit (t_{Ext}), und der

¹Hier kann das Konzept einer Totalreflektion an der Oberfläche mit dem Effekt der Brechung von Elektronen an atomaren Stufen ergänzt werden.

Bedampfungszeit der gesuchten Bedeckung (t_{Ag}) berechnet:

$$\theta_{Ag}^{ML} = \frac{\theta_{Ext}^{ML} [ML] \cdot t_{Ext} [s]}{t_{Ag} [s]}.$$

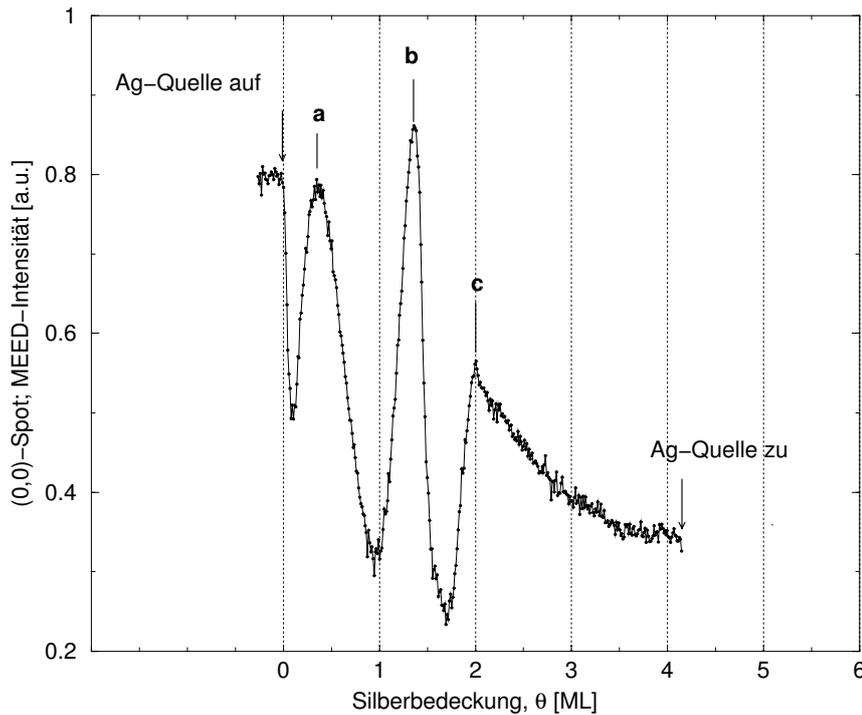


Abbildung 5.3: Der bedeckungsgradbezogene Verlauf der MEED-Intensität. *MEED-Intensität aufgetragen gegen die Silber-Bedeckung in Monolagen (θ_{Ag}).*

5.1.3 Informationen mittels TDS, Eichspektrum

In Abbildung 5.4a ist ein mit einer Heizrate von $\beta = 3 K/s$ aufgenommenes Silber-Thermodesorptionsspektrum der Bilagenbedeckung (kalibriert nach MEED) dargestellt. Aus der Tatsache, daß der β -Desorptionszustand der Bilage mit steigender Anfangsbedeckung noch weiter anwächst (siehe Unterabschnitt 5.7.1) und die Form der Anstiegsflanke der TD-Kurve auf eine bereits einsetzende Multilagensorption, charakterisiert durch den α -Zustand, zurückschließen läßt, wurde ein 3D-Wachstum des Films bei nicht geschlossener Bilage angenommen und für die *erste gesättigte* Bilage ($\theta = 2 ML$) ein

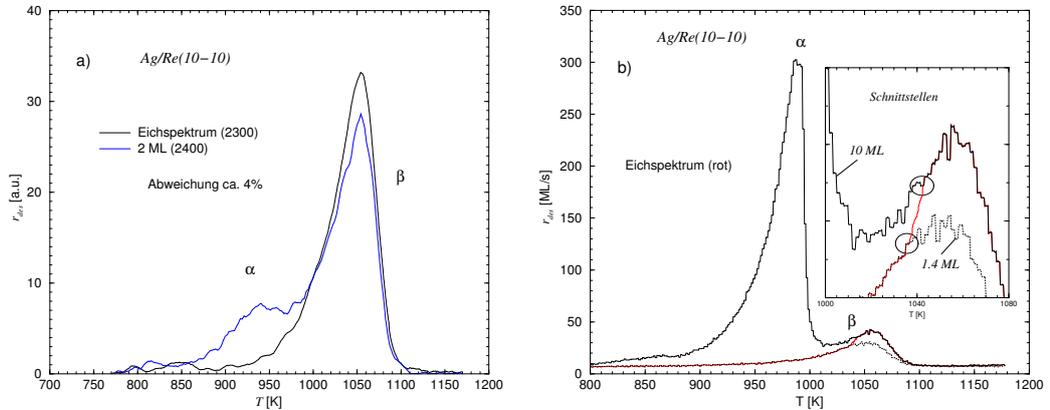


Abbildung 5.4: Die Konstruktion des TD-Eichspektrums.

a) TD-Spektrum für $\theta = 2$ ML nach MEED (blau) und Eichspektrum (schwarz); Die Zahlen geben den Flächeninhalt der Kurven wieder; b) Konstruktion des Eichspektrums ($\theta_{Ag} = 2$ ML) aus zwei TD-Spektren für $\theta_{Ag} = 1.4$ (gepunktet) und 10 ML (durchgezogen); die eingefügte Teilgraphik zeigt die Verbindungsstellen (Kreise) zwischen beiden Spektren.

Eichspektrum konstruiert. Dazu wurde das TD-Spektrum des maximal ausgebildeten β -Zustandes mit der Anstiegsflanke eines β -Bilagenspektrums, das noch keine Multilagensdesorption aufweist, zusammengeschnitten (Abb. 5.4b). Unter der sicherlich vernünftigen Voraussetzung, daß der Haftkoeffizient für Ag-Atome hoch und bedeckungsunabhängig ($S = 1$) ist, liefert die numerische Integration des Eichspektrums ($\int r_{des} dT$) die angebotene Menge an Silber als Flächeninhalt, der zusätzlich zur MEED-Messung für die Kalibrierung der Oberflächenbedeckung herangezogen wurde. Die Werte für θ , die aus beiden Verfahren ermittelt wurden, stimmen dabei gut überein.

5.1.4 Bilage als Eichpunkt für die Oberflächenbedeckung

Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 bereits betont, wird in dieser Arbeit die Oberflächenbedeckung als Anzahl der Ag-Atome pro Oberflächenelementarzelle definiert. Die LEED- $I(V)$ -Analyse der pseudomorphen (1×1) -Ag-Überstruktur (s. Kap. 6.4.2.1 und Abb. 6.15) ergibt eindeutig, daß der Silberfilm aus einer Bilage besteht und somit 2 Ag-Atome pro Elementarzelle bzw. $2 \times 8.67 \cdot 10^{18}$ Ag-Atome pro m^2 enthält. Dieser Oberflächenkonzentration wurde also ein Wert von 2 ML zugewiesen. Der Flächeninhalt des TD-Signals für diese Bilage (Eichspektrum) und der Verlauf der MEED-Intensität wurden unabhängig

voneinander zur Kalibrierung der Oberflächenbedeckung für alle anderen Ag-Bedeckungen verwendet.

Bei der Definition der Bedeckung, die ja einen wichtigen Kontrollparameter des Adsorbatsystems repräsentiert, wird im Idealfall davon ausgegangen, daß der Adsorbatfilm streng zweidimensional aufwächst und die Oberfläche des Substrats lagenweise bedeckt. Das bedeutet, daß der *nominale* und der *lokale* Bedeckungsgrad, θ_{nom} und θ_{loc} , identisch sind. Eine höhere Bindungsenergie der Adteilchen zueinander als zur Substratoberfläche und die Minimalisierung der Freien Enthalpie pro Flächeneinheit in einer wachsenden Adsorbatschicht können jedoch zu dreidimensionalem Wachstum des Adsorbatsfilms und zur Ausbildung von Clustern führen [Bau58]. In diesem Fall wird θ_{loc} kleiner als θ_{nom} (Abb. 5.5, blauer Rahmen). Dieser Effekt des Energiegewinns wurde auch

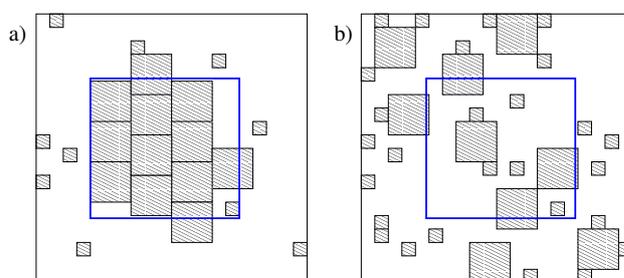


Abbildung 5.5: Der lokale und nominale Bedeckungsgrad.

Eine mit Adsorbat (schraffierte Fläche) bedeckte Oberfläche mit a) $\theta_{nom} \approx \theta_{loc}$ und b) $\theta_{loc} < \theta_{nom}$. In b) wächst der Film dreidimensional; in beiden Fällen ist $\theta_{nom} \approx 0.5 ML$.

beim untersuchten Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0)-System im Subbilagenbereich beobachtet, was bei der Interpretation von TD- und MEED-Spektren berücksichtigt werden muß. Man sollte dabei beachten, daß die Fläche unter einer TD-Kurve immer dem nominalen (integralen) Bedeckungsgrad entspricht, wogegen die MEED-Messung sehr empfindlich auf Änderung des *lokalen* Bedeckungsgrades reagiert.

5.2 MEED als Monitor des Filmwachstums

Wie bereits oben erwähnt wurde, eignet sich die MEED-Methode mit streifender Inzidenz aufgrund ihrer hohen Oberflächensensitivität sehr gut zur Kontrolle des Wachstums der Adsorbatfilme an Oberflächen während der Bedampfung. In dieser Arbeit wurden alle MEED-Messungen bei 5 keV

Elektronenenergie, einem Elektroneneinfallswinkel von $\sim 88^\circ$ zur Oberflächennormalen und mit einer zu den Gräben der Oberfläche senkrechten Einfallrichtung der Elektronen, d.h. entlang der kristallographischen $[0001]$ -Richtung (Abb. 5.6) durchgeführt. Vor jeder Messung wurden der Verdampfer

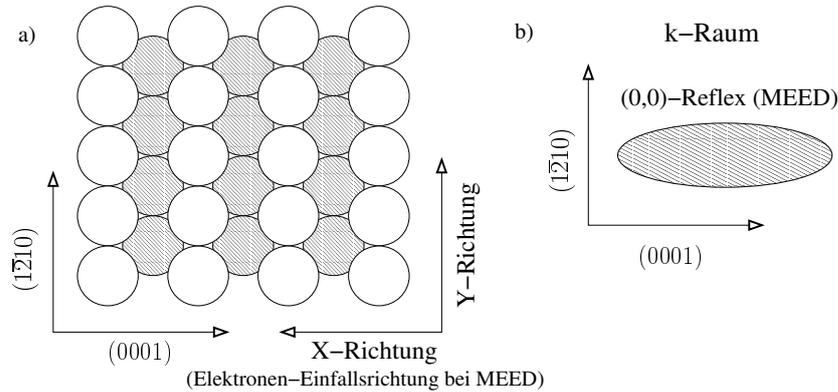


Abbildung 5.6: Einfallrichtung der Elektronen bei MEED bezüglich der Oberflächenstruktur.

a: Darstellung der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche im Ortsraum mit entsprechender Bezeichnung der kristallographischen Richtungen; $[0001]$ -Richtung (X -Richtung, senkrecht zu Gräben der Oberfläche) ist die Elektroneneinfallrichtung bei MEED. **b:** Ein schematisches Abbild des entlang der $[0001]$ -Richtung ausgedehnten MEED-Reflexes im k -Raum.

und die Elektronenquelle etwa 20 min auf der Arbeitstemperatur gehalten, um anfängliche Schwankungen in der Verdampfungsrate und im Emissionsverhalten der Elektronenkanone zu vermeiden. Es wurde auch darauf geachtet, daß der Druck in der UHV-Kammer bei eingeschalteter Probenheizung nicht über 2×10^{-9} mbar anstieg. Alle MEED-Spektren wurden mit einer kurzen Vorlaufzeit von 2 Minuten aufgenommen, bevor das Silber auf der Probe abgeschieden wurde. Diese Messungen repräsentieren also die Elektronenreflexion von der *sauberen*, d.h. weitestgehend CO -freien Oberfläche. Die Umrechnung der Bedampfungszeit in die Oberflächenbedeckung und Kalibrierung der Bedeckungsgradachse basiert auf einer LEED- $I(V)$ -Analyse und wurde bereits im Abschnitt 5.1.2 beschrieben.

5.2.1 Bedeckungsgradabhängigkeit der MEED-Intensität bei konstanter Temperatur

Die Amplitude, mit der das MEED-Signal oszilliert, hängt von der Mobilität der Adatome und dementsprechend von der Oberflächentemperatur ab. Eine

temperaturabhängige Bedampfungsreihe zeigte, daß die Adsorptionstemperatur von 550 K nicht ausreichte, um eine genügende Mobilität der Adatome zu gewährleisten; die MEED-Intensitäts- θ -Kurve bei 550 K in Abb. 5.7 zeigt dementsprechend kaum Oszillationen, im Gegensatz zu allen anderen Kurven, die bei $T = 650$ K und noch höheren Temperaturen gemessen wurden und eine ausgeprägte charakteristische Variation der MEED-Intensität mit dem Bedeckungsgrad aufweisen. Im folgenden werden die entsprechenden Intensitätsverläufe bei den einzelnen Temperaturen kurz beschrieben und diskutiert. Ausgehend von der zuvor beschriebenen 550 K-Messung bewirkt

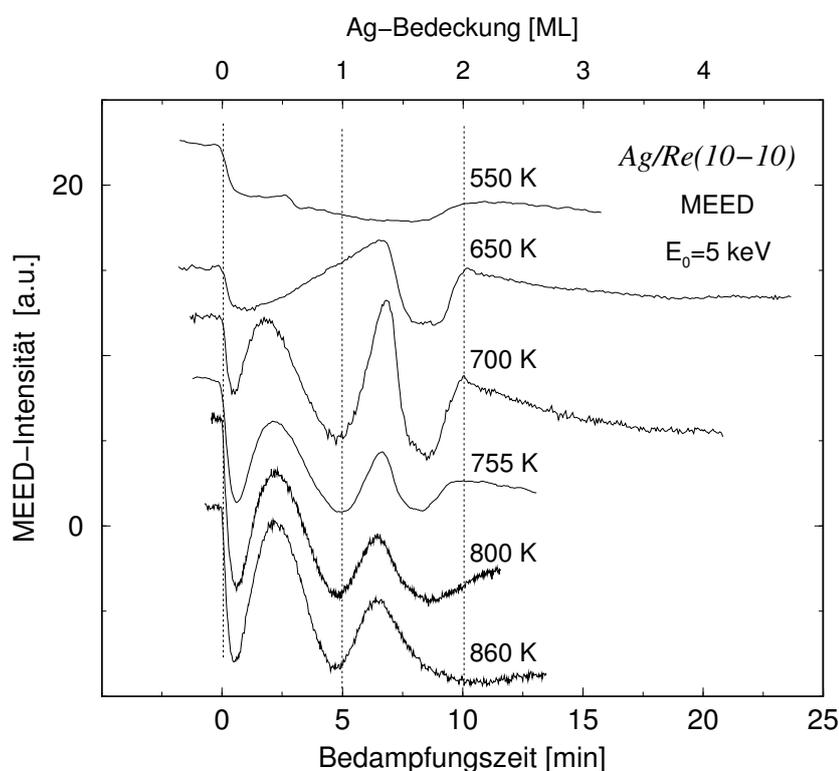


Abbildung 5.7: Der temperaturabhängige Verlauf der MEED-Intensität. *MEED-Intensitätsänderung als Funktion der Bedampfungszeit/Ag-Bedeckung bei verschiedenen Oberflächentemperaturen und 5 keV Elektronenenergie. Der Anfangsbereich (links vor der Markierung 0 ML) zeigt die Beugungsintensität von der sauberen Oberfläche; das Abschalten der Ag-Quelle bedeutet jeweils das Ende einer Messung.*

eine Erhöhung der Adsorptionstemperatur um 100 Grad auf 650 K bereits eine wesentlich bessere Abgrenzung des Bereichs um 2 ML, die durch ein vorhergehendes Minimum und einen folgenden Abfall der MEED-Kurve aus-

gezeichnet ist. Im Subbilagenbereich entwickelt sich ein Maximum, das ab ca. 0.25 ML fast linear mit der Bedampfungszeit bis 1.34 ML anwächst und, sobald die Oberflächenbedeckung um weitere 0.18 ML erhöht wird, abrupt auf ein Minimum bei 1.55 ML abfällt. Ab $\theta_{Ag} = 2$ ML nimmt die MEED-Intensität monoton ab, und es ist keine weitere Oszillation festzustellen. Der exponentielle Abfall der Intensität ist ein Hinweis auf ein 3D-Inselwachstum [JGW94]. Interessanterweise ist die relative Intensität des Peaks für 2 ML genauso groß wie die Beugungsintensität von der sauberen Oberfläche²; die Intensität des Subbilagen-Peaks bei 1.34 ML ist sogar um ca. 40% höher.

Bei einer weiteren Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 700 K entwickeln sich zusätzlich zu dem Peak bei 1.34 ML drei weitere deutliche Extremwerte – zwei Minima bei 0.09 und 1 ML und ein Maximum bei 0.36 ML. Den beiden Kurven bei 650 und 700 K ist die zunehmende Rauigkeit des Ag-Films und fehlende Oszillation der MEED-Intensität nach Abschluß der Bilage gemeinsam. Das Verhältnis von relativen Peakintensitäten ist aber deutlich unterschiedlich: zwar ist die Intensität des Peaks bei 1.34 ML immer noch um ca. 10% höher als die der sauberen Oberfläche, jedoch besitzt die Intensität der Bilage nur noch etwa 60% der Intensität der unbelegten Probe. Die hohe Intensität des Peaks bei 1.34 ML wurde allerdings nicht in jedem Bedampfungsexperiment beobachtet (wie weiter unten gezeigt wird), das Verhältnis von allen drei Intensitätsmaxima und -minima zueinander blieb aber immer konstant.

Eine Erhöhung der Probertemperatur in drei Schritten auf 860 K läßt die Intensität des ersten Maximums immer stärker gegen die maximale Intensität des zweiten Peaks anwachsen, und gleichzeitig wird die Homogenität der Bilage mit steigender Adsorptionstemperatur zunehmend schlechter. Bei 860 K steht das Adsorbatsystem bereits durch gleichzeitig stattfindende Adsorptions- und Desorptionsprozesse in einem dynamischen Gleichgewicht mit den aus der Gasphase auf der Oberfläche ankommenden Ag-Atomen. Aus den TDS-Daten erkennt man, daß Desorption von Silber bereits ab etwa 800 K nachgewiesen werden kann.

Zur Herstellung von Silberfilmen wurde die Adsorptionstemperatur $T_{ads} = 700$ K aus mehreren Gründen ausgewählt:

- die Temperatur von 700 K ist hoch genug, um eine hohe Mobilität der Adatome zu gewährleisten, mit der Konsequenz, daß sich Fernordnungen einstellen können, solange deren kritische Temperaturen nicht unterhalb von 700 K liegen;

²Als Bezugspunkt wurde die Beugungsintensität des tiefsten Minimums gewählt.

- die Extrempunkte der MEED-Kurve sind besser als bei allen anderen erprobten Adsorptionstemperaturen aufgelöst;
- bei 700 K desorbiert von Rheniumflächenanteilen aus dem Restgas dissoziativ adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid; dabei wird, anders als bei 755 K, noch kein Kohlenstoff an der Oberfläche akkumuliert. In diesem Temperaturbereich kann auch die Desorption von Silber noch ausgeschlossen werden;
- aufgrund der thermischen Bewegung von Oberflächenatomen ist der Anteil inkohärent gebeugter Elektronen bei niedriger Temperatur besonders klein. Niedrige Temperaturen wirken sich auch positiv auf die gesamte Messung und den Basisdruck der UHV-Kammer aus. Denn die kleineren Heizströme der Probe erzeugen ein geringeres Magnetfeld, und die Elektronen werden dadurch weniger stark abgelenkt und besser auf dem Leuchtschirm fokussiert. Die Stärke des Proben-Heizstroms wirkt sich also indirekt auf die abgebildete Schärfe des gebeugten Elektronenstrahls aus, und je schärfer der Beugungsreflex ist, desto ausgeprägter ist die Oszillation der MEED-Kurve (Ref. [LIN91]). Auch die Elektronenkanone kann dadurch mit einem kleineren Kathoden-Strom betrieben werden, was dem Basisdruck der Kammer zugute kommt.

In Abbildung 5.8 ist die MEED-Intensität zusammen mit der Halbwertsbreite des (0,0)-Reflexes abgebildet. Die Halbwertsbreite des in [0001]-Richtung *elliptisch* ausgedehnten Reflexes wurde aus aufgenommenen MEED-Bildern durch das Anpassen einer Gaußfunktion an die 2-dimensionale Verteilung der Helligkeitswerte des abgebildeten Reflexes mittels eines *IRAF*-Programms (vgl. Abb. 4.8) bestimmt. Genauso wie die Intensität zeigt auch die Halbwertsbreite (FWHM) eine ausgeprägte Oszillation und zwar in der Art, daß das *Minimum* der Halbwertsbreite in [0001]-Richtung (*X*-Richtung) auf das *Maximum* der MEED-Intensität fällt und umgekehrt. Die Halbwertsbreite des Reflexes in $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung (*Y*-Richtung) verhält sich spiegelbildlich und folgt, mit einer gedämpften Oszillation, dem Verlauf der Intensität. Die *X*- bzw. *Y*-Richtung entspricht dabei der kristallographischen Richtung senkrecht bzw. parallel zu den Gräben der Oberfläche (vgl. Abb. 5.6). Die *X*-Richtung ist auch die Einfallsrichtung der Elektronen bei den MEED-Messungen. Vergleicht man den Verlauf der Intensität und der Halbwertsbreite für beide Richtungen quantitativ, so kann man eine Aussage über die zweidimensionale Ausdehnung³ der wachsenden Ag-Inseln und deren Rauigkeit machen. Denn je kleiner

³Um auch die Höhe der Inseln zu erfassen, wären Messungen der Reflex-Intensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie nötig (LEED-I,V-Messung).

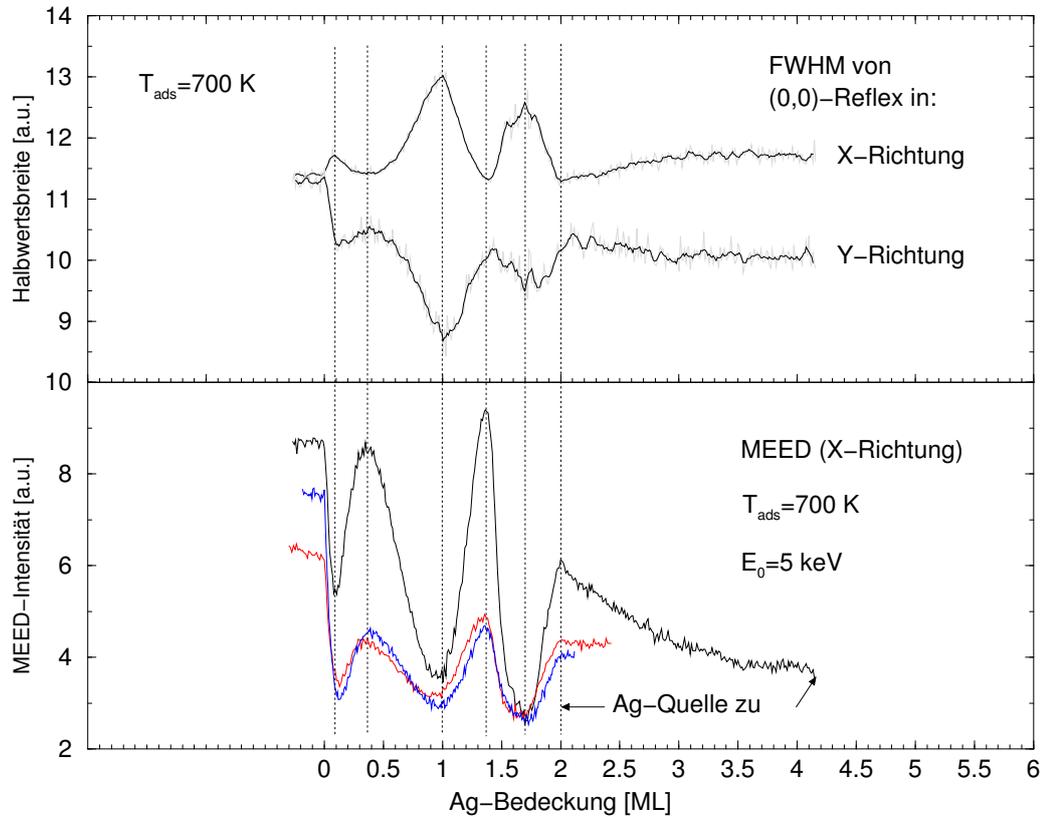


Abbildung 5.8: Die Korrelation der MEED-Intensität und der Halbwertsbreite des MEED-Beugungsreflexes.

Obere Teilabbildung: die Halbwertsbreite (FWHM) des gebeugten (0,0)-Reflexes in der kristallographischen [0001]- und $[1\bar{2}10]$ -Richtung der Oberfläche, X- und Y-Richtung entsprechend. X-Richtung ist die Einfallsrichtung der Elektronen. Untere Teilabbildung: Änderung der MEED-Intensität bei $T_{\text{ads}} = 700$ K und 5 keV Elektronenenergie. Die relativen Intensitätsunterschiede bei verschiedenen Messungen unter konstanten Experimentbedingungen sind durch die farbigen Kurven dargestellt. Das Abschalten der Ag-Quelle ist durch die Pfeile gekennzeichnet.

die Halbwertsbreite des Reflexes ist, desto größer ist die Adsorbatinsel (Ref. [GH82] und [Hen78]). Andererseits ist die Intensität umgekehrt proportional zur Rauigkeit der Oberfläche. Entlang der [0001]-Richtung, also der Richtung senkrecht zu den Gräben der Oberfläche, nimmt offenbar die Rauigkeit der Oberfläche mit abnehmender Inselgröße zu oder, anders ausgedrückt, je glatter die Oberfläche ist, desto größer sind im Mittel die Ag-Inseln. Für das Wachstum des Ag-Films parallel zu den Gräben, also in $[1\bar{2}10]$ -Richtung, gilt

der umgekehrte Fall: Die Größe der Silberinseln korreliert mit der Rauigkeit in $[1\bar{2}10]$ -Richtung. Bei Abschluß der Bilage liegt der Wert der Halbwertsbreite in $[0001]$ -Richtung, anders als in der $[1\bar{2}10]$ -Richtung, bei dem Wert der sauberen Oberfläche. Das eröffnet eine weitere Möglichkeit zum Festlegen der Bilagenbedeckung und spricht für eine homogene Bedeckung der Oberfläche (zumindest innerhalb der Größe des Wirkungsquerschnitts der Elektronen mit der Probe von ca. $250 \mu\text{m}^4$). Die Aussage des FWHM-Wertes ist natürlich wie bei LEED durch die Transferbreite ($\approx 100 \text{ \AA}$) der Elektronenkanone (Winkelstreuung vom Elektronenstrahl) und die Genauigkeit der FWHM-Messung limitiert.

In der Abbildung 5.8 sind zwei weitere typische MEED-Messungen bei $T_{ads} = 700 \text{ K}$ dargestellt. Sie dienen dem oben erwähnten Vergleich der relativen Intensitäten – hier ist die Intensität des Peaks bei 1.36 ML deutlich niedriger als bei der sauberen Oberfläche. Man erkennt auch, daß sich die Rauigkeit der Oberfläche nach dem Abschalten der Ag-Quelle bei gleichbleibender Oberflächentemperatur nicht mehr mit der Zeit ändert (rote Kurve). Das wurde bei allen Ag-Bedeckungen beobachtet.

Bei der Interpretation von MEED-Ergebnissen geht man von einer kinematischen Beschreibung des Beugungsprozesses aus, d.h. die Elektronen dringen nicht ins Metallvolumen ein und werden nur einfach und elastisch an den Oberflächenatomen gebeugt. Da Elektronen mit MEED-Energie stark mit Materie wechselwirken, können Mehrfachbeugungsprozesse an der periodischen Struktur wenige Atomlagen unter der Probenoberfläche natürlich nicht völlig ausgeschlossen werden. Um zu überprüfen, inwieweit derartige dynamische Effekte zur MEED-Intensität beitragen und ob die 2-dimensionale Beugungsbedingung beim Filmwachstum tatsächlich erfüllt wird, wurde die Elektronenenergie bei gleichbleibendem Einfallswinkel von 5 auf 3 keV verändert (Abb. 5.9). Die MEED-Kurve zeigt einen qualitativ gleichen Verlauf zu den Messungen bei $E_0 = 5 \text{ keV}$, so daß eine zufällige Erfüllung der Bragg-Bedingung in der 3. Dimension (Z-Richtung, Metallvolumen) ausgeschlossen werden kann.

5.2.2 Temperaturabhängigkeit der MEED-Intensität bei konstanter Ag-Bedeckung

Die Temperaturabhängigkeit der MEED-Intensität wurde im Temperaturbereich von 300 K bis ca. 740 K während des Heizens und Kühlens der

⁴Der Wert wurde aus der Bedienungsanleitung der Elektronenkanone entnommen

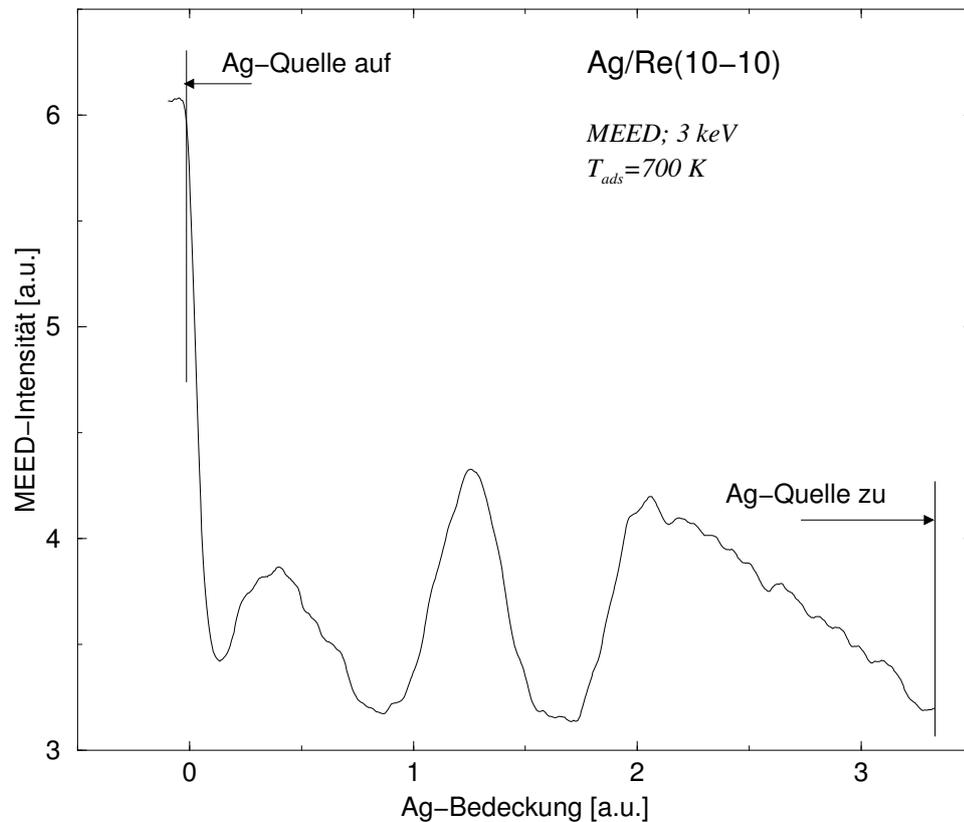


Abbildung 5.9: Der energieabhängige Verlauf der MEED-Intensität. *MEED-Intensitätsänderung bei $T_{ads} = 700\text{ K}$ und 3 keV Elektronenenergie. Der Verlauf der Kurve stimmt mit den Messungen bei $E = 5\text{ keV}$ überein und bestätigt die Oberflächensensitivität der MEED-Methode.*

mit Silber belegten Probe erfasst. In beiden Fällen betrug die Heiz- bzw. Kühlrate ca. 0.6 K/s ; dabei wurde beim Kühlen der Probe gegengeheizt, um die anfänglich hohe Abkühlrate zu verringern. Für die korrekte photometrische Auswertung wurden alle Beugungsbilder in dem Moment registriert, als kein Heizstrom durch die Probe floß, da lokale magnetische und elektrische Felder die Elektronen stark ablenken und die Messung verfälschen können. In Abbildung 5.10 sind die Messungen für $\theta_{Ag} = 1\text{ ML}$ dargestellt. Beim Heizen der Probe steigt die MEED-Intensität beginnend bei 350 bis ca. 450 K kontinuierlich an, durchläuft ein Maximum bei ca. 500 K und fällt deutlich ab, sobald die Proben­temperatur von 620 K erreicht wurde (rote Kurve). Dieser Befund läßt sich unter der Annahme, daß die MEED-Intensität im wesentlichen die Glattheit der Oberfläche widerspiegelt und das Heizen, d.h. die Oberflächentemperatur thermisch aktivierte Oberflächen-Diffusionsprozesse

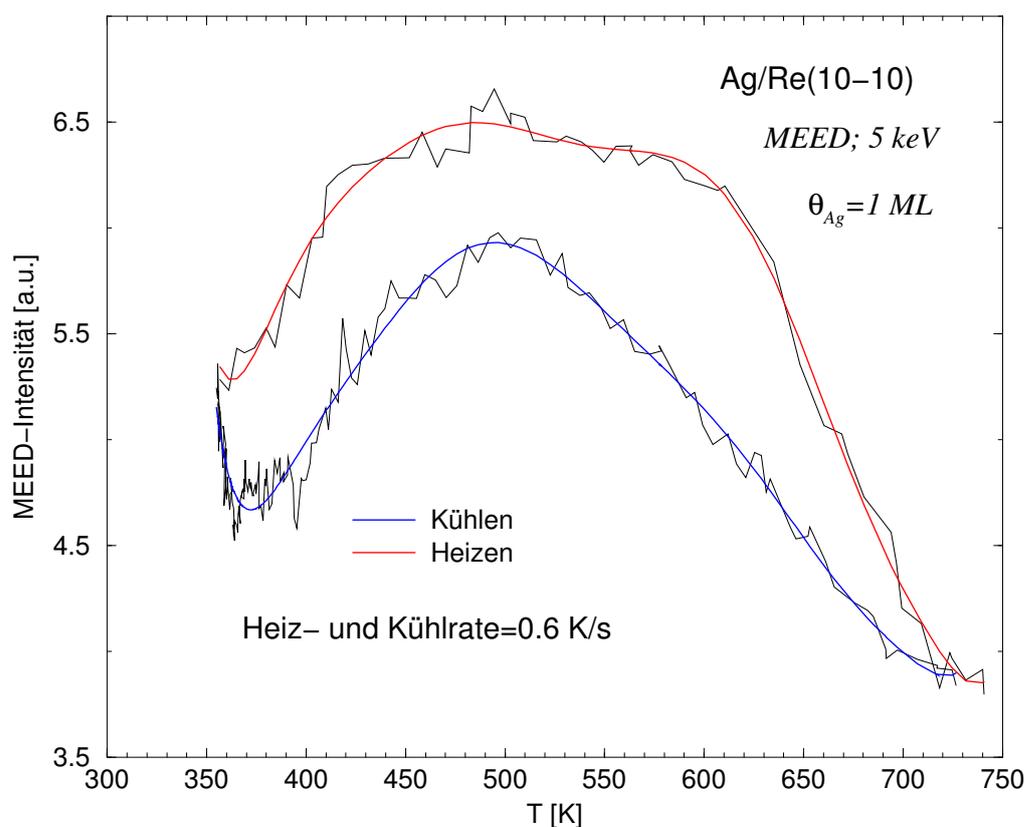


Abbildung 5.10: Temperaturinduzierte MEED-Intensitätsänderung bei einer konstanten Oberflächenbedeckung.

Änderung der MEED-Intensität als Funktion der Oberflächentemperatur bei $\theta_{Ag} = 1 \text{ ML}$. Die Aufnahme der Kurven erfolgte im stromlosen Zustand der Probe.

innerhalb der Silberschicht auslöst, folgendermaßen interpretieren: Bis zu einer Temperatur von ca. 450 K erfolgt offenbar eine thermisch aktivierte Veränderung der Adsorbatmorphologie mit der Konsequenz, daß die Rauigkeit des Ag-Films vor allem in [0001]-Richtung, also senkrecht zu den Gräben der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche, abnimmt. Dieser Prozeß ist bei 500 K im wesentlichen abgeschlossen, und es liegt bei dieser Temperatur eine maximal glatte und möglicherweise ferngeordnete Filmstruktur vor. Ab 500 K nimmt die Rauigkeit der Oberfläche als Folge einer thermischen Schwingungsanregung der Oberflächenatome (Debye-Waller-Effekt) zunächst langsam und ab 620 K schnell wieder zu.

Während des langsamen Abkühlens der Probe von 750 K auf Raumtemperatur wird im wesentlichen eine analoge Temperaturabhängigkeit der MEED-

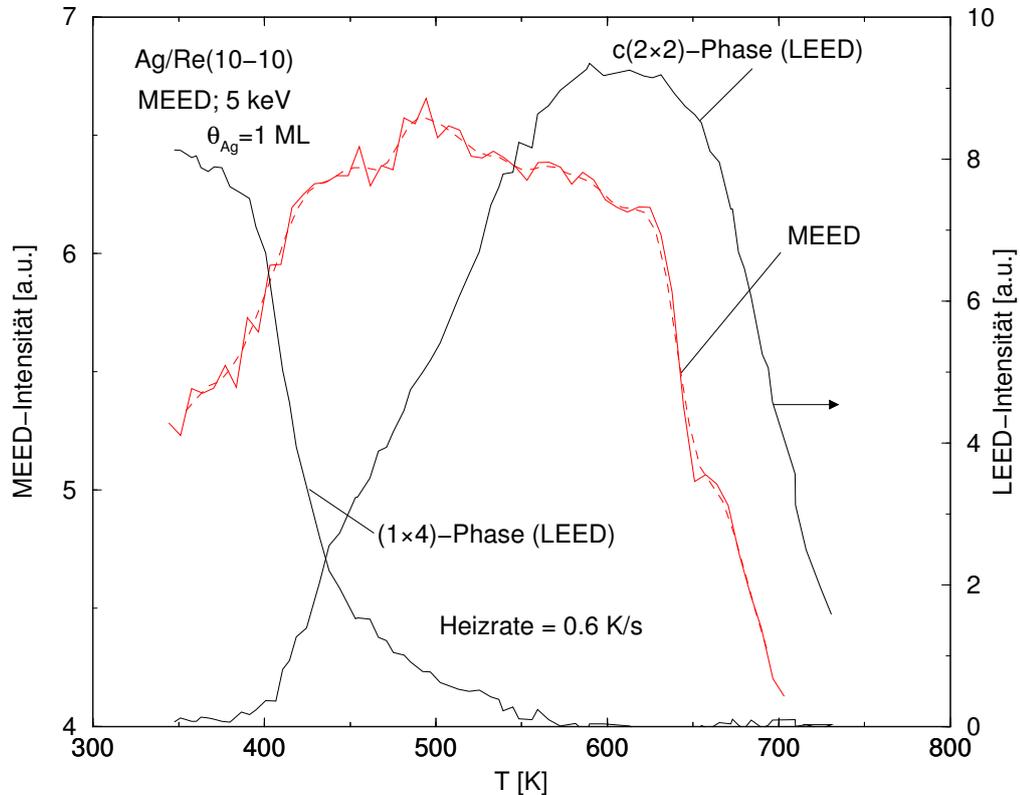


Abbildung 5.11: MEED- $I(T)$ - und LEED- $I(T)$ -Messungen bei konstanter Bedeckung der Oberfläche; Heizen der Probe.

Vergleich der MEED- I, T - und LEED- I, T -Messungen für $\theta_{Ag} = 1 \text{ ML}$ beim Heizen der Probe: die Änderung der MEED-Intensität (rot) ist mit dem reversiblen Ag-Phasenübergang $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ verknüpft (schwarz). Die Abnahme der Intensität in beiden Messung ab ca. 650 K wird durch einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang der $c(2 \times 2)$ -Phase und die Abnahme der MEED-Intensität ab ca. 500 K durch Debye-Waller-Beiträge dominiert.

Intensität beobachtet (blaue Kurve in Abb. 5.10) : Zunächst nimmt diese (und somit auch die Oberflächenglätte) fast linear bis ca. 500 K zu, erreicht zwischen 400 und 365 K ein Minimum und steigt ab etwa 360 K wieder auf den ursprünglichen Intensitätswert der Heizkurve bei Raumtemperatur an. Die temperaturabhängige Ordnung kann anhand eines parallelen LEED- $I(T)$ -Experiments (LEED-Intensität-Temperatur-Messung, vgl. Kap. 5.4), dessen Ergebnisse in Abbildungen 5.11 und 5.12 für die gleiche Oberflächenbedeckung von 1 ML zusätzlich eingezeichnet sind, näher interpretiert werden. Aus LEED-Messungen ist nämlich bekannt, daß im $Ag/Re(10\bar{1}0)$ -System ein reversibler

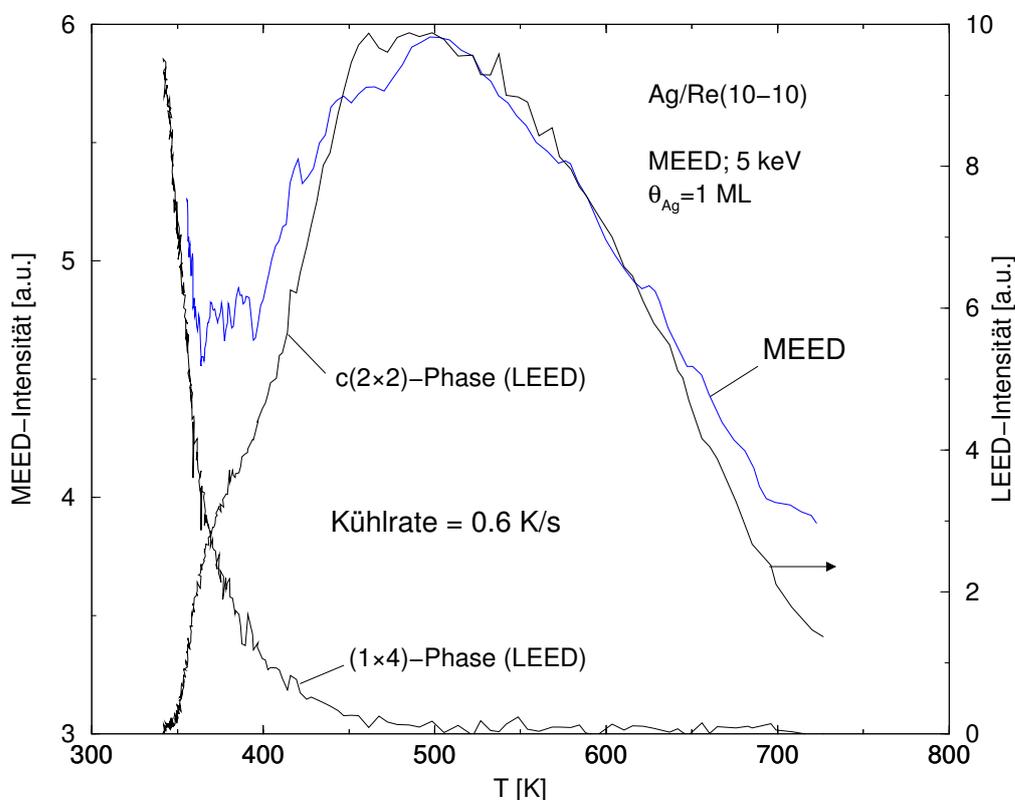


Abbildung 5.12: MEED- $I(T)$ - und LEED- $I(T)$ -Messungen bei konstanter Bedeckung der Oberfläche; Kühlen der Probe.

Die gleiche Darstellung der Ergebnisse wie in Abb. 5.11 nur beim Kühlen der Probe. Die Temperaturabhängigkeit der MEED-Intensität bildet auch in diesem Fall die Ag-Phasenumwandlung ab: an beiden MEED-Maxima bei ca. 500 und 350 K zeigen entsprechend die $c(2 \times 2)$ - und (1×4) -Phasen die größte Fernordnung; das MEED-Minimum liegt zwischen den Wendepunkten der beiden LEED-Kurven.

temperaturabhängiger Ordnungs-Ordnungs-Übergang zwischen einer (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase im Subbilagenbereich stattfindet, der eine ausgeprägte Hysterese aufweist (Kap. 5.3 und Ref. [Vol99]). Diese Phasenumwandlung kann sehr bequem über die Änderung der LEED-Beugungsintensität der jeweiligen Ag-Phase mit der Oberflächentemperatur bei konstanter Elektronenenergie verfolgt werden, wie später im Kapitel 5.4 im Detail beschrieben wird. Dabei ist die Beugungsintensität direkt mit der Zahl der periodischen zweidimensional angeordneten Streuzentren verknüpft – sie ist also ein Maß für die Fernordnung einer Oberflächenstruktur [EK85].

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der MEED- und LEED-Intensitäten führt zu folgenden Schlußfolgerungen: Die MEED-Intensität wird sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen der Probe maximal, wenn die Rauigkeit des Films in der $[0001]$ -Richtung minimal ist, was z.B. durch die Bildung der oben genannten $c(2 \times 2)$ -Phase verursacht werden könnte. Die (1×4) -Phase scheint dagegen in $[0001]$ -Richtung eine größere Rauigkeit des Films aufzuweisen. Dies geht deutlich aus Abb. 5.11 und 5.12 hervor: Sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen der Probe steigt die LEED-Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase synchron mit der MEED-Intensität an und erreicht zumindest beim Abkühlen der Probe ihren maximalen Wert bei der Temperatur des MEED-Maximums, d.h. bei 500 K. Beim Heizen der Probe liegen die Maxima der $c(2 \times 2)$ -LEED- und MEED-Kurven vermutlich aufgrund des Debye-Waller-Effekts, der bei MEED ab 500 K stärker ins Gewicht fällt, nicht bei der gleichen Temperatur – MEED reagiert offenbar aufgrund einer höheren Sensitivität zur Struktur und Morphologie (Rauigkeit) des Films empfindlicher auf diesen Effekt als LEED. Der deutliche Rückgang der Intensitäten der MEED- und $c(2 \times 2)$ -LEED-Kurven ab ca. 630 K beim Heizen bzw. die Zunahme der Intensitäten ab 700 K beim Abkühlen der Probe kann einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang der $c(2 \times 2)$ -Phase (vgl. Kap. 5.4, Abb. 6.7) zugeschrieben werden. Der MEED-Intensitätswert bei den Maxima der (1×4) -LEED-Kurven ist in beiden Abbildungen um ca. 15% kleiner als die maximale MEED-Intensität. Das spricht für eine größere Inhomogenität des Films, sobald eine (1×4) -Phase gebildet wird.

5.2.3 Einfluß von koadsorbiertem Kohlenmonoxid auf das Filmwachstum

Die Präadsorption von 0.25 L molekularen Kohlenstoffmonoxids bei 700 K vor der Ag-Bedampfung ändert sowohl den Verlauf der MEED-Intensität als auch die Entwicklung der Halbwertsbreite während der Silberabscheidung (Abb. 5.13). Die aufgenommene MEED-Kurve zeigt zwar einen ähnlichen Verlauf wie bei den oben beschriebenen, im Restgas durchgeführten Messungen, die Oszillation der Kurve ist jedoch sehr gedämpft und die Peaks sind sehr verbreitert. Die Entwicklung des ersten Maximums wird fast vollständig unterdrückt, und ein Abschluß der Bilage ist nur sehr schwer zu erkennen. Dagegen kehrt sich der Verlauf der Halbwertsbreite, bezogen auf die Einfallsrichtung der Elektronen (X - und Y -Richtung), vollständig um: anders als in Abb. 5.8 liegen die *Peakmaxima* der Halbwertsbreite für die $[1\bar{2}10]$ -Richtung (Y -Richtung) über den *Peakminima* der MEED-Kurve. Entsprechend oszilliert der FWHM-Wert für die $[0001]$ -Richtung (X -Richtung) mit steigender Ag-Bedeckung in diesem

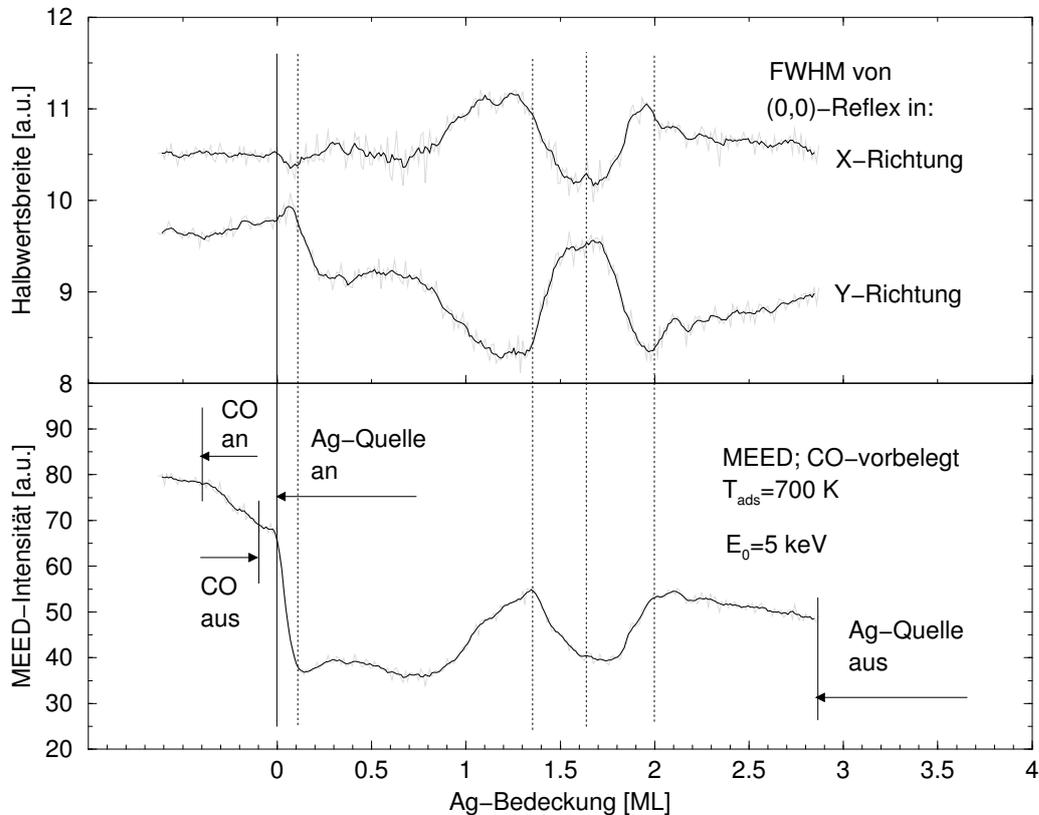


Abbildung 5.13: MEED-Intensitätsänderung in Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid.

Einfluß von präadsorbiertem Kohlenstoffmonoxid auf Intensitäts- und FWHM-Änderung bei MEED. Das CO (0.25 L) wurde vor der Messung bei 700 K dosiert. Die Oszillation der MEED-Kurve ist gedämpft, und die Ausbildung des ersten Maximums bei $\theta = 0.36$ ML ist nicht deutlich. Die entsprechenden FWHM-Werte zeigen bezüglich der $[0001]$ - und $[1\bar{2}10]$ -Richtung eine genau umgekehrte Ausdehnung des wachsenden Ag-Films als in den Messungen ohne CO-Vorbelegung der sauberen Probe (vgl. Abb. 5.8).

Fall ähnlich der MEED-Intensitätsänderung und somit spiegelsymmetrisch zu dem Y-FWHM-Wert. Obwohl die angebotene Menge an CO etwa 45% von der Sättigungskonzentration der drei bei reiner $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche gefundenen β -CO-Zustände ausmacht und bei 700 K nur der β_3 -CO-Zustand besetzt wird (Ref. [PPC04]), blockiert offensichtlich das dissoziierte CO die Oberflächenadsorptionsplätze und zwingt den Silberfilm bereits im frühen Stadium, mit einer eindeutig höheren Rauigkeit aufzuwachsen. Hier muß noch berücksichtigt werden, daß die Besetzung des gesättigten β_3 -CO-Zustands

bei 700 K bereits mit einer meßbaren Desorptionsrate abnimmt, so daß dieser Desorptionszustand bei gleichbleibender Oberflächentemperatur während der Zeit der MEED-Messung (25 Minuten in Abb. 5.13) immer weiter entleert wird.

Wie im Unterkapitel 5.7.3 gezeigt wird, läßt sich die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid aus dem Restgas nicht vollständig vermeiden. Das oben beschriebene Experiment zeigt aber, daß sich die bewußte Dosierung von molekularem CO bei 700 K vor der MEED-Messung signifikant auf die Bedeckungsgradabhängigkeit der MEED-Intensität und die Reflex-Halbwertsbreite auswirkt, wobei sich die Ergebnisse klar von den repräsentativen Messungen im Restgas unterscheiden. Dementsprechend dürfte man den Schluß ziehen, daß *die Restgasadsorption bei den meisten MEED-Experimenten kaum von Bedeutung ist.*

5.3 LEED als Monitor der geordneten Silberphasen

Zur strukturellen Aufklärung der hergestellten und mit MEED in-situ charakterisierten Silberfilme wurde die Beugung von langsamen Elektronen eingesetzt. Jede präparierte Probe wurde nach der Bedampfung von 700 K bis auf Raumtemperatur abgekühlt und in konstanter Geometrie vor der LEED-Optik positioniert. Anschließend wurde die Probe erneut auf 700 K geheizt und die LEED-Beugungsmuster während des Abkühlens beobachtet und aufgenommen. Der Temperaturbereich, in dem die Probe untersucht wurde, lag zwischen 120 und 700 K bzw. 300 und 700 K. Die Probe wurde dabei jedesmal mit maximal 15 ML Silber bedampft, allerdings nicht kumulativ, d.h. jeder Film wurde nur einmal untersucht, dann das Silber desorbiert und zur neuen Messung wieder frisch aufgedampft.

5.3.1 Bedeckungsgradabhängigkeit der LEED-Phasen

Subbilagen- und Bilagenbereich $\theta_{Ag} < 2$ ML

Schon A. VOLLMER berichtete in ihrer Dissertation [Vol99] über das Auftreten zweier geordneter Ag-Phasen auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche, nämlich einer (1×4) -Phase, die bedeckungsgradabhängig im Temperaturbereich zwischen RT und 640 K auftrat, und einer $c(2 \times 2)$ -Phase, die oberhalb von ca. 500 K beobachtet werden konnte. Ähnliches wurde auch in der hier vorliegenden

Arbeit gefunden (Abb. 5.14), doch wurden Temperatur- und Bedeckungsgradabhängigkeit noch eingehender untersucht.

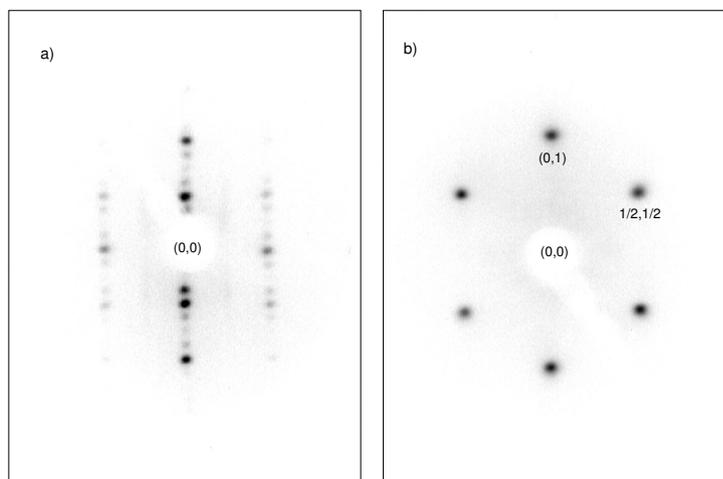


Abbildung 5.14: LEED-Bilder der (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Ag-Überstrukturen. Zwei beobachtete Ag-Phasen **a)** (1×4) -Phase bei 120 K (112.1 eV) und **b)** $c(2 \times 2)$ -Phase bei 600 K (22 eV) für $\theta_{Ag} = 0.9$ ML.

Der Existenzbereich der beiden Ag-Phasen ist, wie erwähnt, temperatur- und bedeckungsgradabhängig, wie im einzelnen noch im Kapitel 5.4 dargestellt wird, und liegt für $c(2 \times 2)$ -Phase zwischen 700 und ca. 450 K und für die (1×4) -Phase ab ca. 600 bis 120 K⁵. Die Phasen wurden überraschenderweise jeweils im gesamten Bedeckungsbereich – von 0.18 bis ≈ 2 ML – beobachtet. Die Oberflächenbedeckung von 1.5 ML nimmt dabei eine Sonderstellung ein, denn bei dieser Ag-Bedeckung bleibt die (1×4) -Phase im untersuchten Temperaturbereich bestehen, ohne daß die $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase bei hohen Temperaturen in Erscheinung tritt. Bei Abschluß der Bilage erscheint dann eine gut geordnete (1×1) -Ag-Überstruktur (Abb. 5.15). Die Tatsache, daß es beim bloßen “Stehenlassen” der mit der (1×4) -Ag-Phase bedeckten Probe im Restgas zu einer allmählichen Umwandlung in eine (1×1) -Phase kommt, wurde auch schon von A. VOLLMER [Vol99] berichtet. Ergänzend wurde in der vorliegenden Arbeit gefunden, daß die Umwandlung $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 1)$ auch durch Begasen mit ca. 2.2 L CO (ca. 0.6 ML; Ref. [PPC04]) bei 300 K erreicht werden kann (Abb. 5.16). Allerdings enthält das Bild der so erzeugten (1×1) -Überstruktur noch Verstreuungen in $[0001]$ -Richtung, d.h. die Struktur des Films weist noch eine gewisse eindimensionale Unordnung auf.

⁵Das ist die niedrigste Temperatur, die durch Kühlen mit flüssigem N_2 an der Apparatur erreicht werden konnte.

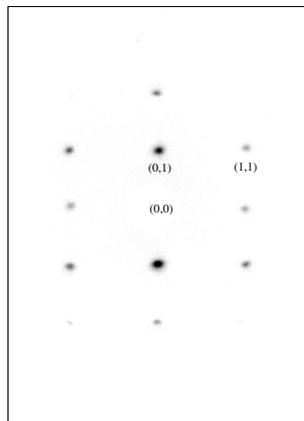


Abbildung 5.15: LEED-Bild einer (1×1) -Ag-Überstruktur.
 Nach Adsorption von 2 ML Silber aufgenommene (1×1) -Ag-Phase, 120 K
 und 77.3 eV.

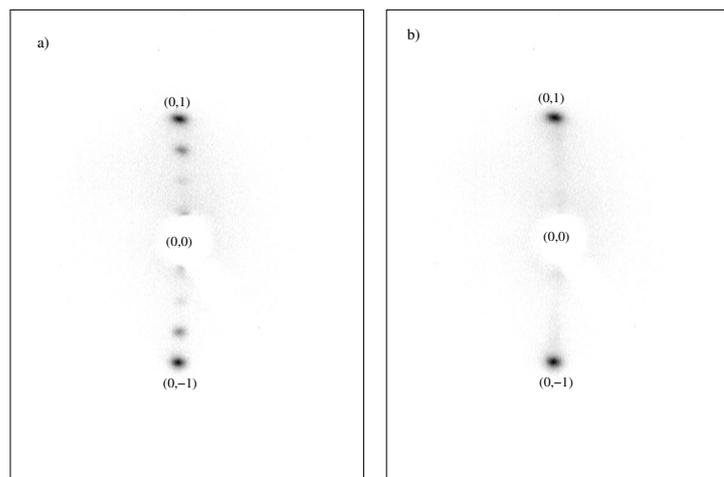


Abbildung 5.16: Die CO-Induzierte Umwandlung einer (1×4) - in eine (1×1) -
 Ag-Überstruktur.

Eine durch CO-Adsorption (ca. 0.6 ML) bedingte Umwandlung einer **a)**
 (1×4) - in eine **b)** (1×1) -Ag-Phase bei $\theta_{Ag} = 1$ ML; für **a)** 513 K und
 22 eV, für **b)** 367 K und 22 eV; bei der (1×1) -Struktur ist die Verstreifung
 in $[0001]$ -Richtung zu sehen, die auf eine gewisse bleibende (1×4) -Ordnung
 hinweist.

Von erheblicher Bedeutung ist schließlich, daß temperatur- und konzentra-
 tionsabhängige Phasenumwandlungen innerhalb der Silberschicht auftreten
 können. Wie bereits erwähnt, wandelt sich eine bei hohen Temperaturen
 stabile $c(2 \times 2)$ -Phase beim Abkühlen der Probe in eine (1×4) -Ag-Phase um.

Dieser Prozeß ist reversibel, wenn auch stark temperatur- und bedeckungsgradabhängig.

Multilagbereich $\theta_{Ag} > 2$ ML

Ab einer Bedeckung von $\theta_{Ag} = 2$ bis ≈ 4 ML wurde im gesamten Temperaturbereich während des Abkühlens von 700 bis ca. 320 K eine (1×1) -Ag-Überstruktur beobachtet, die mit steigender Oberflächenbedeckung aufgrund einer zufälligen Verteilung der (1×1) -Ag-Inseln diffuser und unschärfer wird (Abb. 5.17 und Ref. [Hen82]). Im MEED beobachtet man für die-

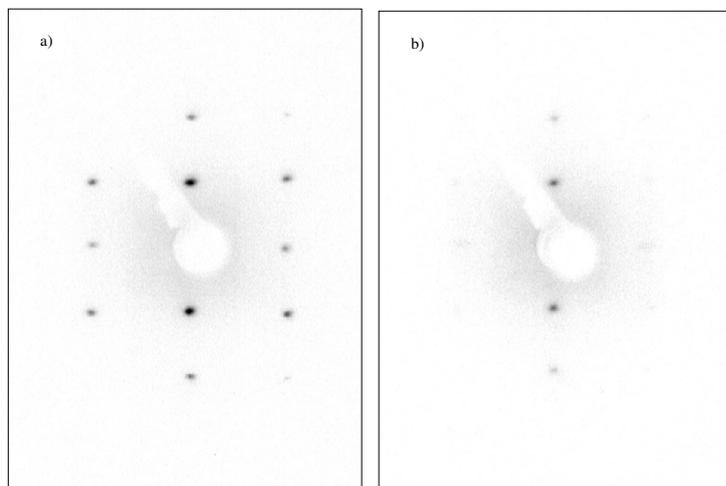


Abbildung 5.17: LEED-Bilder einer (1×1) -Ag-Phase bei verschiedenen Bedeckungen der Oberfläche.

(1×1) -Ag-Phase bei **a)** 78.0 eV, 360 K, $\theta = 2.1$ ML und **b)** 77.0 eV, 365 K, $\theta \approx 4$ ML.

sen Bedeckungsbereich eine lineare Abnahme der Intensität, was als zunehmende Rauigkeit des Silberfilms interpretiert werden kann (Abb. 5.18). Eine weitere Erhöhung der Silberbedeckung äußert sich in einem leichten Knick bei $\theta_{Ag} \approx 3.8$ ML in der ansonsten weiter monoton fallenden MEED-Intensitätskurve (Pfeil in Abb. 5.18). Interessanterweise zeigte sich im Bereich $\theta_{Ag} \approx 4$ bis 15 ML das LEED-Beugungsbild einer allerdings unvollständigen (1×10) -Ag-Phase, die ab 700 K bis Raumtemperatur zu sehen war (Abb. 5.19). Die Entstehung der zusätzlichen Beugungsreflexe, die um die Grundgitterreflexe in $[0001]$ -Richtung gleichsam als Satelliten-Reflexe angeordnet sind, kann durch eine unterschiedliche Periodizität vom Substrat- und Adsorbatgitter oder, wie in diesem Fall, vom zwei aufeinander folgenden

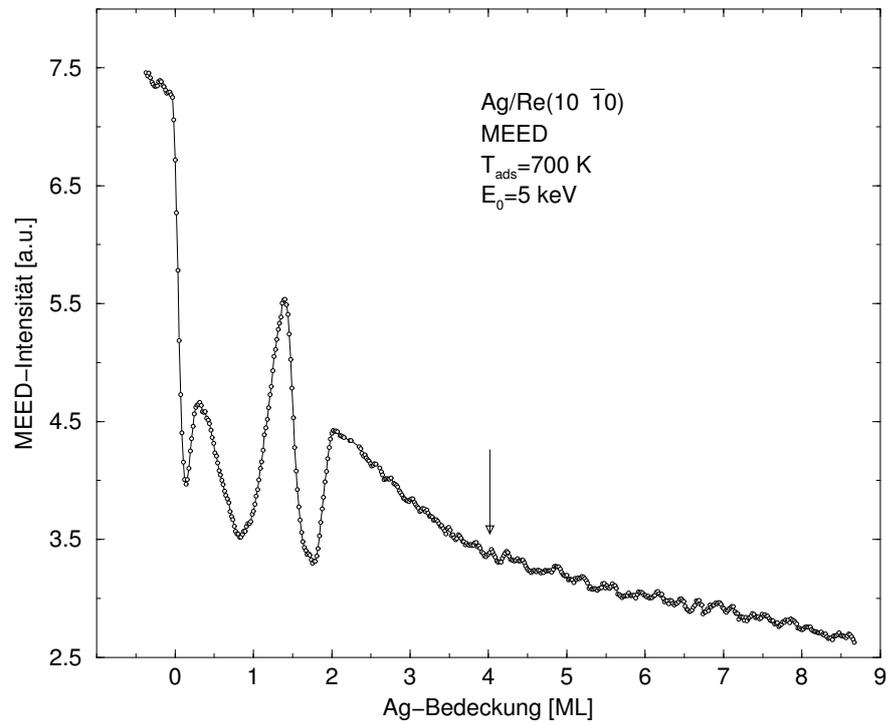


Abbildung 5.18: Verlauf der MEED-Intensität bei hohen Bedeckungen der Oberfläche.

MEED-Kurve für $\theta_{Ag} \approx 9$ ML. Pfeil markiert bei $\theta \approx 3.8$ ML einen Knick in der Steigung der Kurve.

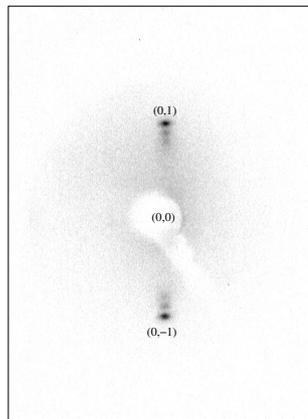


Abbildung 5.19: LEED-Bild einer (1×10) -Ag-Phase.

Beugungsbild einer (1×10) -Ag-Überstruktur bei 26 eV, 390 K und $\theta_{Ag} = 12$ ML.

Silberschichten, die eine inkommensurate Struktur bilden, erklärt werden. Dieser Fall kann eintreten, wenn der Gittervektor b der Adsorbatstruktur mit dem Substratgittervektor a wie folgt verknüpft ist:

$$b = \frac{10}{9}a.$$

Offensichtlich wird das Wachstum vom Silber ab $\theta_{Ag} = 4$ ML schwächer vom Re-Substrat dominiert, und das Silber wächst aufgrund eines größeren Atomradius nicht mehr pseudomorph zum Re-Gitter. Für eine Interpretation dieser Phase als inkommensurabel sprechen ein hohes Hintergrundrauschen des Beugungsbildes und die Tatsache, daß die Struktur schlecht ausgebildet und nur bei kleinen Elektronenenergien zu sehen ist. Im übrigen wurden keine Hinweise auf Facettenbildung gefunden – bei Erhöhung der Elektronenenergie bewegen sich *alle* Beugungsreflexe zum $(0,0)$ -Reflex in der Mitte des LEED-Leuchtschirms.

5.4 LEED-Intensitäts-Temperatur-Messungen (LEED-I,T)

In diesem Kapitel werden Ergebnisse zur temperatur- und bedeckungsgradabhängigen Phasenumwandlung, die zwischen einer $c(2 \times 2)$ - und einer (1×4) -Ag-Phase mittels LEED beobachtet wurde (vgl. Kap. 5.3.1 und Abb. 5.14), dargestellt. Die Phasentransformation ist reversibel, d.h. bei einer festen Oberflächenbedeckung existiert bei Raumtemperatur (RT) bzw. 120 K eine (1×4) -Phase, die sich bei steigender Oberflächentemperatur der Probe in eine $c(2 \times 2)$ -Phase umwandelt. Kühlt man anschließend die Probe bis auf RT bzw. 120 K wieder ab, erscheint die (1×4) -Silberphase erneut. Die Heiz-Kühl-Zyklen wurden bei allen Messungen von RT und/oder von 120 K bis maximal 750 K, um Thermodesorption von Silber zu vermeiden, und in einer *Heizen-Kühlen*-Reihenfolge durchgeführt. Die Temperatur der Probe wurde dabei um 5 K innerhalb von jeweils 10 Sekunden erhöht bzw. erniedrigt und der Heizstrom kurzzeitig zur Aufnahme von LEED-Bildern ausgeschaltet, so daß alle Beugungsbilder in einem stromlosen Zustand aufgenommen wurden, und eine gleichbleibende Heiz- bzw. Kühlrate von etwa 0.5 K/s eingehalten wurde (Abb. 5.20). Eine lineare Abkühlrampe war allerdings beim Abkühlen der Probe bis auf RT aufgrund der Bauweise des Probenmanipulators nur bis etwa 400 K und beim Kühlen bis auf 120 K bis ca. 250 K möglich (Einfügung in Abb. 5.20). Ab ca. 400 bzw. 250 K betrug die Abkühlrate in beiden Fällen etwa 0.05 K/s. Alle $I(T)$ -Messungen wurden, wenn es nicht gesondert angegeben ist, bei 22

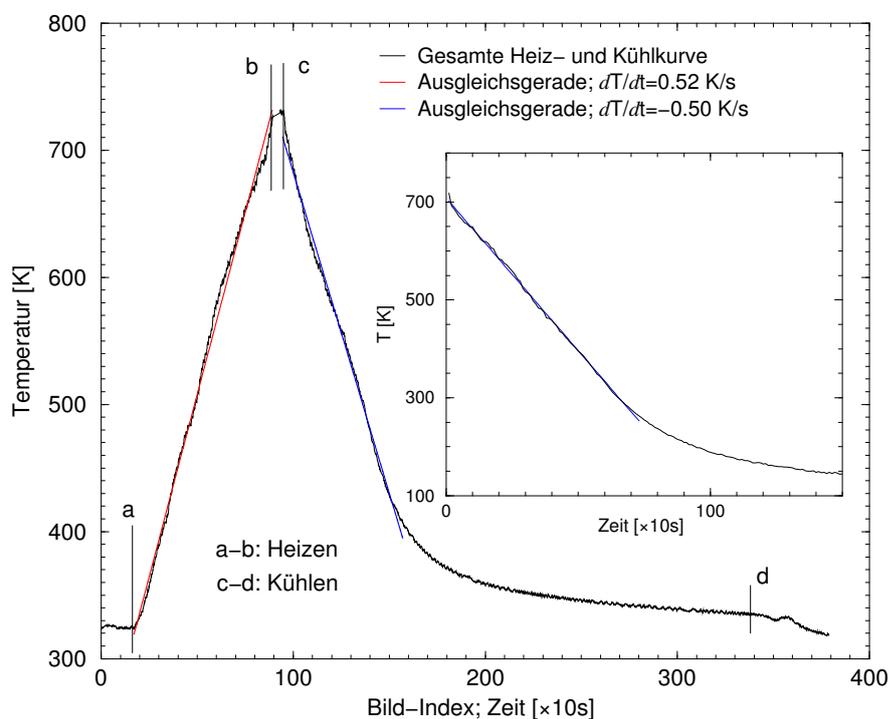


Abbildung 5.20: Graphische Darstellung der Heiz- und Kühlrate der Probe bei $I(T)$ -Experimenten.

Die Linearität der Abkühlrampe wurde beim Kühlen der Probe bis auf RT bis ca. 400 K (Hauptgraph) und beim Kühlen bis auf 120 K bis ca. 250 K (Einfügung) gewährleistet.

eV Elektronenenergie durchgeführt, und die Intensitäten der Beugungsreflexe wurden auf die gleiche Weise wie in Kap. 4.3.2 beschrieben mittels *IRAF*-Photometriesoftware aus einzelnen LEED-Bildern extrahiert. Im weiteren Bearbeitungsschritt wurde aus den symmetrieäquivalenten Beugungsreflexen, $(0, \frac{3}{4})$ und $(0, -\frac{3}{4})$ für die (1×4) -Phase bzw. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ für die $c(2 \times 2)$ -Phase, ein Intensitätsmittelwert gebildet, durch den primären Elektronenstrom I_0 dividiert und gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen.

5.4.1 Die Ag (1×4) -Phase

Die Temperaturabhängigkeiten der LEED-Intensitäten der (1×4) -Phase sind in Abb. 5.21 beim Heizen und in Abb. 5.22 beim Kühlen der Probe für verschiedene Silberbedeckungen (Parameter) dargestellt. Alle beim Heizen der

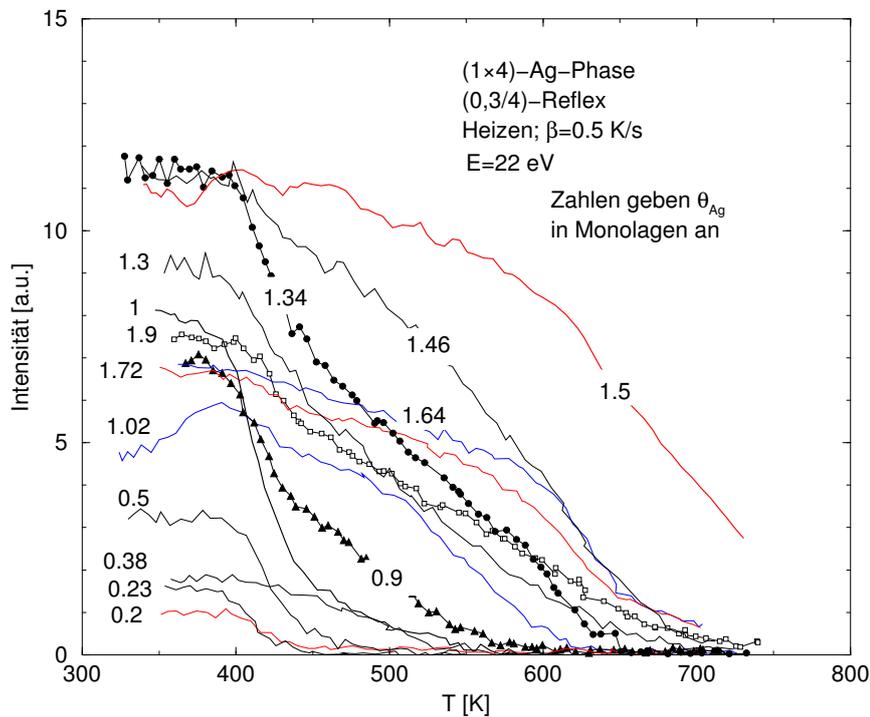


Abbildung 5.21: LEED- $I(T)$ -Spektren einer (1×4) -Phase; Heizen. $I(T)$ -Spektren der (1×4) -Phase beim Heizen der Probe für verschiedene Ag-Oberflächenbedeckungen; Heizrate für alle Spektren $\beta = 0.5 \text{ K/s}$. Zur besseren Übersicht wurden nicht alle gemessenen Spektren abgebildet.

Probe aufgenommenen $I(T)$ -Spektren zeichnet ein Wechsel der Krümmung des Kurvenverlaufs bei ca. 390-420 K und 590-630 K aus; ausgenommen sind LEED-Messungen für $\theta_{Ag} \leq 1 \text{ ML}$: Hier ist die Beugungsintensität der Reflexe bereits ab ca. 580 K kaum vom Hintergrundrauschen unterscheidbar. Nach dem Debye-Waller-ähnlichen Abfall der Kurven mit steigender Oberflächentemperatur zeigen die Spektren im Temperaturbereich der Phasenumwandlung, also zwischen ca. 400 und 680 K, kein lineares und auch kein exponentielles Verhalten. Der Verlauf der Kurven in diesem Bereich ist auch nicht einheitlich: Im Gegensatz zu dem annähernd exponentiellen Abfall der LEED-Intensität bei Silberbedeckungen $\leq 1 \text{ ML}$, nimmt die LEED-Intensität bei $\theta_{Ag} > 1 \text{ ML}$ bis ca. 600 K fast linear mit der Temperatur ab und nähert sich danach exponentiell der Hintergrundhelligkeit an. Im untersuchten Temperaturbereich werden die höchsten Intensitäten bei einer Ausgangsbedeckung von $\theta_{Ag} = 1.5 \text{ ML}$ erreicht, was suggeriert, daß diese Bedeckung für die Ausbildung der (1×4) -Phase optimal ist. Diese Schlussfolgerung unterstützen auch LEED- $I(V)$ -Messungen, die eindeutig die höchste Beugungsintensität der

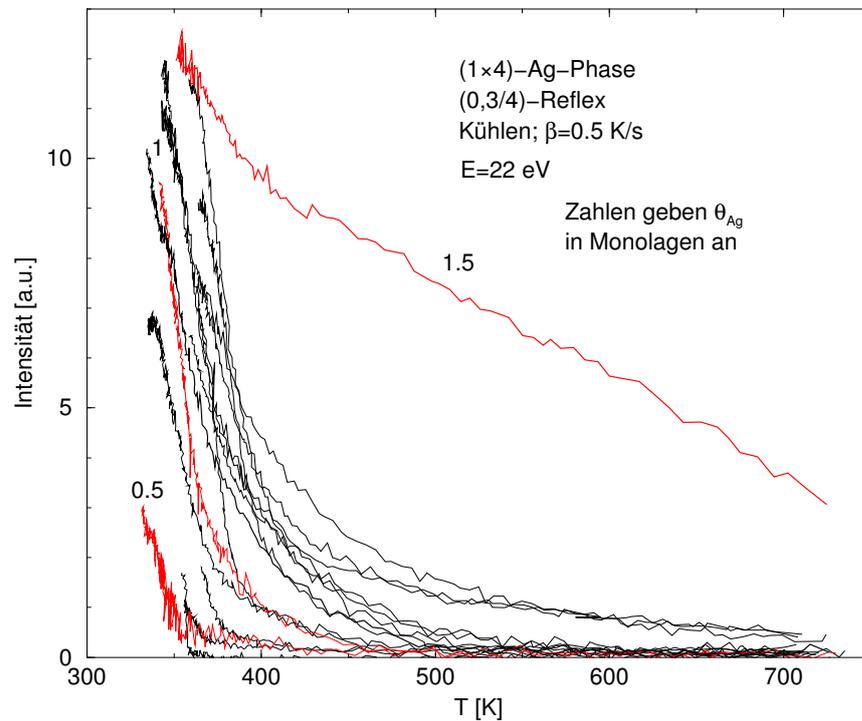


Abbildung 5.22: LEED- $I(T)$ -Spektren einer (1×4) -Phase; Kühlen. $I(T)$ -Messungen der (1×4) -Phase beim Kühlen der Probe für verschiedene θ_{Ag} . Die Zahlen neben den rot hinterlegten Spektren (willkürlich ausgewählt) geben die Ag-Bedeckung an.

(1×4) -Überstruktur bei der für diese Phase günstigen Oberflächenbedeckung von 1.5 ML belegt (z.B. Abb. 5.48). Der Intensitätsverlauf der Messung für $\theta_{Ag} = 1.5$ ML zeigt auch beim Kühlen der Probe eine von anderen Messungen abweichende Entwicklung – die Beugungsintensität steigt hier mit sinkender Temperatur von 700 bis ca. 430 K linear an und nimmt mit einer etwas höheren Steigung den ursprünglichen Intensitätswert an, den die Probe vor dem Heizen hatte (Abb. 5.22). Der Knick in der Kurve bei 430 K hat vermutlich keine physikalische Bedeutung und hängt mit der nicht konstanten Abkühlrate zusammen (Abb. 5.20). Dagegen folgen alle übrigen Messungen dem Verlauf einer exponentiell abfallenden Funktion und erreichen am Ende der Messung ebenfalls den Intensitätswert, den die Ag-Phase vor dem Heiz-Kühl-Zyklus besessen hatte. Das Erscheinen der (1×4) -Phase beim Abkühlen der Probe ist hingegen zeitlich deutlich verzögert, und die Phasenumwandlung zeigt eine ausgeprägte Hysterese. In Abbildung 5.23 sind einige Beispiele für diese Hystereseerscheinung dargestellt. In einem späteren Kapitel wird etwas näher auf die zeitabhängigen $I(T)$ -Messungen und den Einfluß von verschiedenen

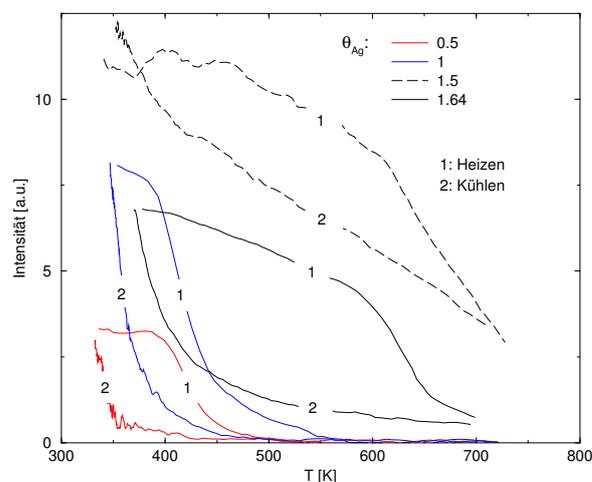


Abbildung 5.23: LEED- $I(T)$ -Spektren einer (1×4) -Phase; Heizen und Kühlen. Ausgewählte $I(T)$ -Spektren für den gesamten Heiz/Kühl-Zyklus bei verschiedenen Ag-Bedeckungen für eine (1×4) -Ag-Phase (vgl. Abb. 5.21 und 5.22); Reihenfolge der Experimente: Heizen (1) und Kühlen (2). Die Anfangsintensität der Phase bei RT wird beim Kühlen der Probe zeitlich verzögert und auf einem anderen Verlaufspfad erreicht.

Heiz- und Abkühlraten der Probe auf die Hysteresenform eingegangen (Kap. 5.4.3). Die Messungen ab/bis ca. 120 K (Abb. 5.24) zeigen beim Heizen der Probe zusätzlich ein Minimum bei ca. 350 K und einen typischen s-förmigen Verlauf der Beugungsintensität beim Kühlvorgang. Interessant ist, daß die Halbwertsbreite des $(0, \frac{3}{4})$ -Reflexes (gestrichelte Linie in Abb. 5.24 links) mit steigender Oberflächentemperatur in zwei Stufen mit einer kaum veränderlichen Steigung zwischen 300 und 350 K bei 420 K ein Minimum erreicht. Dieses Minimum der FWHM korreliert mit dem Maximum der Intensität der Phase bei 420 K, was darauf hindeutet, daß auf die Fernordnung der Überstruktur bei dieser Temperatur am größten ist. Der steile Anstieg der Halbwertsbreite ab ca. 650 K ist auf eine schnell abnehmende Inselgröße der (1×4) -Phase zurückzuführen, die sich ja in die $c(2 \times 2)$ -Struktur umzuwandeln beginnt.

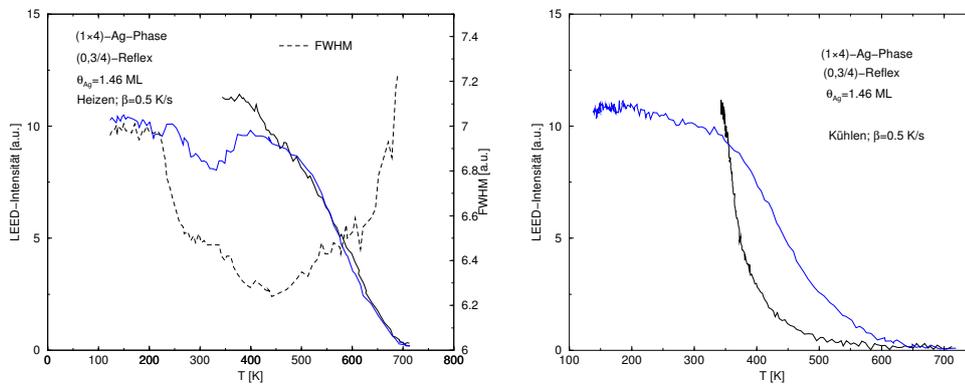


Abbildung 5.24: Vergleich der Heiz- und Kühlkurven einer (1×4) -Ag-Phase für verschiedene End- bzw. Anfangstemperaturen.

$I(T)$ -Kurven beim Heizen (links) und Kühlen (rechts) der Probe mit einer (1×4) -Überstruktur bei $\theta_{Ag} = 1.48 \text{ ML}$. Beim Kühlen der Probe bis auf RT wird die maximale Intensität der Phase gegenüber der Messung bis 120 K zeitlich verzögert erreicht. Die Kurve beim Heizen der Probe ab 120 K zeigt ein Minimum bei 350 K. Vor einer Phasenumwandlung ist die Inselgröße der (1×4) -Phase bei 450 K am höchsten, d.h. die Halbwertsbreite des $(0, \frac{3}{4})$ -Reflexes zeigt bei dieser Temperatur ein Minimum.

5.4.2 Die Ag $c(2 \times 2)$ -Phase

In ganz analoger Weise wurden nun auch die Intensitäten der $c(2 \times 2)$ -Phase für verschiedene Ag-Bedeckungen als Funktion der Proben temperatur gemessen: die Resultate sind in Abbildungen 5.25 bzw. 5.28 während des Heizens bzw. Kühlens der Probe dargestellt. Die Daten wurden aus den gleichen

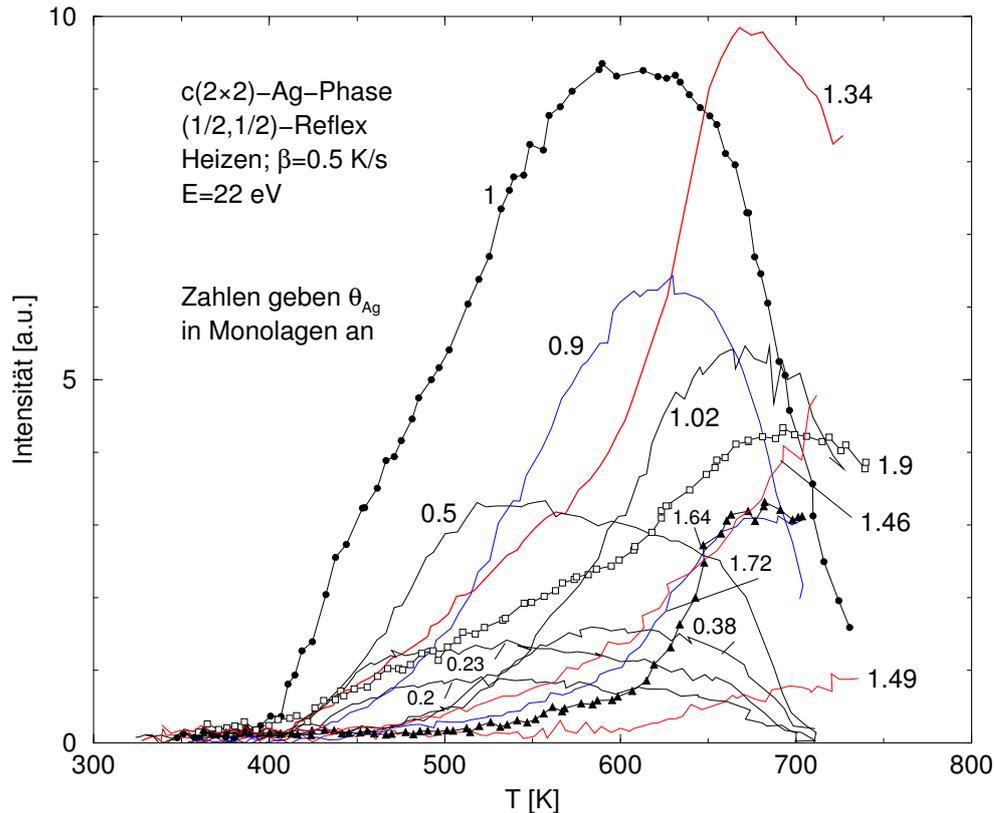


Abbildung 5.25: LEED- $I(T)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase; Heizen. Änderung der LEED-Intensität der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflexe einer $c(2 \times 2)$ -Phase beim Heizen der Probe für verschiedene Bedeckungen der Oberfläche.

Beugungsbildern entnommen, die zur Auswertung der Intensitätsänderung der (1×4) -Phase gewonnen wurden. Beim Heizen der Probe lassen sich etwa zwei Bereiche mit einem unterschiedlichen Kurvenverlauf hervorheben: Bei Bedeckungen bis $\theta_{Ag} = 1$ ML nimmt die Beugungsintensität der Phase ab ca. 405 K fast linear zu, fällt bedeckungsgradabhängig zwischen ca. 470 und 660 K als Folge des Debye-Waller-Effekts ab und unterliegt ab ca. 660 K einer Phasenumwandlung (siehe weiter unten). Im linken Teil der Abb. 5.26 sind die Heizkurven der zwei auftretenden Phasen einschließlich des $(0, 1)$ -Grundgitter-

Reflexes⁶ für $\theta_{Ag} = 0.5$ ML, die für alle Kurvenverläufe für Bedeckungen ≤ 1 ML kennzeichnend sind, dargestellt. Ab $\theta_{Ag} > 1$ ML weisen die $I(T)$ -Spektren bei etwa 600 bis 620 K zusätzlich einen Knick im Kurvenverlauf auf (Abb. 5.26 rechts). Zwei weitere wichtige Erkenntnisse können der Abb. 5.25 entnommen

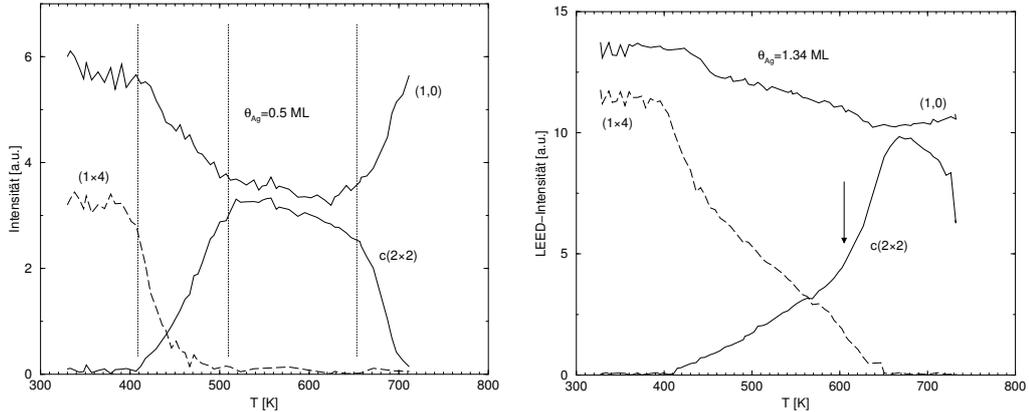


Abbildung 5.26: Gegenüberstellung der LEED- $I(T)$ -Kurven der (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Phasen für $\theta_{Ag} \leq 1$ und > 1 ML.

Typische $I(T)$ -Spektren für (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Phase bei Bedeckungen $\theta_{Ag} \leq 1$ (links) und > 1 ML (rechts). Bei Bedeckungen > 1 ML zeigen die Spektren bei ca. 600 K einen Knick. Zusätzlich wurde in beiden Fällen die Änderung des $(0, 1)$ -Grundgitterreflexes aufgetragen.

werden: Zum einen besitzt die $c(2 \times 2)$ -Phase mit 1.34 ML Oberflächenbedeckung bei 700 K den höchsten Intensitätswert. Das korreliert mit den Ergebnissen aus den ebenfalls bei 700 K durchgeführten MEED-Messungen, die bei 1.34 ML stets ein Intensitätsmaximum aufweisen (vgl. Abb. 5.8). Zum anderen ist die Beugungsintensität der Phase mit $\theta_{Ag} = 1$ ML im Temperaturbereich zwischen dem Umwandlungspunkt bei ca. 400 K und etwa 650 K größer als bei allen anderen $I(T)$ -Experimenten. Diese Bedeckung stellt offenbar *nicht* die optimale Oberflächenbedeckung für eine *einfach* zentrierte (2×2) -Überstruktur dar, die je nachdem, ob die Oberflächenadsorptionsplätze in der $(\bar{1}210)$ -Richtung (*Grabenplätze*) besetzt sind oder nicht, bei 1.5 bzw. 0.5 ML, also bei 6 bzw. 2 Ag-Atomen pro 4 Oberflächenelementarzellen, liegen sollte. Eine weitere mögliche Struktur der $c(2 \times 2)$ -Phase, die einen Bedeckungsgrad von 1 ML hätte, enthält 1 Ag-Atom pro Einheitszelle der Oberfläche und bildet eine "hexagonal-ähnliche" Struktur mit 2 Ag-Atomen

⁶Wie auch bei allen hier dargestellten Intensitätsänderungen handelt es sich um einen Mittelwert der Beugungsintensität der symmetrieäquivalenten Reflexe, in diesem Fall der $(0, 1)$ - und $(0, -1)$ -Reflexe der Oberflächenelementarzelle.

in der Basis [Mes12]. Der Intensitätswert der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur bei 700 K ist insoweit interessant, als die Auftragung dieser Intensität gegen die Silberbedeckung der Oberfläche den Verlauf der *in-situ*, also unmittelbar während der Bedampfung bei 700 K aufgenommenen MEED-Kurve qualitativ richtig wiedergibt (Abb. 5.27). Man kann somit den bedeckungsgradabhängigen Verlauf der MEED-Intensität im Sub-Bilagenbereich mit einem unterschiedlichen Ordnungsgrad der $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase bei 700 K erklären – bei der dem Intensitätsmaximum im MEED-Experiment entsprechenden Bedeckung von 1.34 ML ist die $c(2 \times 2)$ -Phase am besten ausgebildet und bedeckt offenbar makroskopisch große Teile der Probenoberfläche. Umgekehrt nimmt die LEED-Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase zwischen $\theta_{Ag} = 1.5$ und 1.7 ML einen Minimalwert an, in Übereinstimmung mit der MEED-Intensität, deren Abnahme in diesem Bedeckungsbereich durch eine größere Rauigkeit des Ag-Films verursacht wird. Der Abbildung 5.27 kann man auch entnehmen, daß die $c(2 \times 2)$ -Phase bereits bei $\theta_{Ag} \approx 0.18$ ML, also weit unter ihrer Sättigungskonzentration, mittels LEED erstmals beobachtet werden kann. Das bedeutet, daß die Silberatome geordnete und periodische Überstrukturen mit *weitreichend attraktiven* und gleichzeitig *kurzreichend repulsiven Atom-Atom-Wechselwirkungen* bilden. Während das zweite Kriterium die Ausbildung einer dichtesten Kugelpackung von Silberatomen verhindert, führt das erste zum Inselwachstum des Silberfilms, wobei die Stärke der anziehenden Wechselwirkungskräfte die der repulsiven insgesamt übersteigt [WLL78] [EP75]. Die Auswirkung der attraktiven Kräfte zwischen den Adteilchen ist auch deutlich an den TD-Experimenten zu erkennen (Abb. 5.55): Das β -Desorptionsmaximum der TD-Kurven verschiebt sich mit steigender Oberflächenbedeckung als Folge einer weitreichenden Anziehung der Ag-Atome untereinander um insgesamt 20 K zu höheren Temperaturen hin, allerdings nur so lange, bis die Bedeckung von 1 ML erreicht ist.

Ähnlich wie beim Heizen lassen sich die LEED- $I(T)$ -Kurven auch beim Kühlen der Probe hinsichtlich ihres Verlaufs und ihrer Extremwerte in zwei Gruppen unterteilen (Abb. 5.28): Die Spektren bis $\theta_{Ag} \leq 1$ ML erreichen den maximalen Intensitätswert bei ca. 475 K (rot) und die für $\theta_{Ag} > 1$ ML bei ca. 565 K (schwarz). Außerdem ist der Zuwachs der Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase pro Temperatur- bzw. Zeiteinheit ab 700 K im Sub-Monolagenbereich wesentlich höher als die entsprechende Steigung der Spektren für $\theta_{Ag} > 1$ ML. Der starke Anstieg der Beugungsintensität der $c(2 \times 2)$ -Phase ab 700 K kann dabei *nicht allein* mit einer abnehmenden thermischen Schwingungsamplitude der Oberflächenatome (Debye-Waller-Effekt) erklärt werden. Hier liegt vermutlich eine zusätzliche Phasenumwandlung vor. Leider konnte diese Hochtemperaturumwandlung nur mit Hilfe der Bedeckungsgradabhängigkeit

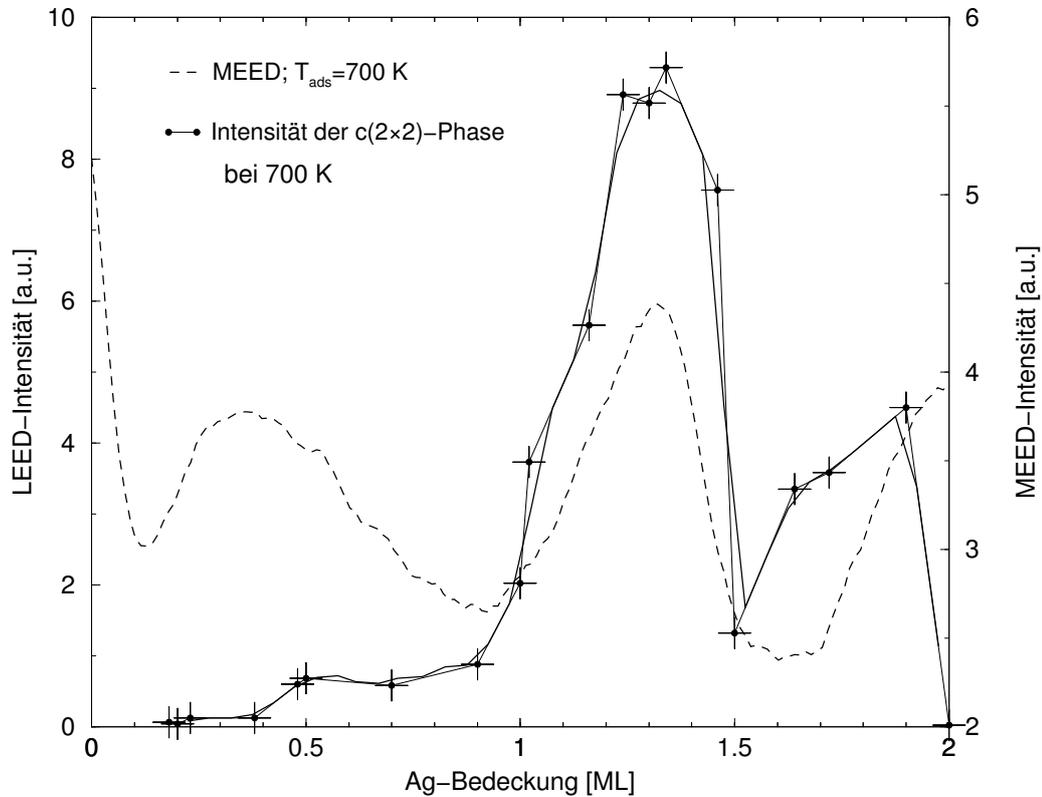


Abbildung 5.27: Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase bei 700 K als Funktion der Oberflächenbedeckung.

Eine Auftragung der LEED-Intensität einer $c(2 \times 2)$ -Phase bei 700 K für verschiedene Anfangsbedeckungen der Oberfläche (durchgezogene Linie), und ein Vergleich mit einer typischen, ebenfalls bei 700 K aufgenommenen MEED-Kurve (abgesetzte Linie). Eine qualitative Übereinstimmung der Kurven kann zur Erklärung der MEED-Oszillation im Subbilagenbereich herangezogen werden.

der Umwandlungstemperatur, T_{tr} , qualitativ erfasst werden. Dazu wurden die Wendepunkte der jeweiligen $I(T)$ -Spektren, die als T_{tr} definiert sind [DEP75], gegen die Oberflächenbedeckung aufgetragen, wobei die Temperaturwerte, soweit es möglich war, durch numerisches Differenzieren der Hochtemperaturseite (ab ca. 530 K) der Spektren gewonnen wurden (s. Kap. 6.2.2.1, Abb. 6.7). Bei den Spektren, die keinen Wendepunkt zeigen – das betrifft alle Spektren mit $\theta_{Ag} > 1$ ML – wurde der Umwandlungspunkt bei der Temperatur des halben maximalen Intensitätswertes der Kurve angenommen. Das Phasendiagramm dieser Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung wird später im

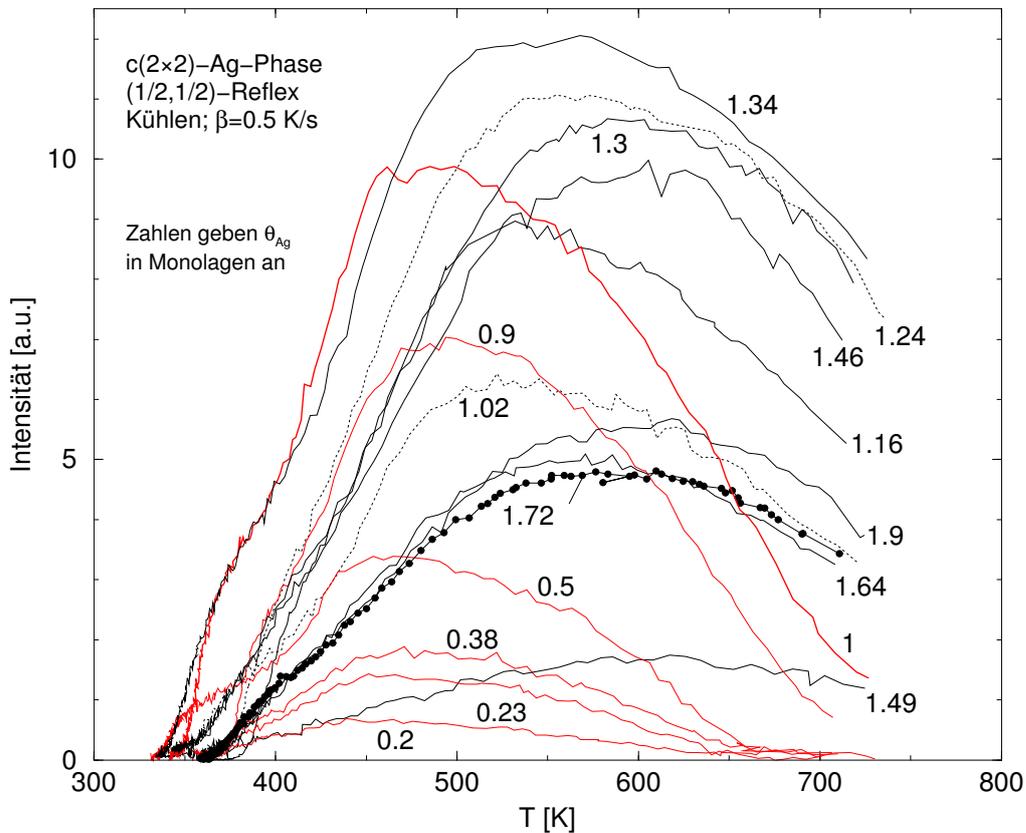


Abbildung 5.28: LEED- $I(T)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase; Kühlen. LEED-Intensität einer $c(2 \times 2)$ -Phase bei verschiedenen Bedeckungen als Funktion der Oberflächentemperatur. Rot hinterlegte Spektren stellen Messungen für $\theta_{Ag} \leq 1$ ML dar; schwarze Kurven zeigen Messungen für $\theta_{Ag} > 1$ ML.

Kap. 6.2.2.1 diskutiert.

Die temperaturabhängige Änderung der LEED-Intensität zeigt im Bereich des Ordnungs-Ordnungs-Übergangs zwischen ca. 580 und 450 K, wie bereits bei der Behandlung der (1×4) -Phase angedeutet wurde, ein kompliziertes Verhalten. Alle Abkühlkurven besitzen *zwei* Wendepunkte. Der Übergang von einer $c(2 \times 2)$ - in eine (1×4) -Ag-Phase läuft beim Abkühlen der Probe über eine Zwischenphase, die in Abb. 5.29 dargestellt ist. Diese LEED-Phase wurde immer als eine Mischphase (Superposition) einer $c(2 \times 2)$ - und einer (1×3) -Struktur und nie als eine reine (1×3) -Phase beobachtet. Aus diesem Grund und wegen der Tatsache, daß die (1×3) -Überstruktur weder durch langsames Abkühlen noch durch das Konstanthalten der Proben­temperatur

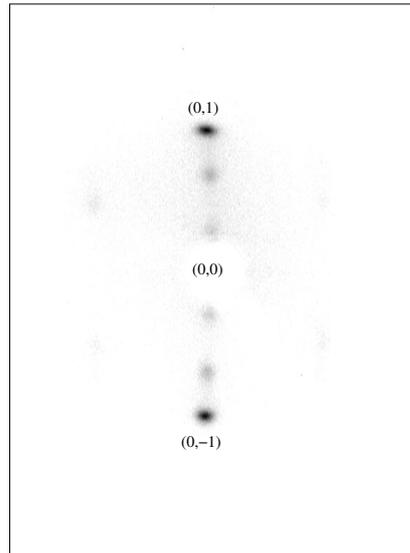


Abbildung 5.29: Beugungsbild einer (1×3) -Phase; $E = 22$ eV, 365 K, $\theta_{Ag} = 1$ ML.

Diese Phase wurde immer zusammen mit einer $c(2 \times 2)$ -Phase beobachtet (Mischphase).

von der $c(2 \times 2)$ -Phase zu “entmischen” war, wurden von dieser Phase keine LEED- $I(V)$ -Messungen zur Strukturaufklärung durchgeführt. Insofern wurde die (1×3) -Phase auch nicht als eine echte geordnete Zwischenphase mit einer die Kohärenzbreite der LEED-Optik übersteigenden Inselgröße aufgefaßt.

Analog zu der (1×4) -Phase (Abb. 5.23) zeigt die $c(2 \times 2)$ -Phase in einem Heiz-Kühl-Zyklus ebenfalls eine ausgeprägte Hysterese-Erscheinung (Abb. 5.30). Allerdings werden hier zwei Umwandlungsbereiche erfaßt: Ein Phasenübergang (*Ordnungs-Unordnungs-Übergang*) $c(2 \times 2) \rightarrow$ “Gittergas” bei $\theta_{Ag} \leq 1$ ML bzw. bei $\theta_{Ag} > 1$ ML zu “Gitterflüssigkeit” zwischen ca. 580-700 K (vgl. Kap. 6.2.2.1) und ein *Ordnungs-Ordnungs-Übergang* zwischen RT und ca. 580 K (vgl. Kap. 6.2.2.2), der seinerseits beim Abkühlen der Probe eine (1×3) -Phase durchläuft (Pfeil in der Abb. 5.30). In beiden Fällen suggeriert das Vorhandensein der Hysterese (vgl. S. 68) Umwandlungen 1. Ordnung [Mue96].

5.4.3 Zeitabhängigkeit; Hysterese-Effekte

Die reversible Umwandlung einer $c(2 \times 2)$ - in eine (1×4) -Ag-Phase vollzieht sich mit einer Hysterese. Hysteresen deuten oftmals, wie bereits auf Seite

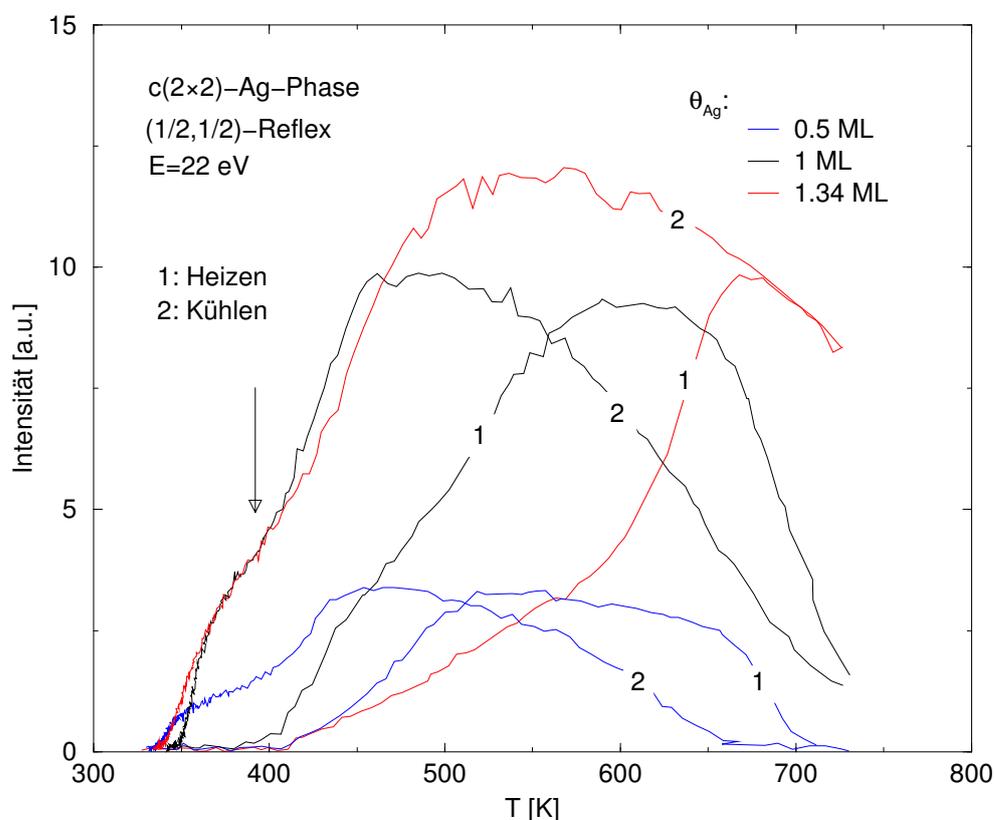


Abbildung 5.30: Hystereseeffekte bei Heiz/Kühl-Zyklen der Probe ($c(2 \times 2)$ -Phase).

Hystereseerscheinung einer $c(2 \times 2)$ -Phase beim Heizen und Kühlen der Probe für verschiedene Bedeckungen. Bei Oberflächentemperaturen um 400 K bildet sich beim Abkühlen der Probe eine (1×3) -Phase (Pfeil).

68 erläutert wurde, auf metastabile Phasen bzw. verzögerte Gleichgewichtseinstellungen infolge von kinetisch gehemmten Prozessen hin. Wenn man in dieser Situation dem System “mehr Zeit” zur Einstellung des Gleichgewichts gibt, sollte die Hysterese kleiner werden oder gar ganz verschwinden. Abbildungen 5.31 und 5.32 zeigen den Einfluß der Heizrate auf die Breite der Hysterese, wobei hier bei gleicher Oberflächenbedeckung sowohl Heizrate als auch End- bzw. Anfangstemperatur des Experiments variiert wurden. Man erkennt, daß die Abnahme der LEED-Intensität der (1×4) -Phase bzw. die Zunahme der Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase mit steigender Heizrate und beim Heizen der Probe etwas verzögert wird. Die Wendepunkte der Intensitätskurven, die mit der schnelleren Rate von 3 K/s aufgenommen wurden (rot in Abb. 5.31), liegen für beide Phasen um ca. 50 K höher als die für die langsameren Messungen mit

0.5 K/s (blau). Beim Kühlen der Probe mit der in beiden Fällen gleichen Rate von 0.5 K/s fällt allerdings kein Unterschied auf. Etwas anders verhält sich die gleiche Probe mit 1.46 ML Silber, wenn die Heizrate nur um das Vierfache

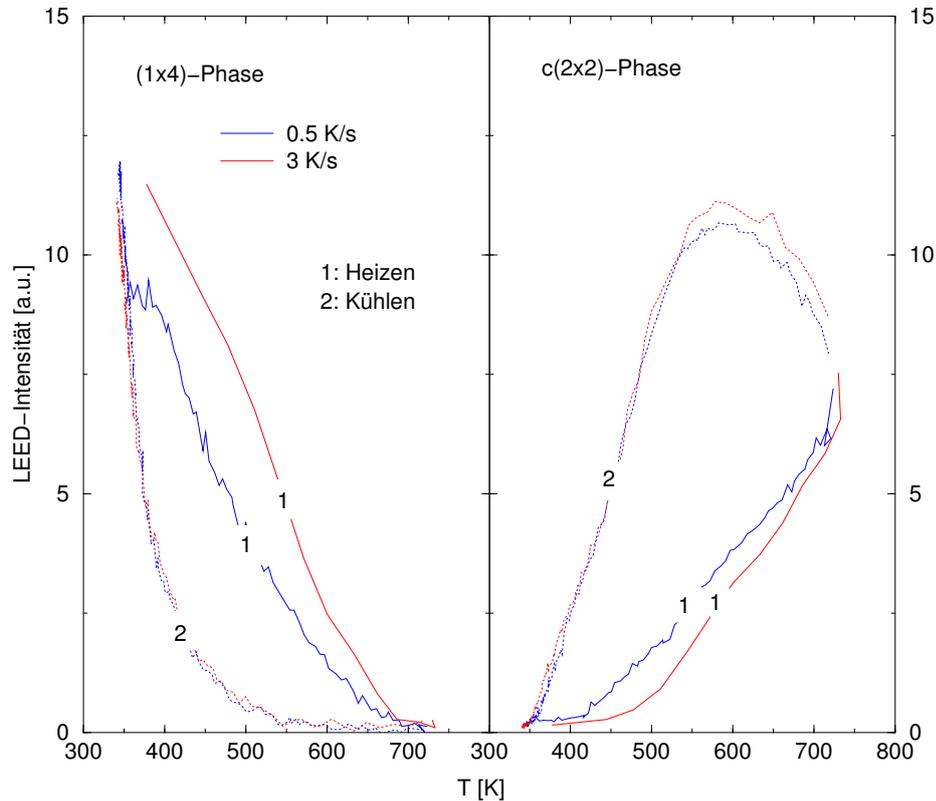


Abbildung 5.31: Kinetik der $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung, Teil 1. *Einfluß der Heizrate auf die Breite der Hysterese für (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Phase bei $\theta_{Ag} = 1.46$ ML. Die Probe wurde ab RT bzw. bis RT geheizt bzw. gekühlt. Die Kühlrate beträgt in beiden Fällen 0.5 K/s.*

erhöht und die Temperatur der Oberfläche bis auf ca. 120 K abgesenkt wird (Abb. 5.32). Hier gibt es kaum eine Veränderung des Kurvenverlaufs für beide Phasen beim Heizen der Probe, beim Kühlen liegt aber der Wendepunkt der schnelleren Messung (2 K/s, rot) für die (1×4) -Phase um ca. 100 und für die $c(2 \times 2)$ -Phase um etwa 40 K höher als bei Messungen mit 0.5 K/s (blau). Im Grunde zeigen die Messungen ein für ein mehrkomponentiges und in mehreren Phasen existierendes System *unerwartetes* Verhalten. Ausgehend von der Vorstellung, daß bei dieser Phasenumwandlung eine bestimmte Ag-Stoffmenge auf der Oberfläche umverteilt werden muß und daß der Übergang thermisch aktiviert ist, würde man bei einem schnelleren Heiz- bzw. Kühlvorgang eine

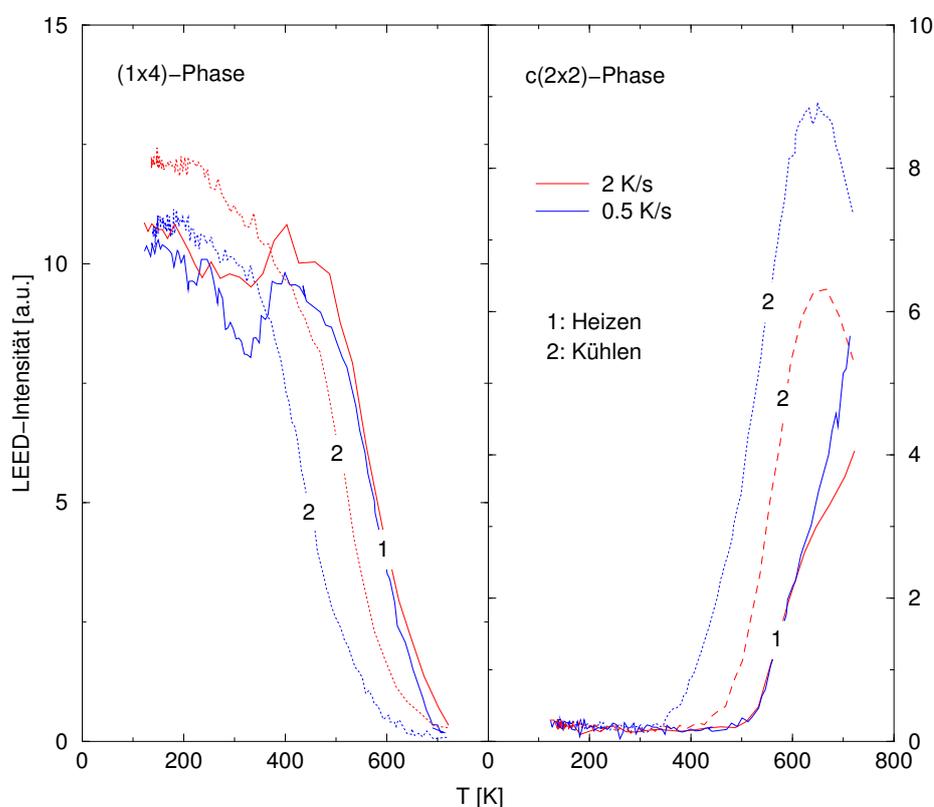


Abbildung 5.32: Kinetik der $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung, Teil 2. Gleiche Darstellung der $I(T)$ -Kurven für beide Phase wie in Abb. 5.31, mit dem Unterschied, daß die Heizrate bis auf 2 K/s erhöht und die Temperatur der Probe bis auf 120 abgesenkt wurde. $E = 22$ eV, $\theta = 1.46$ ML.

Verbreiterung und keine Verringerung der Hysterese, wie sie z.B. in Abb. 5.32 zu sehen ist, erwarten. Denn beim Wechsel des Adsorptionsplatzes muß ein Adatom eine Diffusionsaktivierungsbarriere überwinden. Je schneller nun das System aufgeheizt wird, desto träger werden die adsorbierten Atome auf die zugeführte thermische Energie reagieren und entsprechend länger auf ihren ursprünglichen Plätzen verweilen. Würde man umgekehrt die Oberflächentemperatur sehr langsam (infinitesimal) erhöhen bzw. erniedrigen, würde man im Idealfall einen Phasenübergang bei einer definierten Temperatur und *keine* Hysterese beobachten. Kinetische Effekte würden keine Rolle spielen, weil sich das System stets nahe am Gleichgewicht befände. Die Phasenumwandlung würde dann erst unmittelbar bei der eigentlichen Umwandlungstemperatur auftreten, und zwar während des Heizens genauso wie während des Abkühlens.

Zu den zeitintensiven Messungen an der Probe mit gleichbleibender Ag-

Bedeckung, zu denen unter anderem auch die LEED-Messungen mit Heizratenvariation gehören, muß man allerdings anmerken, daß die Reproduzierbarkeit einiger Resultate mit einer langen Experimentierzeit eingeschränkt ist. Die Ursache dafür liegt in der Adsorption von oberflächenaktiven Gasen – hauptsächlich CO – aus dem Restgas der Apparatur. Abbildung 5.33 zeigt zwei LEED-Messungen der $c(2 \times 2)$ -Phase, die bei sonst gleichbleibenden Be-

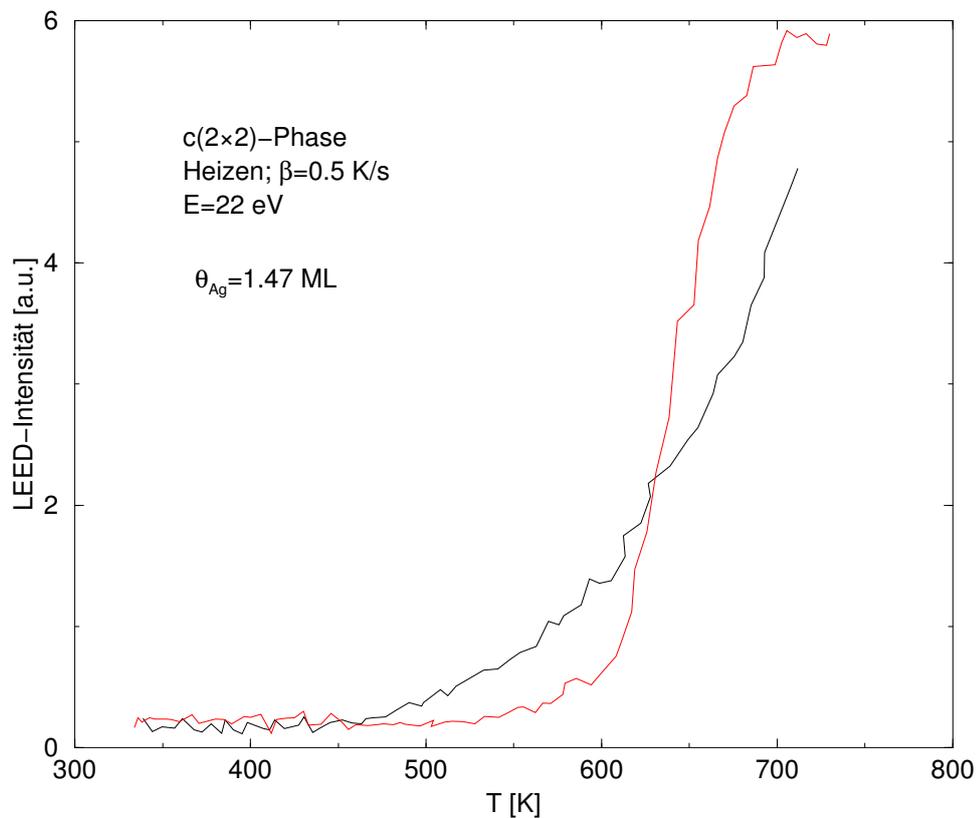


Abbildung 5.33: Einfluß der Restgasadsorption auf die Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -Phase.

Zwei LEED- $I(T)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase beim Heizen der Probe mit gleichbleibender Bedeckung. Zwischen den Spektren liegen LEED-, $I(T)$ -Messungen und mindestens 2 Std. Experimentierzeit.

dingungen wie Ag-Bedeckung, Heizrate der Probe, Restgasdruck der Kammer, aber zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Ag-Filmpräparation durchgeführt wurden. Während die unmittelbar nach der Herstellung des Films durchge-

führte Messung (rot)⁷ einen gut ausgeprägten s-förmigen Verlauf hat und eine Phasenumwandlung ab ca. 600 K anzeigt, steigt die Intensität der späteren $I(T)$ -Messung (schwarz) bereits ab ca. 460 K monoton an, und die Phasenumwandlung erstreckt sich über einen viel breiteren Temperaturbereich. Zwischen den beiden Messungen liegen eine LEED- $I(V)$ - und eine LEED- $I(T)$ -Messung und daher mindestens 2 Stunden Experimentierzeit.

5.5 Einfluß vom Kohlenstoffmonoxid auf die Phasenumwandlung

Gestützt auf die Erkenntnisse aus den beiden vorhergehenden Kapiteln wurde versucht, den Einfluß des Kohlenstoffmonoxids auf die Phasenumwandlung genauer zu untersuchen. Dabei wurde sowohl der CO -Partialdruck bei konstanter Oberflächentemperatur als auch die Temperatur der Probe beim konstanten CO -Druck variiert.

Einen deutlichen Hinweis auf eine nicht vernachlässigbare Aktivität der Restgasmischung (der CO -Anteil beträgt etwa 10%) lieferte eine in Abbildung 5.34 dargestellte LEED- $I(T)$ -Messung einer Ag-Probe, die etwa 20 Stunden dem Restgas ausgesetzt war. Hier sind zwei gleich hintereinander durchgeführte LEED-Messungen dargestellt – Messung **1** nach 20 Std. der Restgasexposition und eine gleich darauf folgende Messung **2** (rote und blaue Kurven). Wie man erkennen kann, unterscheiden sich die Messergebnisse drastisch voneinander. Am Anfang der Messung **1** war mit LEED *keine*, bei Raumtemperatur sonst stabile, (1×4) - sondern eine (1×1) -Phase zu sehen. Ab ca. 600 K steigt die Intensität der (1×4) -Phase (blau) innerhalb von 20 K steil an, durchläuft ein Maximum und fällt bereits bei ca. 640 K bis auf null ab. Die Phasenumwandlung vollzieht sich also in einem Temperaturintervall von nur etwa 20 K; die Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase (rot) steigt ab 640 K weiterhin um ca. 50% an und erreicht bei etwa 670 K ihr Maximum. Vergleicht man dieses Ergebnis mit einem CO -Restgas-Thermodesorptionsspektrum, das von einer mit 0.5 ML Ag vorbelegten $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche aufgenommen wurde (vgl. z.B. Abb. 5.61 oder 5.60), so kann man klar feststellen, daß der Anstieg der Intensität der (1×4) -Phase und die eigentliche Phasenumwandlung unmittelbar mit der Desorption des dissoziativ gebundenen

⁷Zwischen dem Endpunkt der Filmherstellung und der eigentlichen LEED- $I(T)$ -Messung wurden im Mittel etwa 20 Minuten für die Ausrichtung der Probe und instrumentelle Einstellungen zur Aufnahme der Spektren gebraucht. Der Restdruck der Kammer in der Zeit betrug ca. 8×10^{-10} mbar.

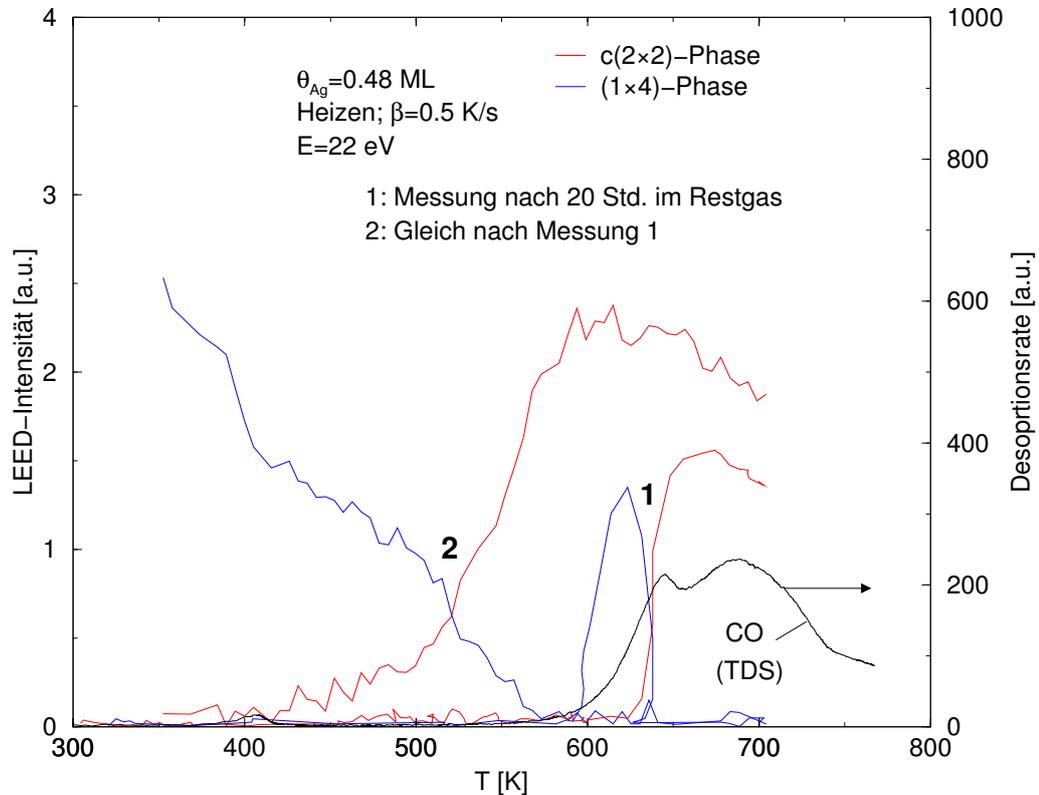


Abbildung 5.34: Verlauf der Phasenumwandlung bei unterschiedlicher Restgasexpositionszeit und konstanter Ag-Bedeckung der Probe.

Die Phasenumwandlung setzt sofort ein, sobald die Temperatur einer mehrere Stunden dem Restgas ausgesetzten Probe bis auf die Desorptionstemperatur des dissoziiert gebundenen CO erhöht wird (1). Eine unmittelbar danach durchgeführte Messung zeigt einen völlig anderen Intensitätsverlauf (2). Am Anfang der Messung 1 war eine (1x1)-Phase zu sehen. Das CO-Desorptionsspektrum für $\theta_{Ag} = 0.36$ ML stammt aus Abb. 5.60.

Kohlenstoffmonoxids aus dem β_1 -Zustand ab ca. 600 K verbunden und stark daran gekoppelt ist. Hier muß man allerdings beachten, daß die LEED- und TD-Messungen mit einer unterschiedlichen Heizrate, 0.5 K/s für LEED- und 3 K/s für TD-Experimente, durchgeführt wurden. Ähnliche Phänomene wurden bereits früher an Adsorptionssystemen mit dem Kohlenstoffmonoxid als eine weitere Komponente beobachtet. Aus der Arbeit am $Au/Re(10\bar{1}0)$ -System ist bekannt, daß die Struktur der Au-Filme durch Population der dissoziativen β -Desorptionen von CO reversibel verändert werden kann [Pau11]. Dort wurde gezeigt, daß es möglich ist, durch eine Erhöhung des Partialdrucks

von CO in der Reaktionskammer eine (1×3) - in eine (1×4) -Phase und diese schließlich reversibel weiter zur pseudomorphen (1×1) -Au-Phase zu komprimieren. Die verdichtete Phase konnte, wie im vorliegenden Fall, durch Thermodesorption von CO wieder in eine weniger dichte Phase umgewandelt werden. Der Silberfilm zeigt völlig andere Eigenschaften, wenn die Zeit, in der die Probe dem Restgas unterhalb der Desorptionstemperatur von CO ausgesetzt war, verkürzt wird. Dabei verlagert sich die Phasenumwandlung zu tieferen Temperaturen – die Umwandlung setzt bereits bei ca. 420 K ein – und erstreckt sich über einen wesentlich größeren Temperaturbereich (Messung **2**). Außerdem erfolgt die Phasentransformation gleich aus einer (1×4) - und nicht aus einer durch CO komprimierten (1×1) -Phase. Die Menge an CO , das aus dem Restgas zwischen dem Ende der Messung **1** und dem Anfang der Messung **2** adsorbiert wurde, läßt sich bei 20 Minuten Expositionszeit und ca. 1×10^{-10} mbar CO -Partialdruck (1/10 von 1×10^{-9} mbar des Gesamtrestgasdrucks) auf etwa 0.1 L abschätzen.

Im folgenden Experiment wurde der Einfluß des Restgases auf die Änderung der Phasenintensitäten bei *konstanter* Oberflächentemperatur untersucht. Die Temperatur der Probe wurde dabei so gewählt, daß die dissoziative CO -Adsorption (β -Zustände), die zwischen 185 und 200 kJ/mol Bindungsenergie freisetzt und als treibende Kraft der Transformation fungieren kann, möglich ist. Bei den gewählten Temperaturen findet auch keine Rekombination der CO -Fragmente statt, was bedeutet, daß die CO -Desorptionsrate verschwindend klein ist und man daher keine desorbierenden CO -Moleküle nachweisen kann [PPC04]. In Abbildung 5.35 sind Intensitätsänderungen der beiden Phasen beim Kühlen der Probe von 700 bis auf 450 K dargestellt. Ab 700 K zeigen die Kurven einen typischen konkaven bzw. konvexen Verlauf. Bei 520 K wurde der Kühlvorgang abgebrochen und die Temperatur für etwa 17 Minuten konstant gehalten. Danach wurde die Probentemperatur innerhalb von 30 Sekunden auf 500 K abgesenkt und erneut für 5 Minuten unverändert gelassen. Nach einer anschließenden Temperaturabsenkung wurde die Probe für weitere 5 Minuten bei 450 K gehalten. Wie man erkennt, nimmt die Beugungsintensität der entsprechenden Phasen in den Bereichen der konstanten Temperatur ab (für die $c(2 \times 2)$ -Phase) bzw. zu (für die (1×4) -Phase). Würde man dieses Verhalten auf eine durch CO -Adsorption bedingte Kompression der $c(2 \times 2)$ - in die (1×4) -Phase beziehen, würde das Verhältnis der Intensitätsänderung pro Zeiteinheit ($\Delta I/\Delta t$) bei gleichbleibendem Restgasdruck damit im Einklang stehen, da dieses Verhältnis für beide Temperaturen gleich ist. Zugleich ist aber diese zeitabhängige Intensitätsänderung für den Übergang von 520 bis auf 500 K um das 25-fache größer als für die Bereiche mit der konstanten Temperatur. Das würde bedeuten, daß beim Abkühlen der Probe

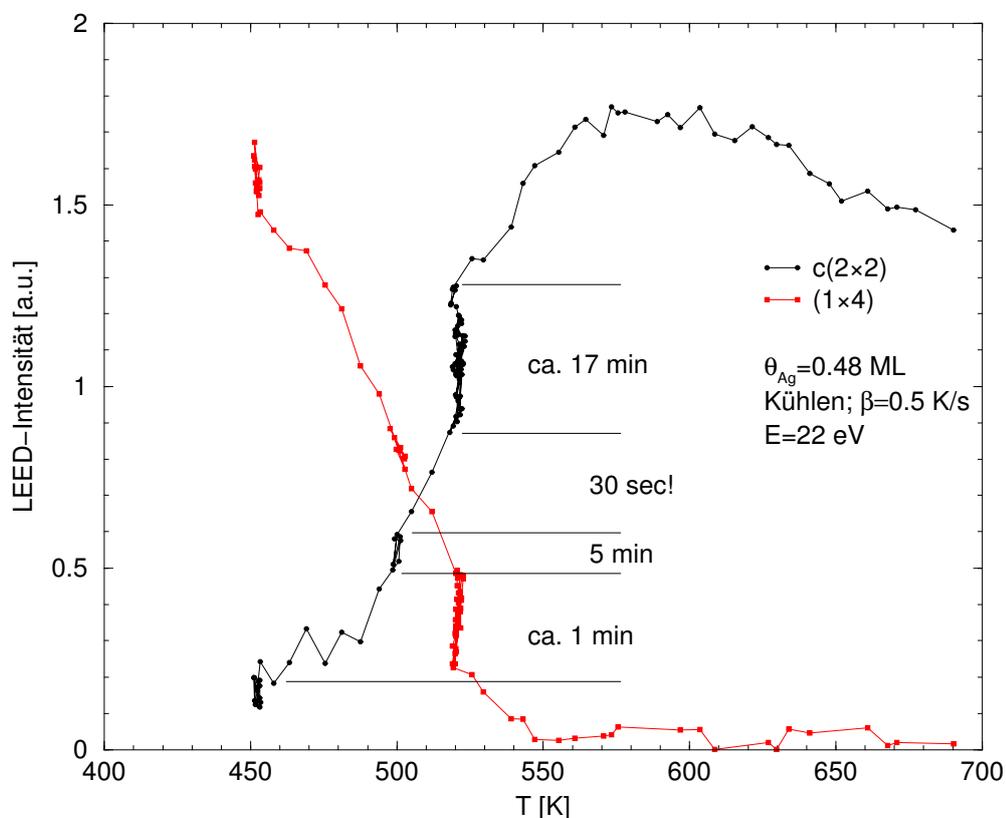


Abbildung 5.35: Änderung der LEED-Intensitäten einer (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Phase bei einer $I(T)$ -Messung mit teilweise isothermen Bedingungen; Kühlen. Ein LEED- $I(T)$ -Spektrum einer Probe mit $\theta_{Ag} = 0.48$ ML. Anhäufungen der Punkte zeigen Bereiche konstanter Temperatur: 520, 500 und 450 K. Die Zeit, für die im System isotherme Bedingungen eingestellt wurden, ist ebenfalls angegeben.

von 520 bis auf 500 K innerhalb von *nur 30 Sekunden eine etwa 25-fache Stoffmenge* an Kohlenstoffmonoxid adsorbieren würde; man würde dabei auch erwarten, daß sich bei 500 K die LEED-Intensität weiterhin mindestens genauso stark mit der Zeit ändern sollte, was offensichtlich *nicht* der Fall ist. Man kann also daraus schlußfolgern, daß die Adsorption von *CO aus dem Restgas* der Apparatur zwar einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Phasentransformation hat, diese aber nicht grundsätzlich hervorruft. Insofern bewirkt die Koadsorption von *CO* lediglich unerwünschte Nebenreaktionen, die das Gesamtbild komplizierter machen, aber vermutlich nicht für die zuvor diskutierten Phasenübergänge verantwortlich sind. Leider konnte die *CO*-Adsorption bei herrschenden Experimentierbedingungen nur minimiert und

nie völlig unterdrückt werden. Um die Probe von 700 K bis auf RT abzukühlen, wurden typischerweise etwa 15 Minuten benötigt. In dieser Zeit wurden höchstens etwa 0.07 L CO aus dem Restgas adsorbiert. Man muß allerdings bedenken, daß sich die Probe während des gesamten Experiments vor einer heißen LEED-Kanone befand (ca. 10 cm), die ihre unmittelbare Umgebung (Apparaturteile) ständig aufheizte und somit zu einem *lokalen* Anstieg der CO -Desorption führte. Die Probe wurde dadurch vermutlich einem erhöhten effektiven CO -Druck ausgesetzt.

In den zwei nachfolgend beschriebenen Experimenten wurde überprüft, ob das dissoziiert gebundene Kohlenstoffmonoxid tatsächlich die beobachtete Phasenumwandlung erzwingen kann; die *molekularen* α -Zustände von CO sollten dagegen keine Auswirkungen auf die Transformation haben, da sie auf einer partiell mit Silber bedeckten Oberfläche unter Restgasbedingungen kaum besetzt werden (vgl. Abb. 5.60). Ferner ist von Interesse, inwieweit die Adsorption von *molekularem* CO die Kinetik der Phasenumwandlung und deren Reversibilität beeinflussen kann.

Zur besseren Übersicht wurden die LEED-Intensitäten der beiden Ag-Phasen im ersten Experiment (Abb. 5.36) gegen die Zeit aufgetragen (blau, rot); der zeitliche Verlauf der Oberflächentemperatur ist ebenfalls dargestellt (schwarz). Am Anfang der Messung im *Restgas* zeigt die Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase beim Abkühlen der Probe von 700 K den bereits erwähnten Ordnungs-Unordnungs-Übergang (vgl. Abb. 6.7 und S. 73) und eine Abnahme der Intensität ab ca. 600 K als Folge einer teilweise erfolgenden Phasenumwandlung; die Intensität der (1×4) -Phase steigt dabei entsprechend etwas an. Sobald die Temperatur der Probe bei 550 K konstant gehalten wird, bleiben die Phasenintensitäten über 7 Minuten bei 5×10^{-10} mbar Restgasdruck unverändert. Bei der folgenden isothermen Adsorption von 2 L CO stellt man fest, daß die bei dieser Temperatur sonst stabile $c(2 \times 2)$ -Phase vollständig in die (1×4) -Phase umgewandelt werden kann. Die Beugungsintensität der (1×4) -Phase bleibt nach dem Abschalten des CO -Drucks weiterhin konstant. Wird die Temperatur der Probe über die Desorptionsmaxima der β -Zustände des dissoziiert gebundenen CO wieder bis auf 700 K erhöht, verwandelt sich die (1×4) -Phase zurück in die $c(2 \times 2)$ -Phase. Nachdem die Probenheizung ausgeschaltet wurde und die Probe sich "natürlich", d.h. ohne Gegenheizung, abgekühlt hat (etwa 15 Minuten), fand erneut die rückläufige $c(2 \times 2) \rightarrow (1 \times 4)$ Phasenumwandlung statt. Die LEED-Intensität der dabei gebildeten (1×4) -Phase konnte anschließend durch Adsorption von 0.6 L CO weiter um etwa das 2-fache erhöht werden.

In der nächsten Messung wurde die Temperatur der Probe während des Dosierens von CO bei ca. 620 K konstant gehalten. Die Wahl dieser Temperatur,

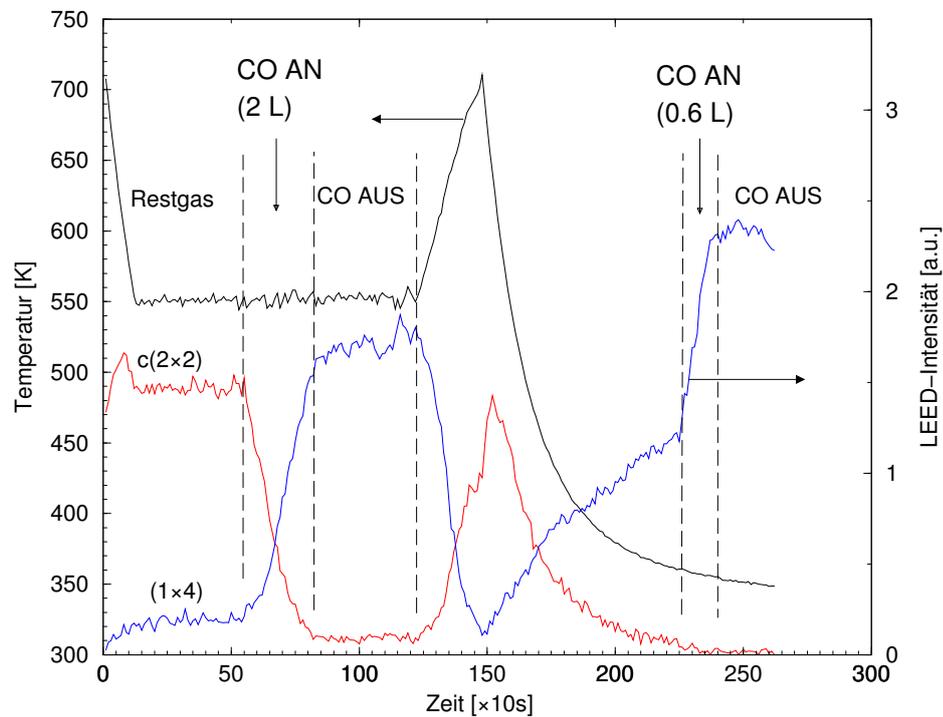


Abbildung 5.36: Reversibilität einer $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der CO-Desorptionskinetik bei ca. 550 K.

Die Phasentransformation kann durch Adsorption von molekularem CO bei hohen Temperaturen erzwungen werden. Die Umwandlung ist reversibel, sobald die Temperatur der Probe über 600 K erhöht wird.

bei der das dissoziativ gebundene CO die Re-Oberfläche durch assoziative Desorption als intaktes Molekül wieder verlassen kann, diente dem Versuch, etwaige CO-induzierte Kompressionen des Ag-Films bei isothermen Bedingungen möglichst rückgängig zu machen. Wie im letzten Experiment konnte die Phasenumwandlung durch CO, allerdings aufgrund gleichzeitig ablaufender Ad- und Desorptionsprozesse mit einer viel höheren Dosis von mindestens 17 L, eingeleitet werden (Abb. 5.37). Nach dem Abschalten des CO-Drucks setzte sich dessen Desorption weiter fort, nun über eine Entleerung der β -Desorptionszustände von CO mit einer endlichen Desorptionsrate. Als Folge findet eine Rückumwandlung von der $c(2 \times 2)$ - in die (1×4) -Phase statt, die auch nach langem Warten nicht vollständig ist: Nach 45 Minuten hat weder die $c(2 \times 2)$ - noch die (1×4) -Phase ihren ursprünglichen Intensitätswert vor der CO-Dosierung erreicht, und die Intensitätskurven nähern sich eher asymptotisch einem kleineren bzw. höheren Intensitätsgrenzwert an. Das kann durch eine nicht genügend hohe Temperatur der Oberfläche erklärt werden,

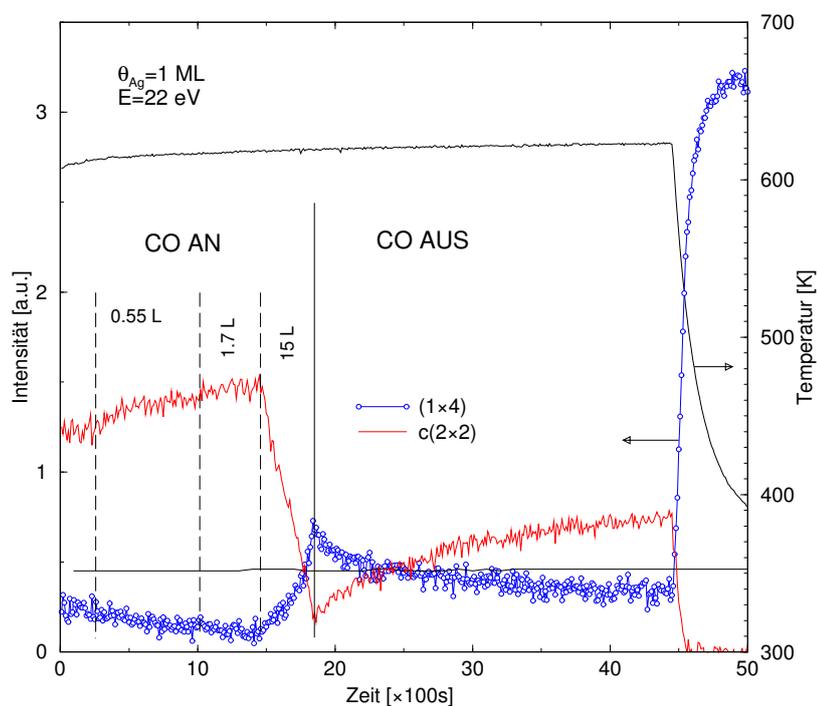


Abbildung 5.37: Isotherme Kompression einer $c(2 \times 2)$ -Hochtemperaturphase durch Adsorption von CO ; $T = 620$ K; LEED: 22 eV.

Die Ausbildung einer (1×4) -Phase geht zurück, nachdem kein CO mehr angeboten wird (CO -Desorption). Bei einer Abkühlung der Probe findet die Phasenumwandlung innerhalb von 2 min statt. Zur Auswertung wurden vier $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflexe der $c(2 \times 2)$ - und zwei $(0, \frac{3}{4})$ -Reflexe der (1×4) -Phase verwendet.

die dafür sorgt, daß die energetisch höher gebundenen CO -Zustände, d.h. β_2 - und β_3 -Zustände, nicht oder nur mit einer sehr kleinen Desorptionsrate desorbieren und somit einer ungehinderten Expansion der (1×4) -Phase entgegenwirken. Diese durch die adsorbierten CO -Fragmente eingeschränkte Bewegungsfreiheit (hiermit ist eine 2D-Translation der Atome über große Areale der Oberfläche und nicht etwa eine höhere Diffusionsbarriere gemeint) der Ag -Atome ist vermutlich auch für den ungewöhnlichen Verlauf der Phasenumwandlung verantwortlich, die beim anschließenden freien Abkühlen der Probe ($\beta \approx 1$ K/s bis ca. 450 K) beobachtet wurde. Sie vollzieht sich in weniger als 2 Minuten (jeder Meßpunkt der Kurven wurde in einem Zeitintervall von 10 Sekunden aufgenommen) und ist bereits bei ca. 510 K vollständig. Dieses Ergebnis stimmt mit dem an einem frisch präparierten Ag -Film erhaltenen Resultat (vgl. Abb. 5.28 für $\theta_{Ag} = 1$ ML) nicht überein und zeigt

demnach eine gegenüber einem nicht mit CO kontaminierten System deutliche Veränderung der Kinetik. Adsorption von CO bei einer noch höheren Oberflächentemperatur macht den Kompressionsprozeß irreversibel, wie aus

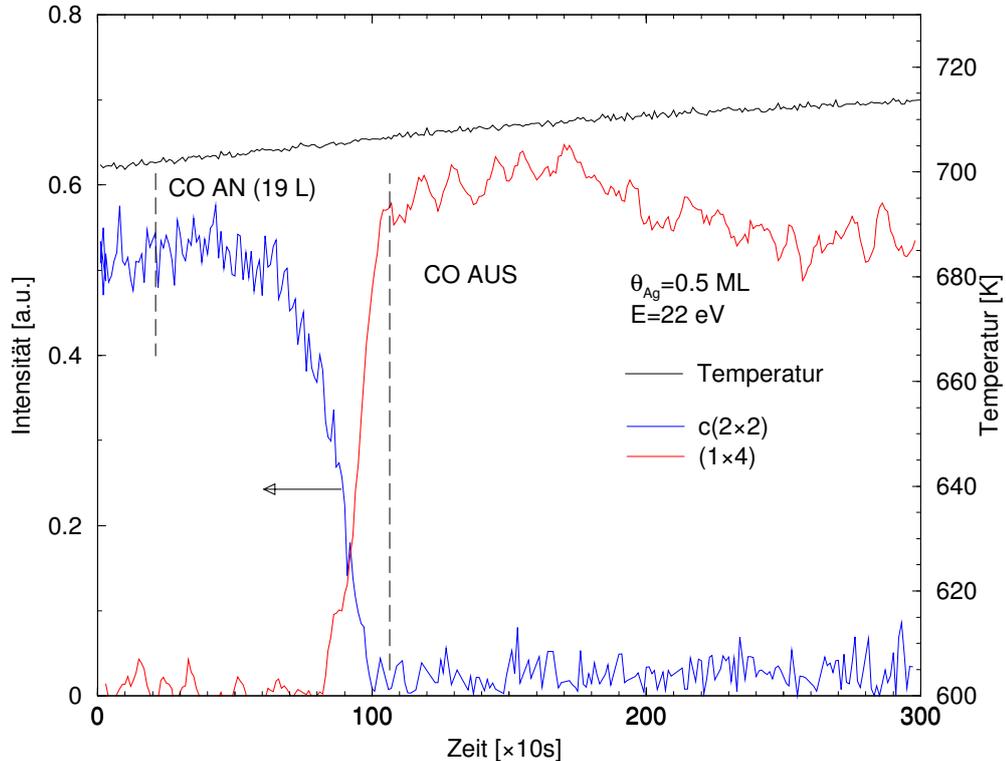


Abbildung 5.38: Reversibilität einer $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der CO -Desorptionskinetik bei ca. 700 K.

CO -induzierte Umwandlung einer $c(2 \times 2)$ - (blau) in eine (1×4) -Phase (rot) bei $\theta_{Ag} = 0.5 \text{ ML}$. Die Temperatur (schwarz) stieg beim Experiment von ca. 700 K um $\approx 15 \text{ K}$ an. Nach dem Abschalten des CO -Drucks bei ca. 17 min findet keine Rückumwandlung statt – die Kompression ist irreversibel. Die LEED-Bilder zur Auswertung wurden bei 22 eV aufgenommen.

dem Intensitätsverlauf des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ - bzw. $(0, \frac{3}{4})$ -Beugungsreflexes der $c(2 \times 2)$ - bzw. (1×4) -Phase für $\theta_{Ag} = 0.5 \text{ ML}$ in der Abb. 5.38 entnommen werden kann.

Um die Konsequenzen aus der CO -Adsorption und dem damit verbundenen Phänomen der Kompression des Silberfilms quantitativ und vollständig zu beschreiben, bedarf es einerseits eines direkten Vergleichs der isothermen Meßergebnisse eines vollkommen CO -freien mit denen eines in einer CO -Atmosphäre befindlichen Systems. Andererseits sollte bei ebenfalls gleichbleibender Ober-

flächenbedeckung innerhalb einer Messreihe wiederholte Anwendung von verschiedenen CO -Dosen möglich sein. Dazu ist es unerlässlich, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu jedem Zeitpunkt eines Experiments, ob mit oder ohne CO -Dosierung, überprüfbar bzw. gewährleistet ist. Dieses wichtige und entscheidende Kriterium kann allerdings in einem zumindest partiell mit CO kontaminierten $Ag/Re(10\bar{1}0)$ -System nicht erfüllt werden. Denn um den CO -freien Zustand der Probe wieder herstellen zu können, damit z.B. aufeinanderfolgende CO -abhängige $I(T)$ -Messungen bei gleicher Silberbedeckung möglich sind, müßte die Temperatur der Oberfläche mindestens bis auf 900 K gebracht werden, was zum Verlust der Ag-Stoffmenge durch Desorption und folglich zu ungleichen Anfangsbedingungen einer Experimentreihe führen würde. Während man beim Arbeiten im Restgas durch zügiges Durchführen der Experimente den Einfluß von CO minimieren kann, entsteht durch Dosieren von molekularem CO ein neues und zumindest bezüglich der CO -Komponente undefiniertes System. Ein klares Beispiel dafür liefert die zuletzt dargestellte Messung (Abb. 5.38), in der das untersuchte System, trotz eines langen Temporns der Probe bei hoher Temperatur, seinen Ausgangszustand nicht wieder erreicht.

Ein anderer Aspekt, der eher eine technische Schwierigkeit darstellt, liegt selbst in dem Dosieren vom CO , das nur schwer rasch wieder aus der Apparatur abgepumpt werden kann. In den meisten Fällen, besonders wenn hohe CO -Drücke angewendet werden, muß die gesamte Kammer ausgeheizt werden, um wieder ein hohes Vakuum mit einer CO -armen Restgaszusammensetzung zu erreichen.

5.6 LEED- $I(V)$ -Messungen zur Strukturbestimmung der Silberphasen

5.6.1 Die Ag (1×1) -Phase und die Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität

Die $I(V)$ -Daten der Silber- (1×1) -Phase wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 120 K gesammelt. In den Abbildungen 5.39 und 5.40 sind normierte LEED- $I(V)$ -Spektren für 8 Beugungsreflexe bei unterschiedlicher Oberflächenbedeckung, nämlich 2 ML (schwarz) und 2.2 ML (rot), dargestellt. Zusätzlich sind Kurven einer bei 120 K durchgeführten Messung für $\theta_{Ag} = 2$ ML (blau) aufgetragen. Aus den Positionen von Extremwerten der Kurven (Peakmaxima und -minima) auf der Energieskala läßt sich

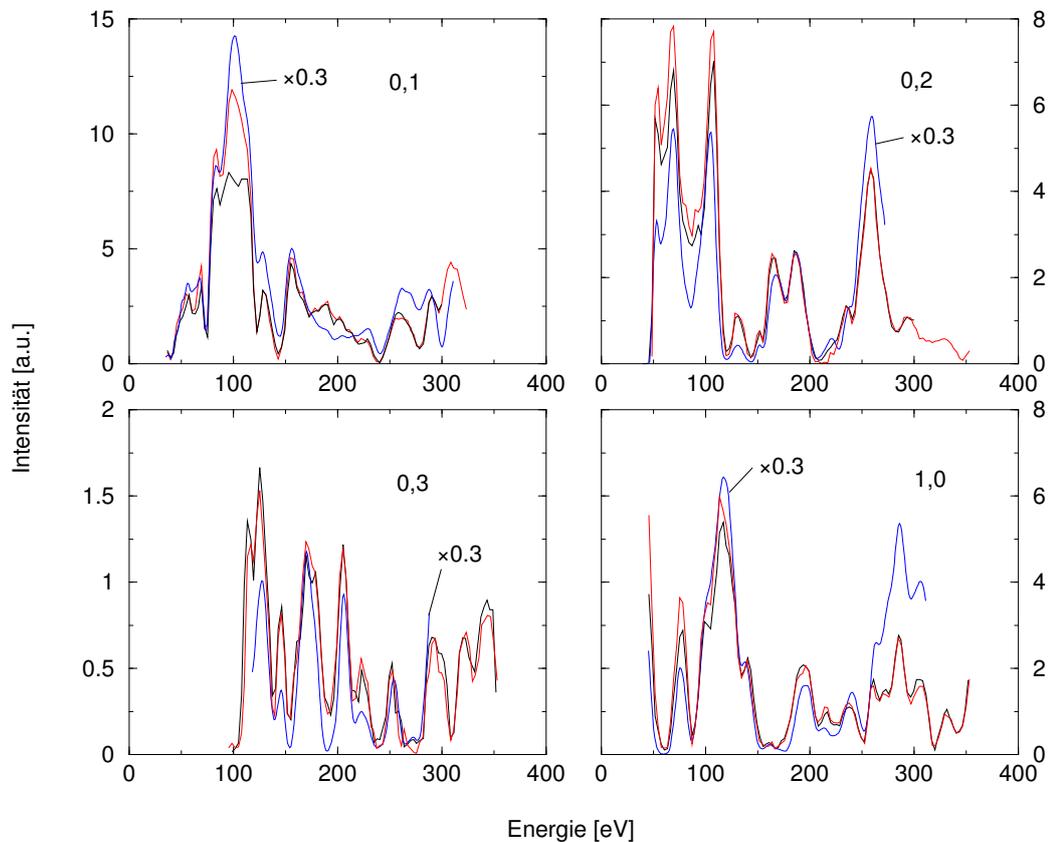


Abbildung 5.39: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -Ag-Phase bei verschiedenen Oberflächenbedeckungen, Teil 1.

$I(E)$ -Spektren einer (1×1) -Ag-Phase bei $\theta_{Ag} = 2$ (schwarz) und 2.2 ML (rot) bei RT. Die blauen Kurven wurden bei 120 K und $\theta_{Ag} = 2$ ML gesammelt. Die Intensität der Messung bei 120 K ist skaliert und ist um ca. 33-fache höher als abgebildet.

eindeutig ersehen, daß es sich um die gleiche Oberflächenstruktur handelt, nämlich, wie im Kapitel 6.4 gezeigt wird, um eine (1×1) -2Ag-Phase, die zwei Ag-Atome pro Oberflächenelementarzelle enthält. Das bedeutet, daß eine Erhöhung der Oberflächenbedeckung von 2 ML um 10% *keine* Veränderung der Struktur des Silberfilms hervorruft, obwohl das MEED-Experiment auf eine zunehmend rauhe Oberfläche hinweist (vgl. Abb. 5.18 oder 5.8). Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die MEED-Messungen bei einer deutlich höheren Oberflächentemperatur als die LEED- $I(V)$ -Messungen durchgeführt wurden und daß frühere STM-Untersuchungen [Vol99] und TDS-Experimente klar einen nicht geschlossenen Ag-Film für $\theta_{Ag} = 2$ ML zeigen. Den CO -

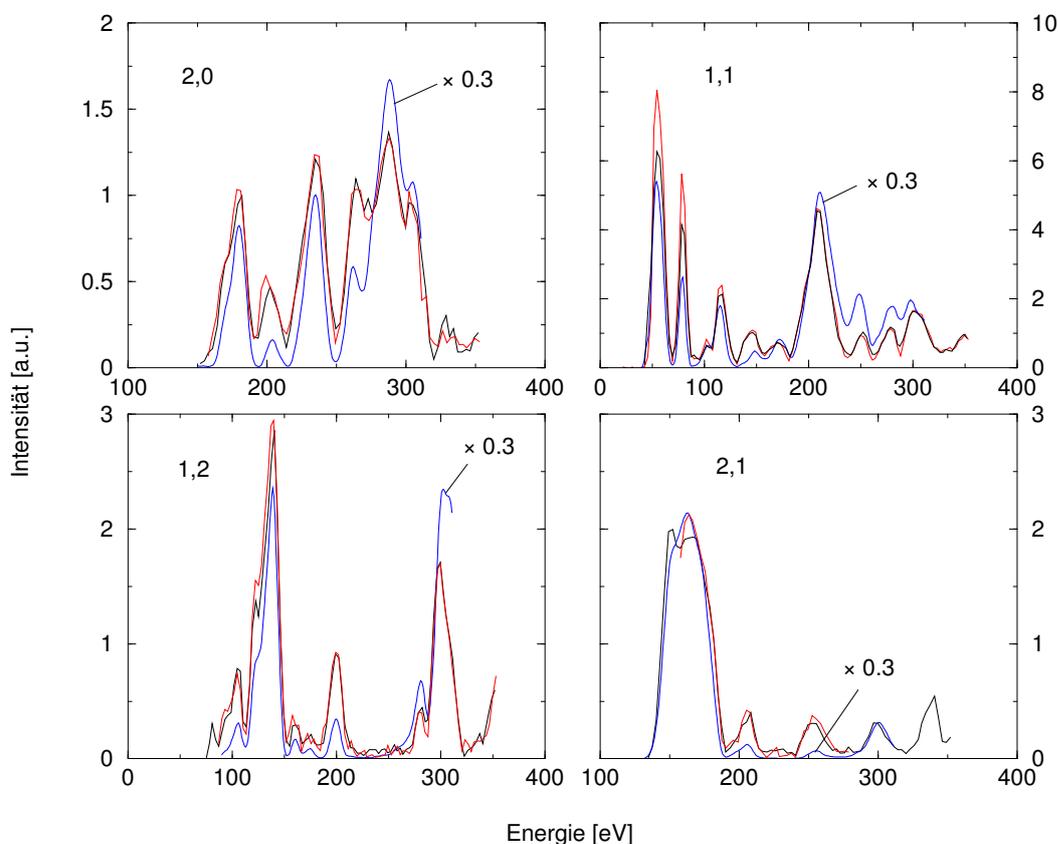


Abbildung 5.40: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -Ag-Phase bei verschiedenen Oberflächenbedeckungen, Teil 2.

Weitere LEED- I, V -Spektren der (1×1) -Ag-Phase. Die Bezeichnung der Kurven ist die gleiche wie in Abb. 5.39.

Desorptionsexperimenten im Kapitel 5.7.3 kann man zum Beispiel entnehmen, daß bei einer Erhöhung der Bilagenbedeckung um 0.2 ML die CO -Adsorption um etwa $1/3$ zurückgeht und kaum noch nachweisbar ist. Aus diesem Befund geht auch hervor, daß CO offenbar nur auf den *freien* Re-Adsorptionsplätzen dissoziativ adsorbiert wird, die mit steigender Ag-Bedeckung mit Silberatomen zugedeckt werden. Der Adsorbatfilm wird geschlossen, und CO -Adsorption findet nicht mehr statt.

Die bei 120 K feststellbare, bis zu 33-mal höhere Intensität der I, V -Spektren ist auf die viel geringere mittlere thermischen Auslenkung der Atome zurückzuführen und kann im Rahmen einer kinematischen Näherung der Elektronenbeugung folgendermaßen ausgedrückt werden [EK85]:

$$I = I_0 \cdot e^{-2M} \quad \text{mit} \quad 2M = \frac{12 \cdot h^2 \cdot \cos^2 \varphi}{m_a \cdot k_B \cdot \lambda^2 \cdot \theta_D^2} \cdot T. \quad (5.1)$$

Darin bedeuten I_0 = Beugungsintensität an einem starren Gitter, φ = Beugungswinkel der Elektronen bezüglich der Einfallrichtung, m_a = Masse des streuenden Atoms, h und k_B = Planck-, bzw. Boltzmannkonstante, λ = Wellenlänge der Elektronen, θ_D = Debyetemperatur. Demnach nimmt die Beugungsintensität exponentiell mit zunehmender Temperatur ab. Aus einer semi-logarithmischen Auftragung von I/I_0 gegen T bei einer festgelegten Elektronenenergie (nach deBroglie-Beziehung ist $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$, m_e -Masse des Elektrons) kann der Debye-Waller-Faktor, e^{-2M} , aus der Steigung der erhaltenen Geraden berechnet werden. Dieser Wert enthält die Debye-Temperatur, die als diejenige Temperatur definiert ist, oberhalb derer alle $3N$ -Freiheitsgrade der Schwingung von Atomen in einem Gitter angeregt sind. Da die Schwingungsfrequenzen mit der Federkonstante der jeweiligen Atom-Atom-Bindung korreliert sind, ist die Debye-Temperatur ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen Atomen. Gemäß Gleichung 5.2 ist sie dem Quadrat der mittleren Auslenkung der Atome

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3h^2}{4\pi^2 m_a k_B} \cdot \frac{T}{\theta_D^2} \quad (5.2)$$

umgekehrt proportional: je höher θ_D ist, desto "fester" ist die Bindung. Diesen Fall kann man sehr gut an einer energie- und temperaturabhängigen Intensitätsmessung des (0,0)-Beugungsreflexes einer mit 2 ML Silber bedeckten $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche beobachten (Abb. 5.41). Wenn man die Beugungsintensität während des Abkühlens im Temperatur-Intervall zwischen 700 und ~ 340 K beobachtet, erkennt man, daß die Intensität mit abnehmender Oberflächentemperatur ansteigt. Entsprechende Messungen wurden bei verschiedenen LEED-Elektronenenergien durchgeführt; dabei sieht man, daß die Geradensteigungen mit zunehmender Elektronenenergie steiler werden, was so interpretiert werden kann, daß die Elektronen mit höherer Energie ($E > 40\text{eV}$) tiefer ins Metallvolumen eindringen können und damit zunehmend die Volumen-Festkörper-Schwingungen widerspiegeln. Umgekehrt sind die Oberflächenatome, im Gegensatz den Volumenatomen, weniger koordiniert und können wegen ihrer etwas reduzierten Bindungsfestigkeit mit einer größeren Amplitude und geringeren Frequenz um ihre Ruhelage schwingen. Das führt zwangsläufig gemäß Beziehung 5.2 zu einem niedrigeren θ_D -Wert. Da die Eindringtiefe von Elektronen bei 40 eV ca. 1.5 ML, bei 60 eV ca. 2 ML und bei 90 eV ca. 3 ML beträgt, spricht man von einer *effektiven* Debye-Temperatur θ_D^{eff} . Die Werte für θ_D^{eff} sind in Tabelle 5.1 für das $\text{Ag}/\text{Re}(10\bar{1}0)$ -System und

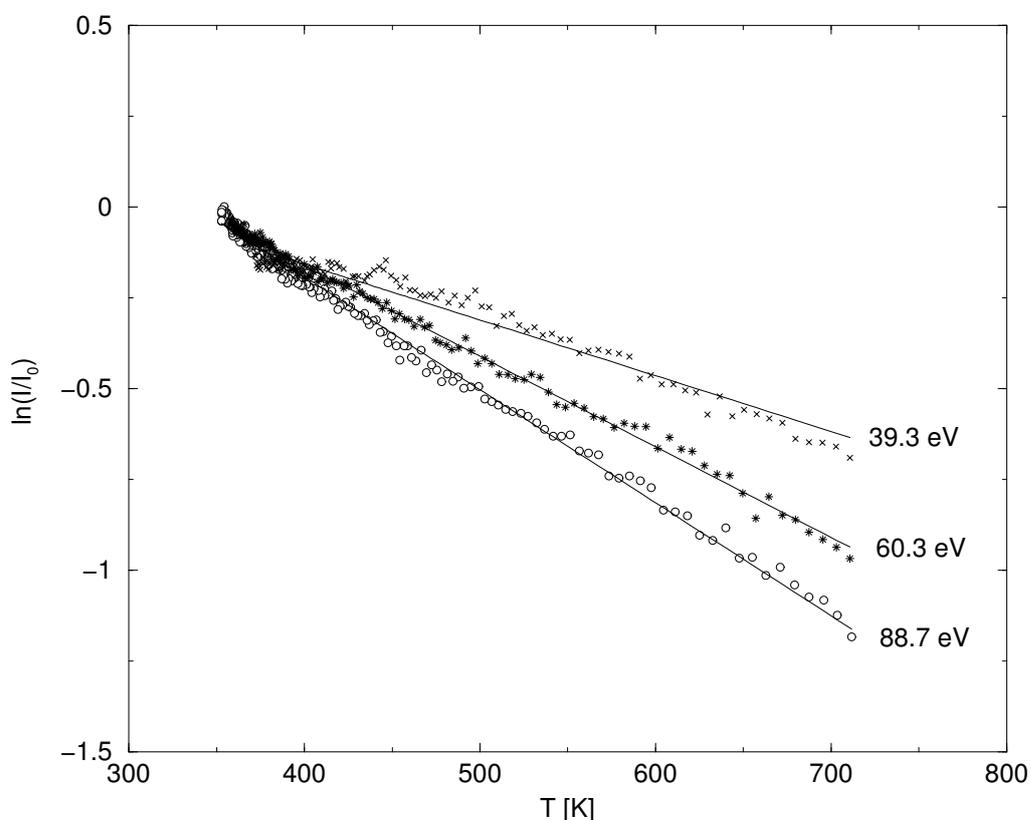


Abbildung 5.41: Berechnung des Debye-Waller-Faktors des Silberfilms für $\theta_{Ag} = 2$ ML.

Auftragung von $\ln \frac{I}{I_0}$ des (0,0)-Reflexes gegen die Proben­temperatur bei verschiedenen Elektronenenergien. Der Wert von I_0 wurde willkürlich auf die höchste Intensität gesetzt. Die durchgezogenen Linien stellen Ausgleichsgeraden dar, mit deren Hilfe der jeweilige Debye-Waller-Faktor berechnet wurde (s. Tab. 5.1).

die reine $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche zusammengefaßt. Die hier für das $Ag/Re(10\bar{1}0)$ -System gefundenen Debye-Temperaturen stimmen mit den von C. PAULS angegebenen Werten für die gleiche $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche [Pau11] überein.

5.6.2 Die Ag (1×4) -Phase

Die energieabhängigen Intensitätsmessungen der im Temperaturbereich von 120 bis ca. 600 K auftretenden (1×4) -Phase wurden bei mehreren Ag-Bedeckungen im Subbilagenbereich bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messungen dienen in erster Linie zur qualitativen Charakterisierung der in

Metall/ Metalloberfläche	Energie E (eV)/ Eindringtiefe	Debye-Temperatur θ_D^{eff} (K)	Ref.
$Ag/Re(10\bar{1}0)$ ($\theta_{Ag} = 2$ ML)	39.3	172 ± 5	Diese Arbeit
	60.3	183 ± 5	
	88.7	200 ± 5	
Ag (Volumen)	–	215	[AM76]
$Ag(111)$	1. Lage	165 ± 8	[SLDH00]
	2. Lage	199 ± 9	
	3. Lage	212 ± 9	
Re (Volumen)	–	416	[AM76]
$Re(10\bar{1}0)$	35	170 ± 10	[Pau11]
	67.5	200 ± 10	
	92.5	210 ± 10	

Tabelle 5.1: Debye-Temperaturen für $Ag/Re(10\bar{1}0)$ -System und einige Literaturdaten.

einem ungewöhnlich breiten Bedeckungsbereich erscheinenden (1×4)-Phase. Anhand der energetischen Positionen der primären Bragg-Reflexe und der Modulation der Streuamplitude durch Mehrfachbeugung (sekundäre Bragg-Reflexe) in $I(E)$ -Profilen von 12 nicht äquivalenten Beugungsreflexen (Abb. 5.42, 5.43 und 5.44) läßt sich ableiten, daß die Oberflächenstruktur bei allen Ag -Bedeckungen die gleiche Periodizität besitzt und die kristallographische Position der Adatome und deren Anzahl pro Oberflächenelementarzelle sich nicht ändern. Gewisse, durch Pfeile markierte Abweichungen der Spektren für $\theta_{Ag} = 0.6$ und 1.5 ML, z.B. für den (0,4)-Reflex bei 325 eV in Abb. 5.44 oder den (1,2)-Reflex bei 180 eV in Abb. 5.43, lassen sich durch einen Vergleich der Spektren mit denen der sauberen $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche und folgende Überlegung erklären: Der Ag -Film wächst offensichtlich in pseudomorphen Inseln; bei kleinen Bedeckungen ist der Beitrag der Beugungsintensität der ganzzahligen Reflexe der unbedeckten Oberfläche, I_{Re} , zur Gesamtintensität, I_{ges}^θ , groß und nimmt mit steigender Silberbedeckung ab, bis schließlich bei $\theta_{Ag} = 1.5$ ML der Silberfilm die gesamte Oberfläche der Probe bedeckt und ein leicht unterschiedliches I, V -Profil entsteht. Die Gesamtintensität ändert sich offenbar linear mit der Ag -Bedeckung der Oberfläche und kann als eine unterschiedlich gewichtete Summe der Spektren von einer sauberen ($\theta_{Ag} = 0\%$, I_{Re}) und einer mit 1.5 ML bedeckten Oberfläche ($\theta_{Ag} = 100\%$, $I_{1.5}$) dargestellt werden:

$$I_{ges}^\theta = a \cdot I_{1.5} + b \cdot I_{Re} \quad (5.3)$$

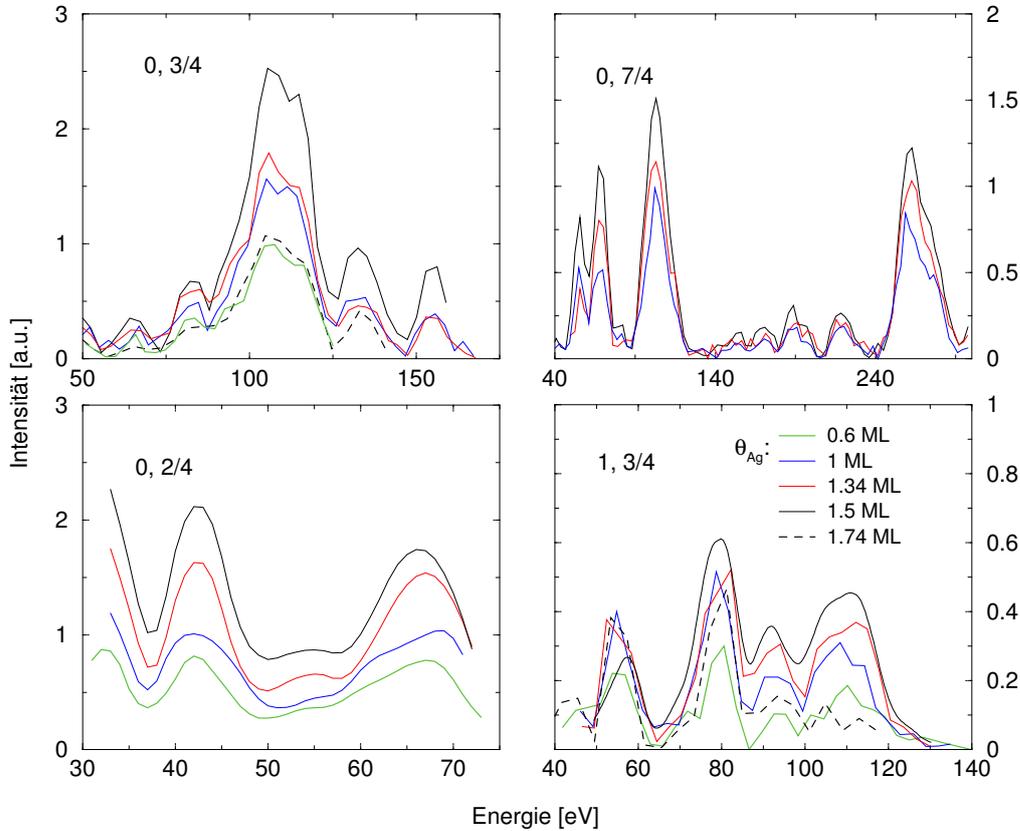


Abbildung 5.42: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 1. *LEED- $I(V)$ -Spektren der gebrochenzahligen Beugungsreflexe einer (1×4) -Phase bei verschiedenen Ag-Bedeckungen (Legende).*

mit

$$a = \frac{\theta_{Ag}}{1.5} \quad \text{und} \quad b = (1 - a).$$

Diese Gleichung gilt für alle θ_{Ag} von 0 bis maximal 1.5 ML, da hier ein 2D-Wachstum des Adsorbatfilms vorausgesetzt wurde und die obere Randbedingung durch die experimentell beobachtete maximale Beugungsintensität der gebrochenzahligen Reflexe der (1×4) -Phase bei $\theta_{Ag} = 1.5$ ML festgelegt ist (vgl. Abb. 5.42). Ab 1.5 ML Silberbedeckung wächst der Ag-Film überwiegend dreidimensional (Kap. 5.2 und 5.7.1), und die Linearkombination (Gl. 5.3) würde zu hohen b -Koeffizienten für I_{des}^{θ} führen. Die Anwendung der Gleichung 5.3 liefert für die jeweilige Ag-Bedeckung eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren (Abb. 5.45, 5.46 und 5.47). Allerdings gibt es auch regelmäßige Abweichungen des relativen Intensitätsmaximums der experimentellen und kombinierten Spektren. So wird zum Beispiel das

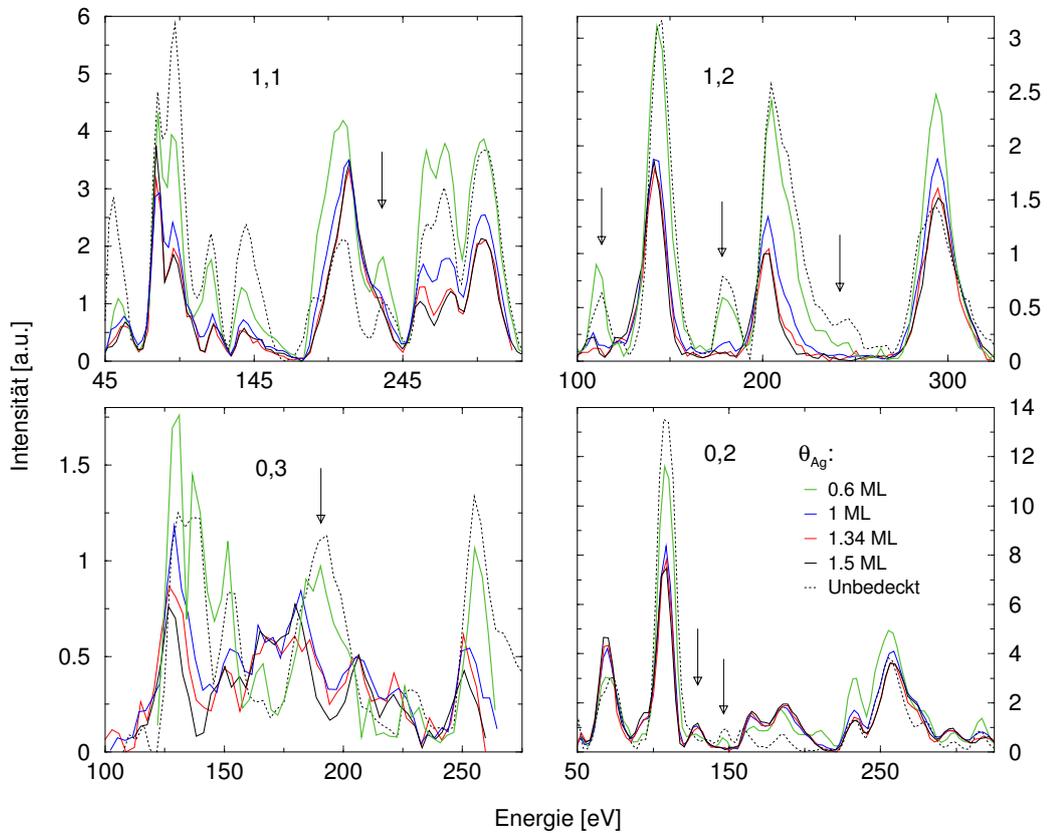


Abbildung 5.43: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 2.

$I(E)$ -Kurven der ganzzahligen Reflexe einer (1×4) -Ag-Überstruktur bei verschiedenen Bedeckungen und RT (Legende). Zusätzlich ist die I, V -Messung einer sauberen $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche dargestellt. Unterschiede im energieabhängigen Intensitätsverhalten der Kurven bei kleinen Ag-Bedeckungen korrelieren mit Spektren einer unbedeckten Oberfläche (Pfeile).

Spektrum für den (1,2)-Reflex bei $\theta_{Ag} = 0.6$ ML (Abb. 5.45, links) zwar qualitativ richtig wiedergegeben – alle Peakmaxima liegen bei den gleichen Energien, und es werden auch, im Vergleich zur Messung bei $\theta_{Ag} = 1.5$ ML, zusätzliche Peaks erzeugt (Pfeile) –, quantitativ wird aber der Wert der Beugungsintensität nicht erreicht. Das betrifft vor allem die Energiebereiche, in denen eine mit Silber bedeckte Oberfläche einen höheren Intensitätswert besitzt als die unbedeckte Oberfläche. Da die Reflexintensität unmittelbar dem Strukturfaktor F der Elementarzelle, also der Position der identischen Streuer innerhalb der Elementarzelle proportional ist,

$$I \propto |F^2|, \quad (5.4)$$

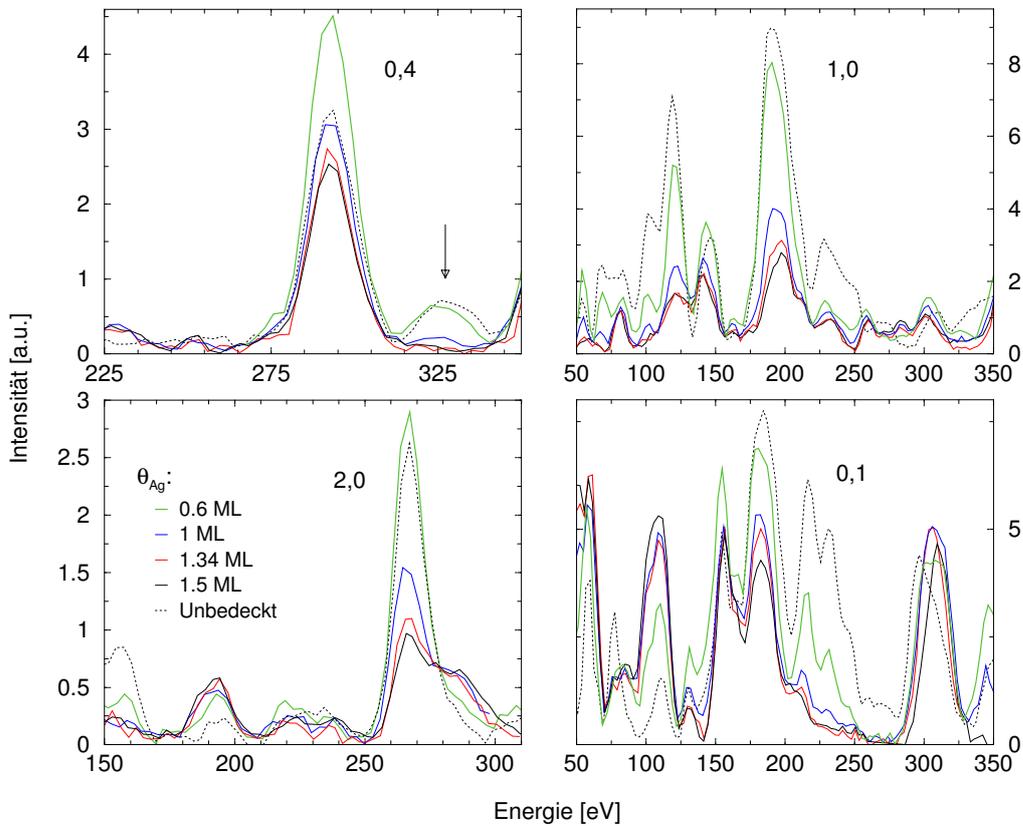


Abbildung 5.44: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 3. Weitere LEED- $I(V)$ -Kurven der ganzzahligen Beugungsreflexe einer (1×4) -Phase. Die Bezeichnung der Spektren erfolgt analog zu Abb. 5.40.

und F seinerseits von der Atomsorte, d.h. von der elektronischen Konfiguration der streuenden Atome abhängt, ist eine höhere Intensität der Überstruktur eine direkte Folge eines anderen Streuverhaltens des Silberatoms und einer durch Dekoration der Oberflächendefekte mit Silberatomen entstehenden höheren Ordnung der Oberfläche. Auch die Intensitäten der gebrochenzahligen Beugungsreflexe lassen sich mit Hilfe von Gl. 5.3 mit sehr guter Übereinstimmung konstruieren (Abb. 5.48), wobei hier nur der Quotient a für Ag-Bedeckungen ≤ 1.5 ML gebildet und $I_{Re} = 0$ gesetzt wird.

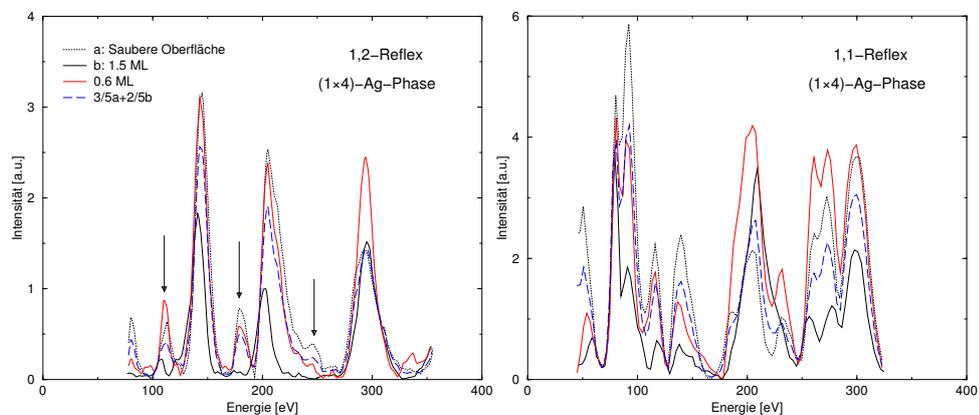


Abbildung 5.45: Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 1.

Linearkombination der Spektren der $(1, 2)$ - und $(1, 1)$ -Reflexe nach Gl. 5.3 für $\theta_{Ag} = 0.6$ ML. Die Pfeile in der linken Abbildung markieren die durch Summation entstandenen Intensitätspeaks, die gut mit dem Experiment bei 0.6 ML übereinstimmen und nicht in der Messung für $\theta_{Ag} = 1.5$ ML vorhanden sind.

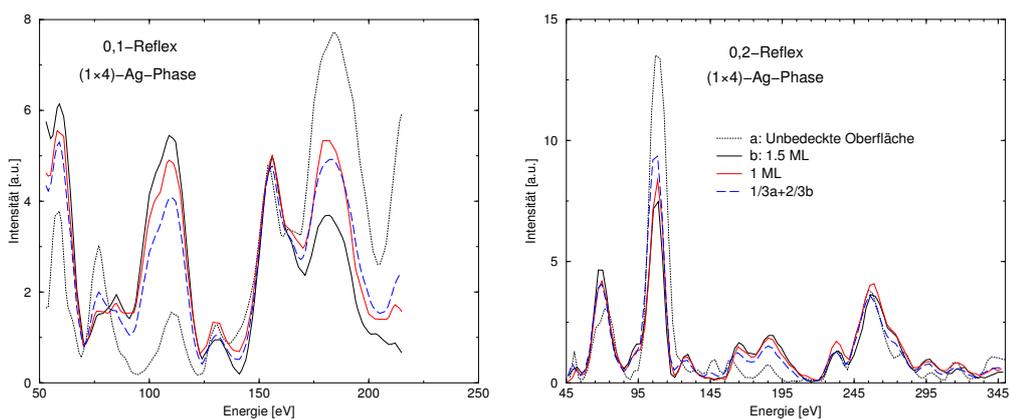


Abbildung 5.46: Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 2.

Anwendung der Linearkombination (Gl. 5.3) für $\theta_{Ag} = 1$ ML.

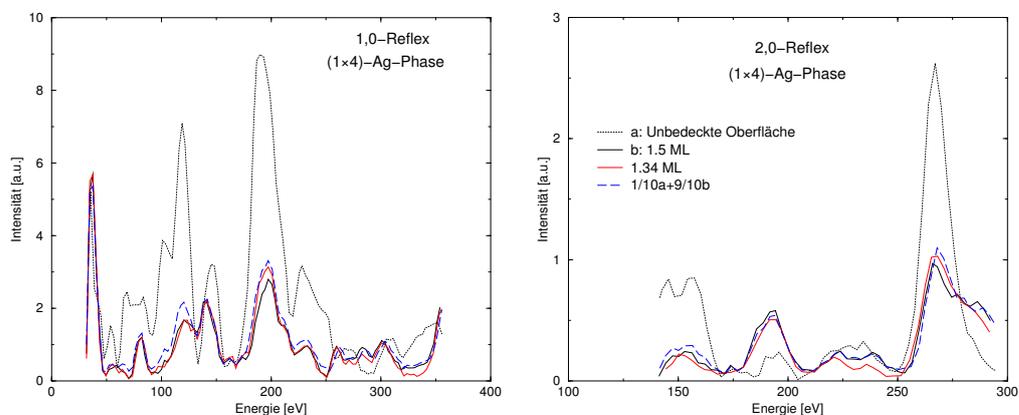


Abbildung 5.47: Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 3.

Linearkombinationen der Beugungsintensitäten der $(1,0)$ - und $(2,0)$ -Reflexe für $\theta_{Ag} = 1.34 \text{ ML}$.

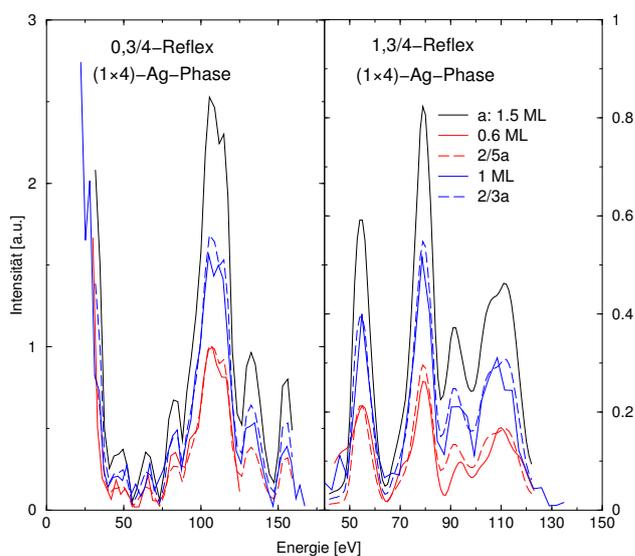


Abbildung 5.48: Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 4.

$I(E)$ -Spektren der $(0, \frac{3}{4})$ - und $(1, \frac{3}{4})$ -Reflexe für $\theta_{Ag} = 1.5 \text{ ML}$ (schwarz) wurden entsprechend dem Quotienten $\frac{\theta_{Ag}}{1.5}$ mit $\theta_{Ag} = 0.6 \text{ ML}$ bzw. bei $\theta_{Ag} = 1 \text{ ML}$ mit $\frac{2}{5}$ bzw. $\frac{2}{3}$ multipliziert. Die Gesamtintensität der (1×4) -Phase wächst linear mit der Ag-Bedeckung der Oberfläche an.

5.6.3 Die Ag $c(2 \times 2)$ -Phase

Die LEED- $I(V)$ -Messungen der im gesamten Subbilagenbereich von $\theta_{Ag} \approx 0.18$ bis ≈ 2 ML auftretenden $c(2 \times 2)$ -Phase wurden bei Oberflächentemperaturen zwischen 660-600 K, also noch *bevor* eine Transformation der $c(2 \times 2)$ - in die (1×4) -Phase stattfindet, durchgeführt. Wie bereits erwähnt (Unterkap. 5.3.1) bildet sich bei $\theta_{Ag} = 1.5$ ML und in einem Temperaturbereich von RT bis 700 K *keine* $c(2 \times 2)$ -, sondern eine (1×4) -Phase, die während des Abkühlens bei Temperaturen zwischen 700 und 300 K stabil bleibt.

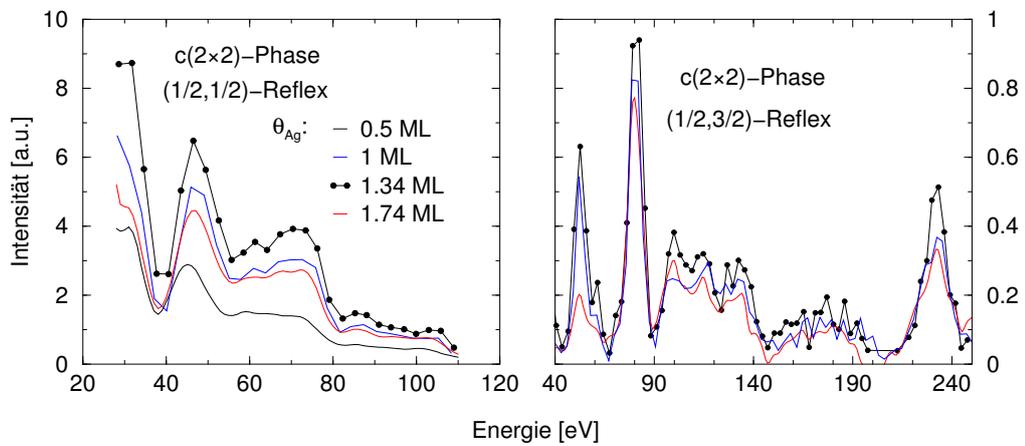


Abbildung 5.49: LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 1. *LEED- $I(V)$ -Spektren der gebrochenzahligen Reflexe der $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase bei verschiedenen Oberflächenbedeckungen. Die Phase zeigt bei $\theta_{Ag} = 1.34$ ML die höchste Beugungsintensität und ist bei dieser Bedeckung am besten ausgebildet.*

Die Abbildungen 5.49, 5.50 und 5.51 zeigen gemessene $I(E)$ -Spektren der $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase bei verschiedenen Ag-Bedeckungen, wobei auch hier, wie bei den Spektren der (1×4) -Phase, Pfeile Abweichungen der Spektren durch Intensitätsmodulationen der unbedeckten Oberfläche markieren. Den Einfluß der reinen Oberfläche auf das Intensitätsprofil der $I(V)$ -Kurven kann man deutlich an einer Linearkombination für das Spektrum bei $\theta_{Ag} = 0.5$ ML aus $I(E)$ -Daten einer sauberen und einer mit 1.34 ML bedeckten Oberfläche erkennen: An den markierten Stellen werden Intensitätsspeaks erzeugt, die gut mit den gemessenen Spektren für $\theta_{Ag} = 0.5$ ML übereinstimmen (Abb. 5.52). Da die $I(E)$ -Kurven für die gebrochenzahligen Reflexe bei 1.34 ML Silberbedeckung die höchste Intensität aufweisen, wurde diese Bedeckung als *optimal* für die $c(2 \times 2)$ -Phase angesehen und in Gl. 5.3 $I_{1.34}$ anstatt von $I_{1.5}$ für die Linearkombination eingesetzt. Die Multiplikation des Spektrums für

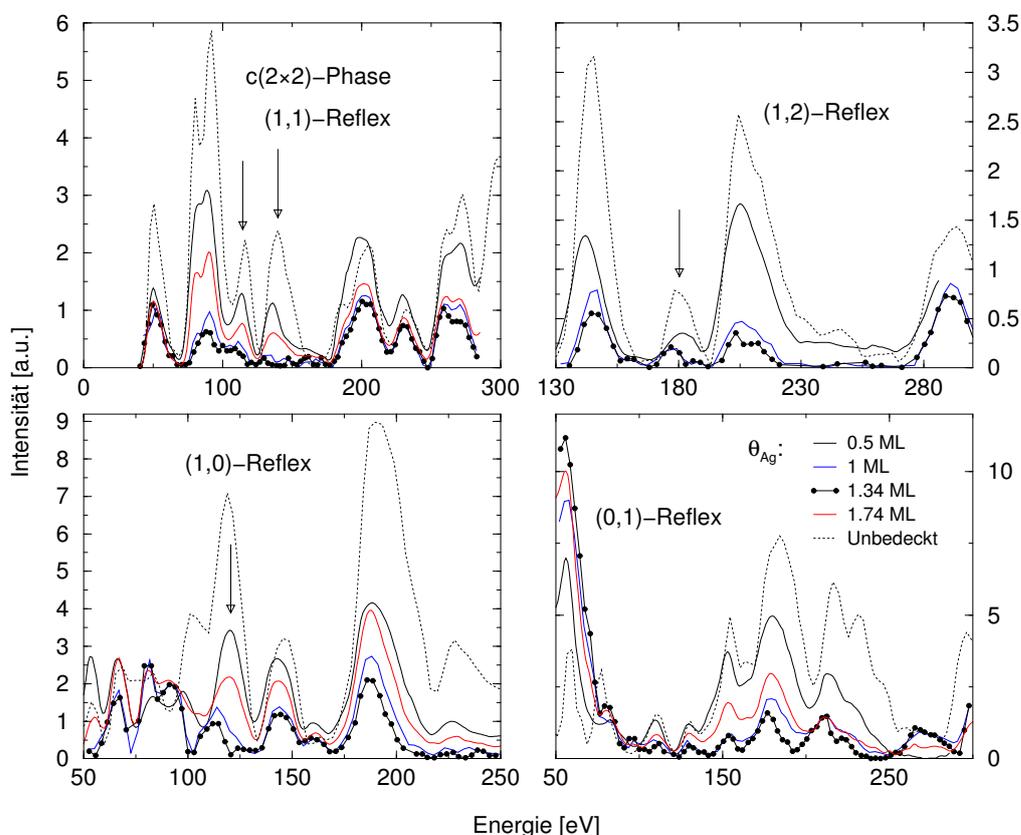


Abbildung 5.50: LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 2. $I(E)$ -Spektren der ganzzahligen Beugungsreflexe der $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase bei verschiedenen Ag-Bedeckungen. Das unterschiedliche $I(V)$ -Profil der Spektren bei $1.34 > \theta_{Ag} > 1.34$ ML zu den $I(V)$ -Kurven bei $\theta_{Ag} = 1.34$ ML (Pfeile) wird vom Einfluß der unbedeckten Oberfläche dominiert. Die Spektren wurden bei ca. 650 K aufgenommen.

$\theta_{Ag} = 1.34$ ML mit den der Oberflächenbedeckung entsprechenden Faktoren, d.h. $\frac{3}{4}$ bzw. $\frac{3}{8}$ für 1 bzw. 0.5 ML, geben den Verlauf der Kurven sowohl qualitativ als auch quantitativ richtig wieder (Abb. 5.53). Man kann also sagen, daß die Gesamtintensität und somit die Fernordnung der $c(2 \times 2)$ -Phase linear mit der Oberflächenbedeckung anwächst und ihr Maximum bei $\theta_{Ag} = 1.34$ ML erreicht.

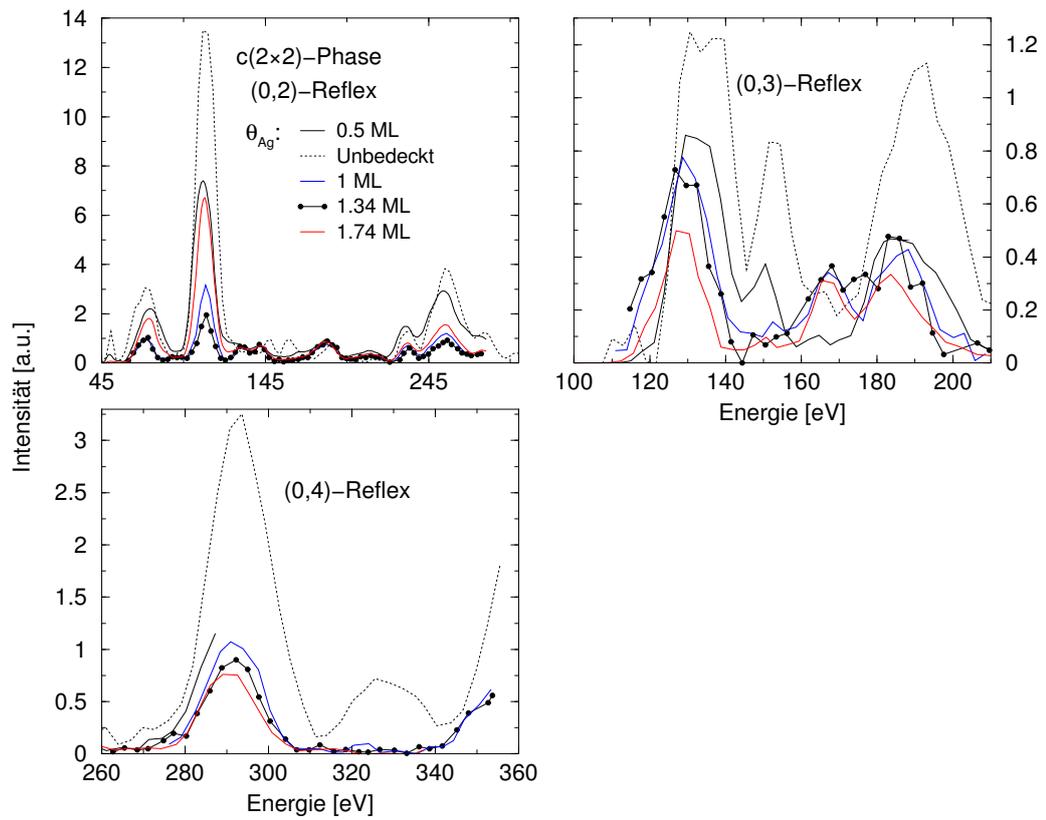


Abbildung 5.51: LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 3. Weitere normierte LEED- $I(V)$ -Spektren zur $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase. Die Oberflächentemperatur bei der Aufnahme der Spektren betrug ca. 650 K.

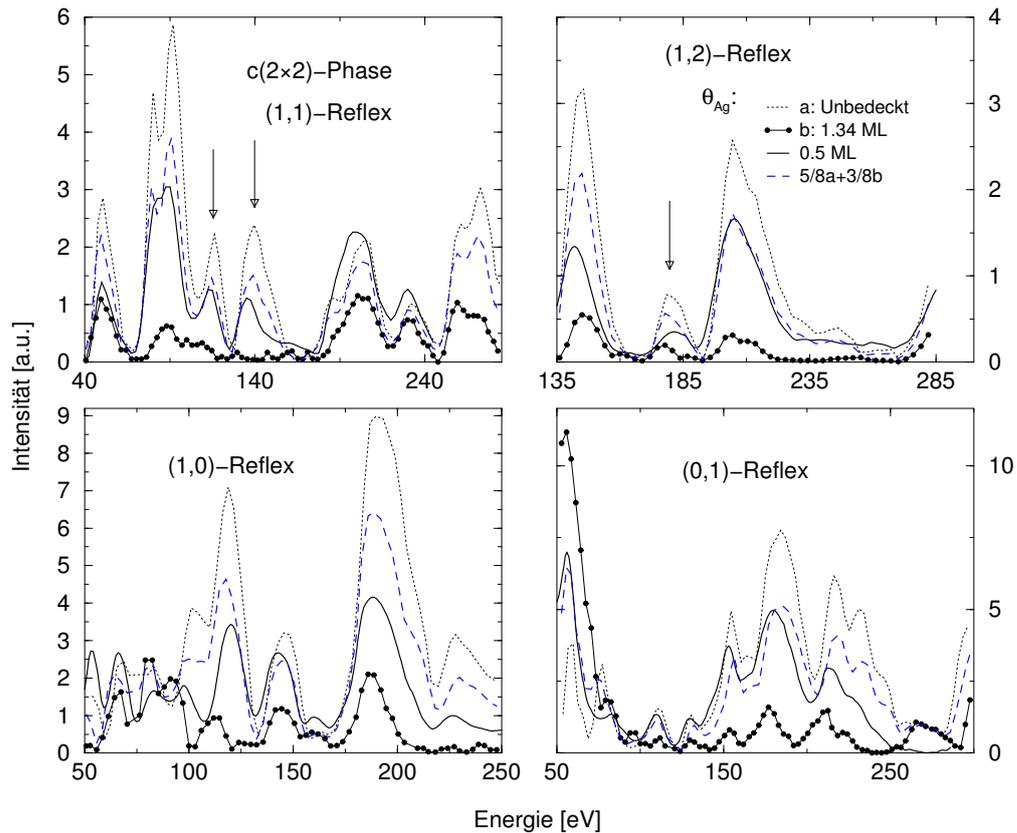


Abbildung 5.52: Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 1.

Kombination der I, V -Spektren für $\theta_{Ag} = 1.34$ ML und eine saubere $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche, mit $b = \left(\frac{0.5}{1.34}\right) \cdot I_{1.34}$ und $a = (1 - b) \cdot I_{Re}$ (Legende). Die konstruierten Kurven geben die Spektren für $\theta_{Ag} = 0.5$ ML an den mit Pfeilen markierten Energien qualitativ gut wieder.

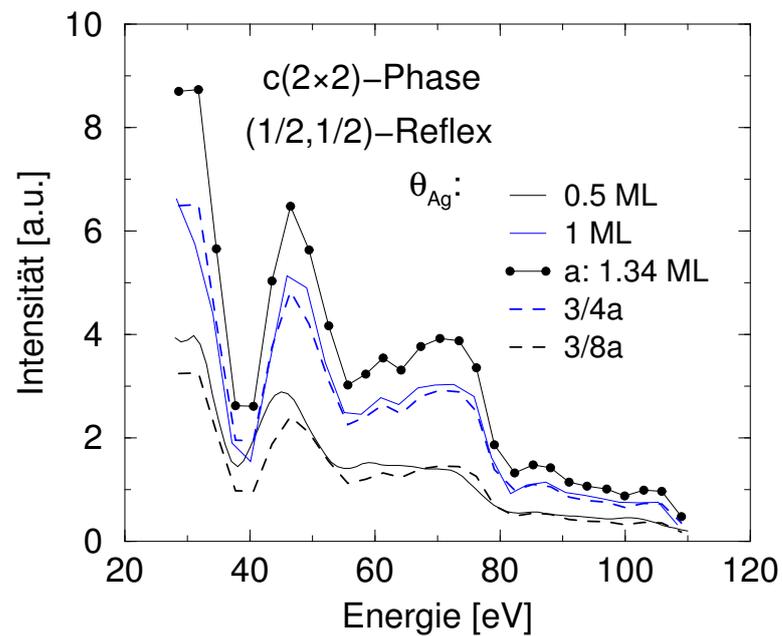


Abbildung 5.53: Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 2.

Durch Skalierung des Spektrums für $\theta_{Ag} = 1.34$ ML mit entsprechenden Faktoren (Legende) lassen sich die Spektren für Ag-Bedeckungen kleiner als 1.34 ML gut reproduzieren.

5.7 Thermische Desorptionsspektroskopie

5.7.1 Die Desorptionskinetik

In Abbildung 5.54 sind einige typische Thermodesorptions-(TD)-Spektren von Silber ($\text{amu} = 107$) dargestellt. Man erkennt zwei Desorptionszustände: einen

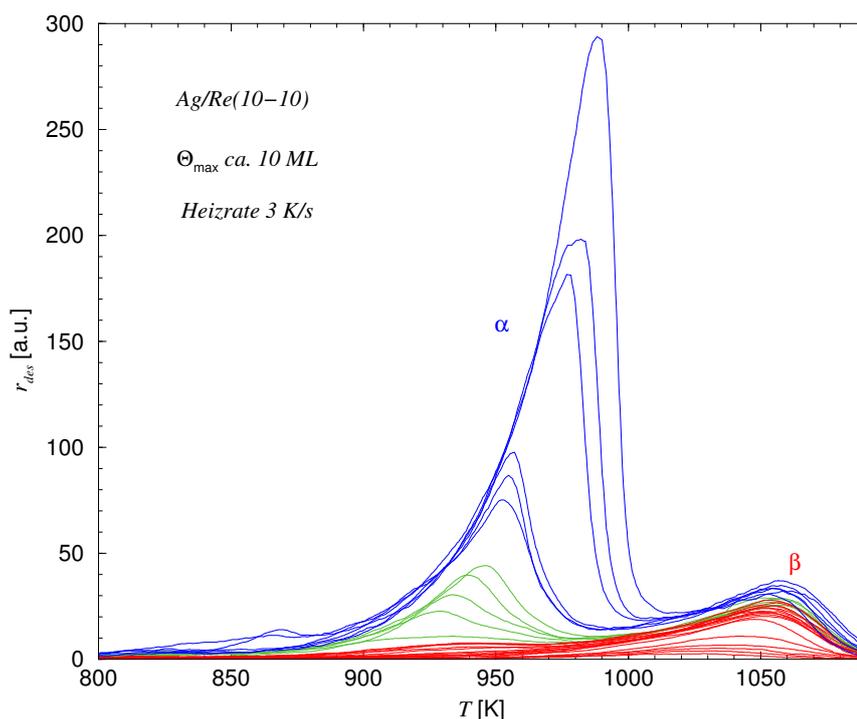


Abbildung 5.54: Ag-TDS bis $\theta_{Ag} = 10 \text{ ML}$.

Serie von Silber-Thermodesorptionsspektren mit $\beta = 3 \text{ K/s}$; Folgende Bedeckungsbereiche sind farblich unterlegt: rot: bis 2 ML , grün: $2-4 \text{ ML}$, blau: $4-10 \text{ ML}$.

Multilagenpeak, α , und Desorption aus der Bilage, die mit β gekennzeichnet ist.

Im Bedeckungsbereich $\theta_{Ag} \leq 2 \text{ ML}$ verschiebt sich das Desorptionsmaximum mit steigender Bedeckung zunächst zu höheren Temperaturen und nimmt etwa von $\theta_{Ag} = 1 \text{ ML}$ an einen konstanten Wert von $T_{max} = 1055 \text{ K}$ an. Ab $\theta_{Ag} = 1.5 \text{ ML}$ bildet sich bereits eine Schulter an der Niedertemperaturseite der Spektren aus, noch ehe der β -Zustand sein der Bedeckung von 2 ML entsprechendes Maximum erreicht hat (Abb. 5.55). Offensichtlich dominieren bei Bedeckungen bis 1 ML im wachsenden Adsorbatfilm die lateralen

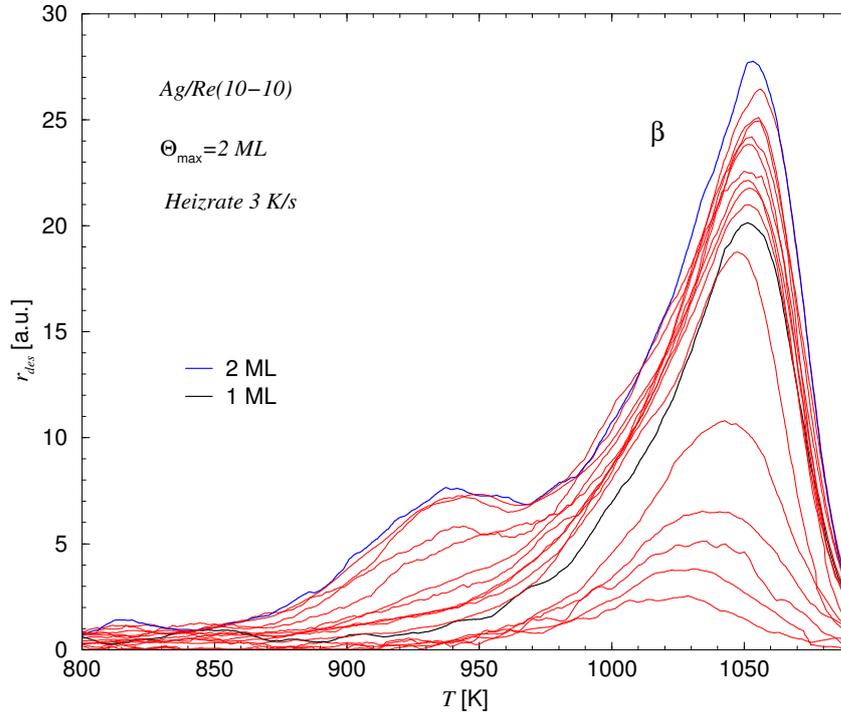
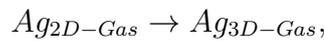


Abbildung 5.55: Ag-TDS bis $\theta_{Ag} = 2$ ML.

TD-Spektren bis $\theta_{Ag} = 2$ ML (blaue Kurve); $\beta = 3$ K/s. Der Multilagenpeak an der Niedertemperaturseite entwickelt sich, bevor der β -Zustand vollständig besetzt ist. Das Desorptionsmaximum verschiebt sich bis $\theta_{Ag} = 1$ ML (schwarze Kurve) zu höheren Temperaturen.

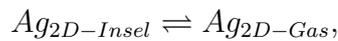
Anziehungskräfte zwischen den Ag-Atomen, was die Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen bewirkt. Dieses Verhalten kommt dadurch zustande, daß der eigentlichen Desorption ein Gleichgewicht vorgelegt ist, bei dem kondensierte 2D-Ag-Inseln mit einer 2D-Gittergasphase koexistieren. Wenn man nämlich annimmt, daß die Desorption der Silberatome in die 3D-Gasphase hauptsächlich aus der 2D-Gasphase, also gemäß



mit einer Desorptionsrate

$$r_d = -\frac{d\theta_{2D-Gas}}{dt} = k_d \cdot \theta_{2D-Gas}$$

erfolgt, wird der Übergang der Silberatome von Ag-Inseln in die 2D-Gasphase



mit einer Gesamtreaktionsrate $r_{d'}$ (r_{ev} bzw. $r_{ev'}$ sind Teilraten für die Hin- bzw. Rückreaktion)

$$r_{d'} = r_{ev} + r_{ev'} = -\frac{d\theta_{2D-Insel}}{dt} = k_{ev} \cdot \theta_{2D-Insel} - k_{ev'} \cdot \theta_{2D-Gas},$$

mit steigender Bedeckung der Oberfläche und starken Anziehungskräften zwischen den Ag-Atomen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des gesamten Desorptionsvorgangs [PK88].

Ab $\theta_{Ag} = 1.5$ ML wird die Freie Enthalpie des Systems durch höhere Unordnung abgesenkt, indem Silberatome bereits die Adsorptionsplätze der *zweiten* Bilage besetzen, bevor die erste Bilage geschlossen ist. Eine statistische Überlegung zur Entropiezunahme wird später im Kapitel 6.1 ab S. 119 gegeben. Eine doppeltlogarithmische Darstellung der Desorptionsrate, r_{des} , gegen die Oberflächenbedeckung, θ_{Ag} , (Isothermen oder “order-plots”, s. Seite 24 und Ref. [WIW80], [PPEM78]) lieferte für den Bereich bis 1.5 ML eine scheinbar gebrochenzahlige Desorptionsordnung $n \approx 0.7$, die sich allerdings zu höheren Temperaturen hin dem Wert von 1 nähert (Abb. 5.56). Ab 1.5 bis 2 ML ergibt sich aus dieser Darstellung formal eine nicht interpretierbare, zu hohe Desorptionsordnung von etwa 4.

Im Bereich ab 2 bis etwa 4 ML fällt auf, daß die Desorptionspfade des Multi-lagenpeaks (in Abb. 5.54 grün hinterlegt) keine gemeinsame Anstiegsflanke mit den nachfolgenden Kurven für höhere Anfangsbedeckungen aufweisen. Die Desorptionsisothermen in Abb. 5.56 zeigen für diesen Bedeckungsbereich eine scheinbar gebrochenzahlige Desorptionsordnung $0.7 < n < 0.9$. Die unsymmetrische Form der Peaks, eine gleichzeitige Verschiebung der maximalen Desorptionstemperatur um etwa +20 K mit steigender Anfangsbedeckung und die sich durchdringenden Anstiegsflanken sprechen für eine komplizierte Desorptionskinetik. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß das resultierende TD-Spektrum eine Summe aller Teilprozesse darstellt, die während der Desorption stattfinden. So kann die gesamte Desorptionsrate, r_{des}^g , mit steigender Temperatur nicht nur eine Funktion der Summe der Teildesorptionsraten der α - und β -Zustände, r_{des}^α und r_{des}^β , sein:

$$r_{des}^g \sim r_{des}^\alpha + r_{des}^\beta \sim \nu_\alpha \cdot \Theta_\alpha^n \cdot e^{-\left(\frac{E_{des,\alpha}}{kT}\right)} + \nu_\beta \cdot \Theta_\beta^n \cdot e^{-\left(\frac{E_{des,\beta}}{kT}\right)},$$

sondern auch zusätzlich von einer Umverteilung der Ag-Atome innerhalb der ersten Lagen (zumindest bei einsetzender Desorption) abhängen. Letzteres führt dazu, daß die Aktivierungsgrößen der beiden Teilprozesse stark mit der Besetzung der Zustände korrelieren. Die Vermutung einer der Desorption

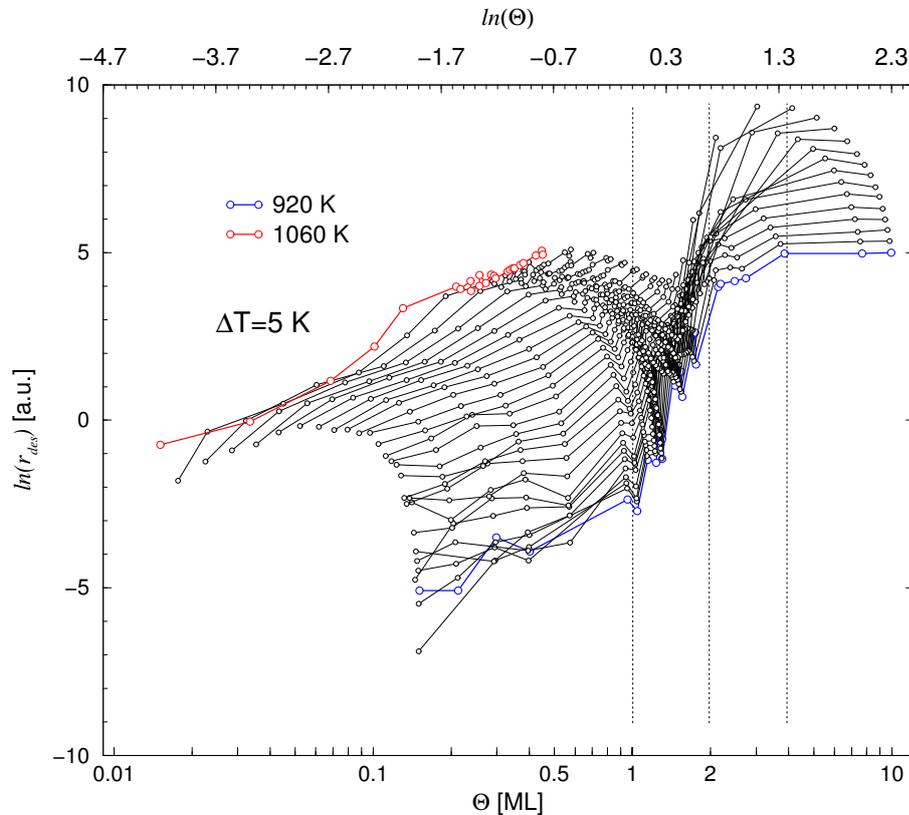


Abbildung 5.56: order-plots für das Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0)-System. Desorptionspfade aus Abb. 5.54 als Isothermendarstellung mit $\Delta T = 5$ K für den gesamten Bedeckungsbereich. Die Desorption vollzieht sich von rechts nach links. Die Steigung der Kurven liefert die Desorptionsordnung $n \approx 0.7$ für $\theta_{Ag} \leq 1.5$ ML, $n \approx 4$ für $\theta_{Ag} = 1.5$ -2 ML, $n \approx 0.8$ für $\theta_{Ag} = 2$ -4 ML und $n \approx 0$ für $\theta_{Ag} = 4$ -10 ML.

vorgelagerten Umverteilung der Ag-Stoffmenge wird durch folgende Beobachtung gestützt: die Menge an Silberatomen in dem Hochtemperaturzustand nimmt ab der Anfangsbedeckung $\theta_{Ag} > 2$ ML, bei gleichzeitig wachsendem Tieftemperaturzustand, ab und nähert sich erst bei circa 3 ML dem Wert der TD-Kurve für $\theta_{Ag} = 2$ ML an (Abb. 5.57). Der Anteil der Atome, die während des Desorptionsprozesses aus der ersten in die zweite Bilage wechseln, hängt vom nominalen Bedeckungsgrad der Oberfläche ab und beträgt ca. 1% bei 2.1 ML, ca. 5% bei 2.6 ML und bei 3.1 ML wieder etwa 1%. Der Effekt der Umlagerung würde sich durch die Wahl einer kleineren Heizrate der Oberfläche verstärken; TD-Experimente mit Heizratenveränderung wurde aber in dieser Arbeit nicht vorgenommen. Das gleiche Phänomen wurde bei

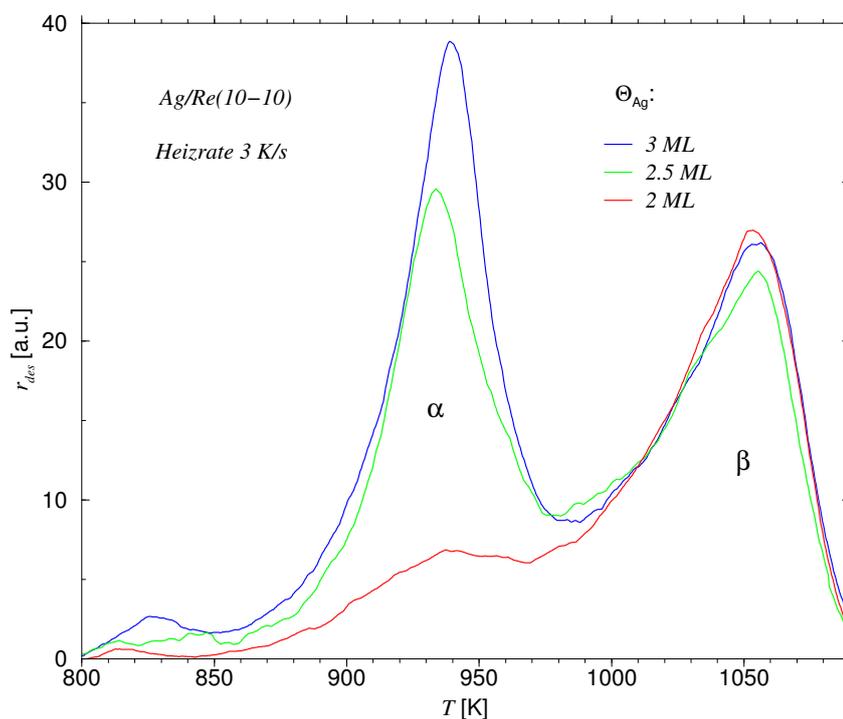


Abbildung 5.57: Umlagerung der Ag-Stoffmenge vom β - in den α -Zustand bei Bedeckungen $2 < \theta_{Ag} < 4$ ML.

Die Integralfläche des β -Zustandes nimmt ab $\theta_{Ag} > 2$ ML ab (grün) und nähert sich mit weiter steigender Oberflächenbedeckung (blau) dem Wert für $\theta_{Ag} = 2$ ML (rot).

Silberdesorption von einer W(211)-Oberfläche, deren Kristallstruktur der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche vergleichbar ist (dichtgepackte Atomreihen nur in einer kristallographischen Richtung), beobachtet [KB84].

Ab ca. 4 ML weisen die Desorptionsspektren eine gemeinsame Anstiegsflanke und einen steilen Abfall der Kurven nach dem Desorptionsmaximum auf, was für eine Kinetik 0. Ordnung spricht, wie sie für Multilagensorption typisch ist. Der weitere Verlauf der Kurven ab 1010 K zeigt eine bereits im Kapitel 5.1.3 erwähnte Sättigung des β -Zustandes über die Bedeckung von 2 ML hinaus. Bei den kleinen Schultern in den Multilagenpeaks bei etwa 860 K (Abb. 5.54 und 5.57) handelt es sich um Artefakte, die vermutlich auf Ag-Desorption von der Probenhalterung zurückzuführen sind.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten TD-Spektren wurden im übrigen in der gleichen Weise gemessen: nach den MEED-, LEED- $I(V)$ - und LEED- $I(T)$ -Experimenten folgte eine zu dieser Anfangsbedeckung gehörende TD-Mes-

sung. Das bedeutet, daß die Probe unter Umständen mehrmals auf 700-750 K angelassen und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, bevor die Bedeckung der Oberfläche thermodesorptionsspektroskopisch ermittelt wurde.

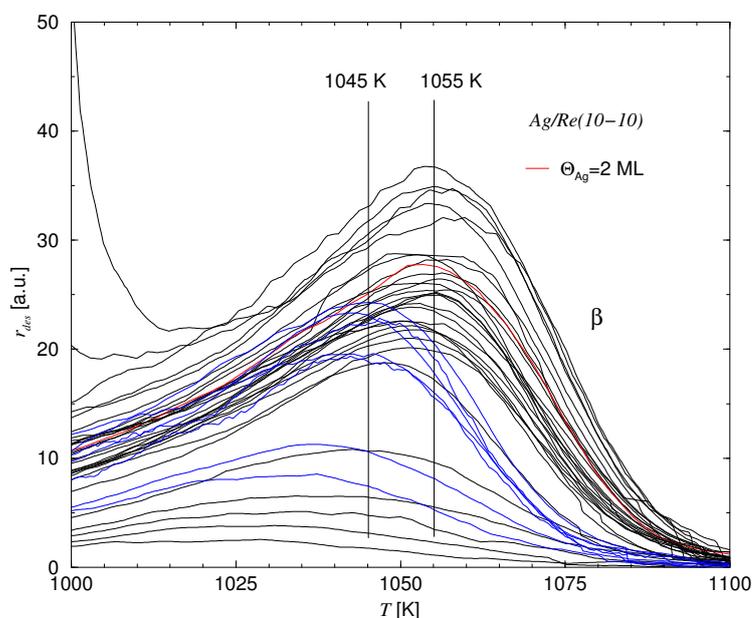


Abbildung 5.58: Unterschiedlicher Verlauf der Thermodesorption. Bei thermisch unterschiedlicher Vorbehandlung der präparierten Probe verschiebt sich das Desorptionsmaximum des β -Zustandes auf der Temperaturskala: Bei einer mehrmals getemperten Probe liegen die Maxima der Desorptionskurven (schwarz) um ca. 10 K höher als bei einem nicht vorher getemperten Ag-Film (blau).

Abbildung 5.58 zeigt den Fall, bei dem TD-Messungen unmittelbar im Anschluß an das MEED-Experiment vorgenommen wurden (blaue Kurven). Die Verschiebung des Desorptionsmaximums um ungefähr 10 K zu niedrigerer Temperatur trat systematisch auf und war nur im β -Zustand festzustellen; das Desorptionsverhalten der höheren Ag-Lagen blieb dabei unverändert. Diese Spektren wurden im weiteren Verlauf nicht für Datenauswertung berücksichtigt, denn die physikalischen Ursachen dieser Abweichung sind unklar. LEED-Intensitäts-Messungen belegen keine Verbesserung der Fernordnung der beobachteten Ag-Überstrukturen beim Tempern, so daß eine eventuelle Migration der Silberatome auf energetisch günstigere Adsorptionsplätze nicht bewiesen werden kann. Im übrigen entspricht die Vorgehensweise bei der Messung der TD-Kurven von Abb. 5.58 nicht der sonst bei allen anderen TD-Messungen geübten Praxis, so daß eine Vergleichbarkeit der Information

nicht gewährleistet ist.

5.7.2 Die Desorptionsenergetik

Eine quantitative Auswertung der TD-Spektren wurde ausschließlich nach einem sogenannten vollständigen Analyseverfahren von King durchgeführt [Kin75] und S. 24. Andere Auswertemethoden wurden nicht herangezogen, da sie innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Ergebnisse liefern [dJN90] und bereits früher für das gleiche System angewendet und ausführlich beschrieben worden sind [Vol99].

Spektren, vollständige Analyse

Der Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion der Oberflächenbedeckung ist in Abb. 5.59 dargestellt. Man kann etwa drei Energiebereiche für Bedeckungen zwischen $0 < \theta_{Ag} \leq 1$, $1 \leq \theta_{Ag} \leq 2$ und $\theta_{Ag} > 2$ unterscheiden. Bei Bedeckungen bis etwa 1 ML steigt die Desorptionsenergie von ca. 230 bis 250 kJ/mol an und durchläuft ein Maximum bei ca. 290 kJ/mol und $\theta_{Ag} \approx 0.45$ ML. Nimmt man an, daß sich bei kleinen Bedeckungen die Ag-Atome wie ein Gittergas verhalten (vgl. Abb. 6.7), läßt sich ein Wert von ca. 60 kJ/mol für die attraktive Wechselwirkungsenergie zwischen den Adsorbatteilchen *ohne* Berücksichtigung der Anzahl der nächsten Nachbaratome angeben. Obwohl die Natur der Wechselwirkung in diesem Bedeckungsbereich auch mit LEED durch Bildung von $c(2 \times 2)$ -Inseln als nachgewiesen gelten kann, läßt sich über die bevorzugte Richtung der wirkenden Kraft und somit über den tatsächlichen Energiewert der paarweisen Ag-Ag-Anziehung kaum eine Aussage treffen. Dafür muß eine durch die Beschaffenheit der Oberfläche bedingte starke Anisotropie der Wechselwirkung und lokale Koordination der Ag-Atome bekannt sein. Ein mögliches 3D-Wachstum des Ag-Films muß ebenfalls in Betracht gezogen werden, obwohl es in diesem Bedeckungsbereich ziemlich unwahrscheinlich ist.

Im Bereich zwischen $\theta_{Ag} = 1$ und 2 ML fällt der Energiewert der Desorption von ca. 250 bis auf ca. 140 kJ/mol bei $\theta_{Ag} = 1.5$ ML weiter ab, steigt aber mit höherer Bedeckung der Oberfläche monoton an und erreicht bei Bilagenbedeckung den Wert von ca. 210 kJ/mol. Das so entstehende Minimum im E_{des} zwischen $\theta_{Ag} = 1$ und 2 ML ist vermutlich ein Artefakt und bedingt durch eine nicht sauber trennbare Population von Bi- und Multilage [Kin75], [dJN90]. Eine ähnliche Abhängigkeit der Desorptionsenergie bei intermediären Oberflächenbedeckungen wurde an vielen Metall-Adsorptionssystemen

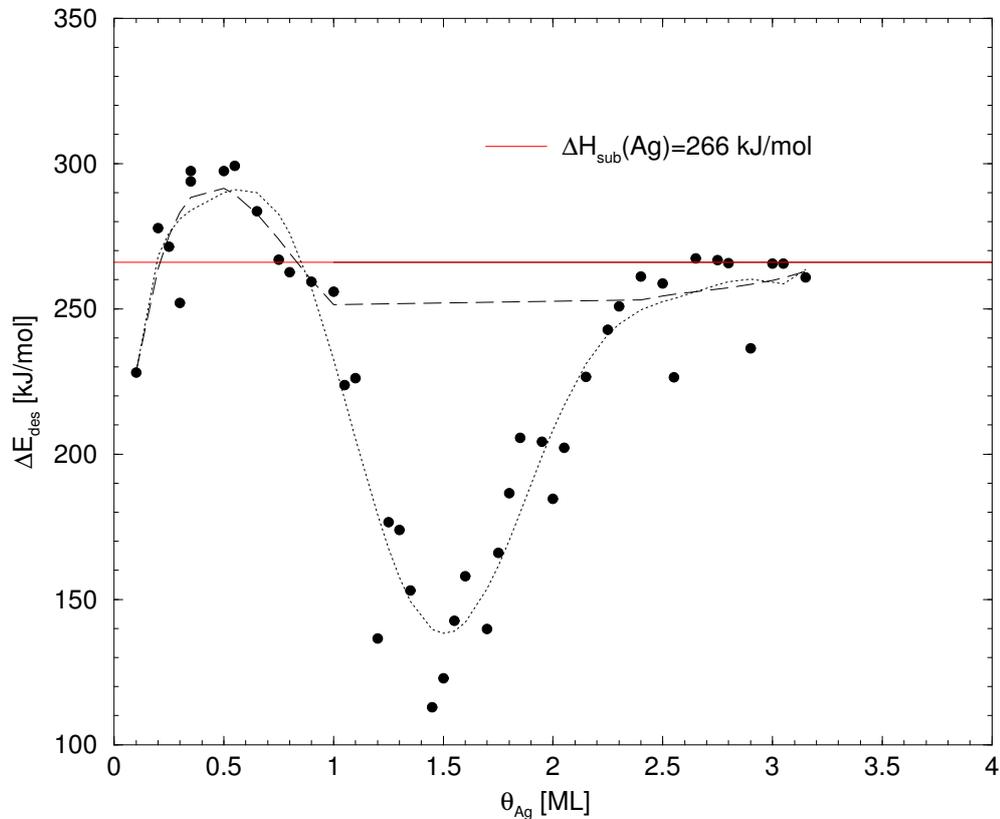


Abbildung 5.59: Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion der Bedeckung nach dem *King*-Verfahren.

Die Werte für ΔE_{des} zwischen ca. 1 und 2 ML sind physikalisch nicht sinnvoll (siehe Text) und wurden beim Anpassen der Werte (gestrichelte Linie) nicht berücksichtigt.

beobachtet, die sich durch einen kleinen Unterschied der Desorptionsenergien für die erste und höhere Atomlage auszeichnen ([LSC95], [SB88]).

Ab der 1. Bilage (ab 2 ML) steigt E_{des} weiter an und erreicht bereits bei $\theta_{Ag} \approx 3$ ML etwa den Wert der Sublimationsenthalpie des reinen Silbers. Der Anstieg der Desorptionsenergie ab 2 ML würde allerdings bedeuten, daß die Ag-Atome in der zweiten Bilage stärker als in der ersten gebunden sind. Die Ag-Desorption würde bei solchen Energieverhältnissen fast gleichzeitig aus beiden Atombilagen erfolgen, und die aus beiden Teildesorptionsprozessen resultierende Gesamtdesorptionsrate würde nur *ein* Maximum aufweisen, also keine Separation der Zustände im TD-Experiment anzeigen. Das ist offensichtlich nicht der Fall. Aus diesem Grund wurde der Verlauf der $E_{des}(\theta)$ -Kurve unter Vernachlässigung der physikalisch nicht sinnvollen Teilergebnisse

angenähert (gestrichelte Linie in Abb. 5.59).

5.7.3 CO-Desorption auf der mit silberbedeckten Re-Oberfläche

Zusätzlich zur Desorption von Silber wurde auch die Thermodesorption des Kohlenstoffmonoxids, das als oberflächenaktiver Bestandteil des Restgases in der UHV-Kammer vorhanden war, untersucht. Aus einer früheren Arbeit zum Au/Re(10 $\bar{1}0$)-System ist bekannt, daß die stark exotherme Adsorption von molekularem CO die Struktur der Goldfilme beeinflussen kann und die reversible Kompression einer (1 \times 3)-2Au in eine (1 \times 4)-2Au-Phase energetisch möglich macht [PC09]. Die Spektren in Abb. 5.60 wurden mit

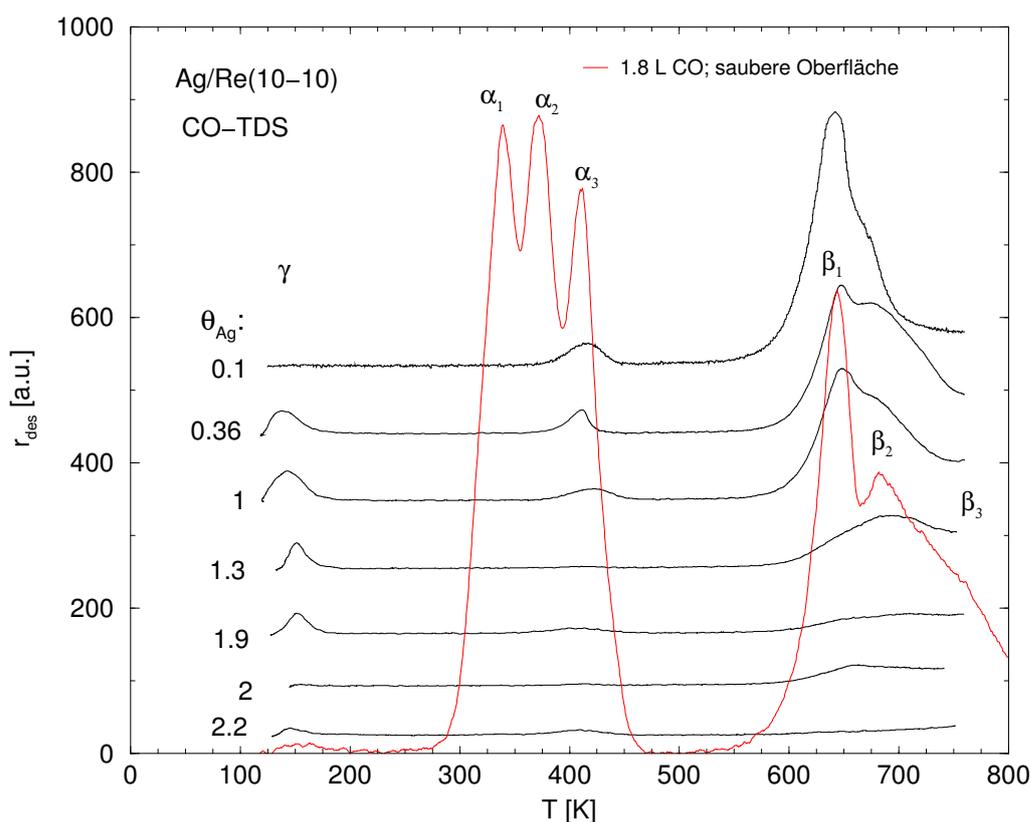


Abbildung 5.60: CO-TDS bei steigender Silberbedeckung der Oberfläche. Thermodesorptionsspektren des Kohlenstoffmonoxids von der sauberen (rot) und der mit wachsender Menge an Silber vorbelegten Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche (schwarz).

einer Heizrate von $\beta = 3 \text{ K/s}$ in einem Temperaturbereich von 120 bis 760 K aufgenommen, also bis zur Oberflächentemperatur, wo noch keine Ag-Atome die Oberfläche verlassen. Die mit Silber vorbelegte Probe wurde dabei mit flüssigem N_2 auf die Adsorptionstemperatur von 120 K abgekühlt, was im allgemeinen etwa eine Stunde dauerte. Insofern wurden die Ag-Filme etwa 60 min einem Restgasdruck von $p = 6 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ ausgesetzt. Dabei war die Zusammensetzung des Restgases so, daß überwiegend Wasserstoff, Wasserdampf und CO in etwa gleichen Konzentrationen vorhanden waren (vgl. Abb. 4.2). Nimmt man also an, daß in der Kammer ein CO -Partialdruck von $p_{CO} \approx 2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ herrschte, so läßt sich die CO -Dosis, der die Oberfläche in der Zeit t ausgesetzt wurde, zu

$$Dosis_{CO} = p_{CO} \cdot t = \frac{2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar} \cdot 3600 \text{ s}}{1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}} \approx 0.5 \text{ L} \quad (5.5)$$

abschätzen. Bei Raumtemperatur und einem für 5d-Metalle typischen CO -Haftkoeffizienten von ≈ 0.9 hätte man bei dieser Dosis eine CO -Maximalbedeckung von etwa 0.2 ML aufgesammelt [PPC04]. Das würde allerdings nur für eine Ag-freie Rheniumoberfläche gelten; da der Haftkoeffizient von CO auf Ag bei und oberhalb von Raumtemperatur äußerst gering ist und erst bei $T < \text{ca. } 200 \text{ K}$ merklich wird [LC93], wird das CO weniger auf der von Ag bedeckten Fläche als vielmehr auf der freien Re-Fläche adsorbieren. Man sollte beachten, daß eine CO -Bedeckung $\theta_{CO} \approx 0.2 \text{ ML}$ etwa 90% der Sättigungskonzentration von $CO - \beta$ -Desorptionszuständen entspricht. Solche CO -Bedeckungen könnten wie im Fall des $Au/Re(10\bar{1}0)$ -Systems zu signifikanten Änderungen der Struktur des Adsorbatfilms führen. Eine Übersicht über den Einfluß von CO auf eine in dem $Ag/Re(10\bar{1}0)$ -System vorhandene Phasenumwandlung wurde bereits im Kap. 5.5 gegeben.

In Abb. 5.60 ist erkennbar, daß zum einen die adsorbierte CO -Stoffmenge mit steigender Ag-Bedeckung deutlich abnimmt, zum anderen desorbiert CO fast ausschließlich aus den dissoziativen β_1 - und β_2 -Zuständen. Der γ -Zustand bei etwa 150 K entsteht durch Desorption von molekular an Silber-Inseln gebundenem CO . Aus dem Vergleich der TD-Kurve für CO -Desorption von der sauberen $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit 1.8 L CO -Anfangsbedeckung (rote Kurve) erkennt man auch, daß von den drei molekularen α -Zuständen nur der α_3 -Zustand zu einem geringen Bruchteil der Sättigungskonzentration (0.7 ML) besetzt wird. Ab etwa $\theta_{Ag} = 2 \text{ ML}$ wird CO nur in einem geringen Ausmaß adsorbiert. Erwartungsgemäß verringert sich CO -Adsorption mit Verkürzung der Expositionszeit (Abb. 5.61).

Zusammenfassend lassen sich anhand der Thermodesorption wichtige Aussagen über Morphologie und Wachstumsmodus von Silberfilmen auf der

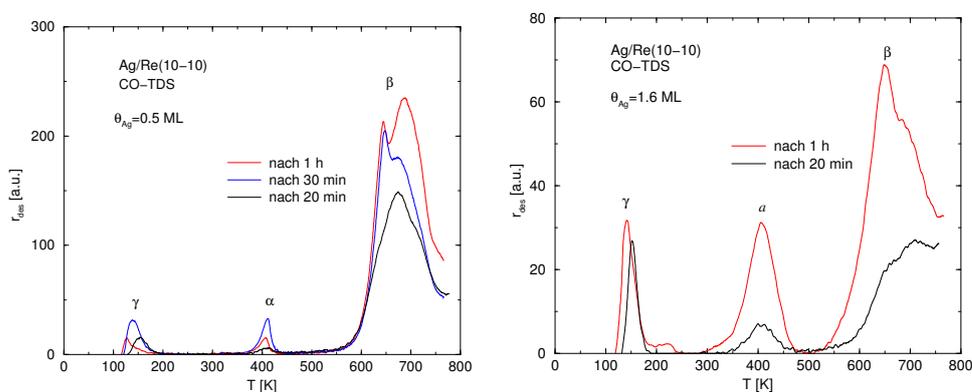


Abbildung 5.61: Thermodesorption von CO aus dem Restgas bei konstanter Ag-Bedeckung und nach unterschiedlicher Expositionszeit.

Die Menge des dissoziativ adsorbierten CO nimmt naturgemäß mit Verkürzung der Zeitintervalle zwischen den Messungen ab. Die Massenspektrometerempfindlichkeit ist in beiden Fällen gleich.

Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche speziell bei erhöhten Temperaturen ableiten:

Erstens wächst das Silber bis 1.5 ML lagenweise, wobei anziehende Ag-Ag-Wechselwirkungen ein Wachstum in kondensierten 2D-Inseln nahelegen, die mit 2-dimensionalem Ag-Gittergas im Gleichgewicht stehen. Dies wird durch eine in diesem θ -Bereich gefundene gebrochenezahlige Desorptionsordnung angezeigt, d.h. das Desorptionsmaximum verschiebt sich bei wachsender Bedeckung zu *höheren* Temperaturen.

Zum zweiten ändert sich das Wachstum des Ag-Films ab 1.5 ML bei nicht vollständig geschlossener Bilage zugunsten dreidimensionaler Inseln, und der Prozeß wird durch Entropiezunahme des gesamten Systems kontrolliert (Siehe Kap. 6.1 ab S. 119).

Drittens ist die Struktur der Bilage anisotrop und weist zumindest einige Fehlstellen auf, durch die einige Re-Atome für CO -Adsorption zugänglich werden. Das geht aus der Tatsache hervor, daß Kohlenstoffmonoxid im untersuchten Temperatur-Bereich nicht dissoziativ an Silber adsorbiert und dazu mindestens zwei freie Re-Adsorptionsplätze benötigt [LSC95].

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Zum Wachstum von dünnen Silberfilmen auf der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

Die Struktur und Morphologie der Ag-Filme wurde in einem Bedeckungsbereich von 0.18 bis 14 ML und bei Temperaturen zwischen 120 und 700 K untersucht. Das Aufdampfen des Silbers geschah stets bei einer Proben­temperatur von $T_{ads} = 700$ K, und das Wachstum der Adsorbatfilme oder im einfachsten Fall deren Rau­higkeit als Funktion der Bedampfungszeit wurde in Echtzeit durch Intensitätsmessung des (0,0)-MEED-Reflexes kontrolliert. Die Struktur einer typischen MEED-Kurve – Art der Oszillation, Position der Extrema, etc. – zusammen mit LEED- und TDS-Ergebnissen legen nahe, daß es verschiedene bedeckungsgradabhängige Wachstums­modi des Silbers gibt, die sich anhand der MEED-Kurven in etwa vier Bedeckungsbereiche einteilen lassen. Diese unterschiedlichen Bereiche sind zusammen mit den auftretenden LEED-Überstrukturen in Abb. 6.1 gekennzeichnet.

Bereich 1: 2D-Inseln. Das Wachstum des Films in der Anfangsphase zeichnet sich selbst bei kleinsten Ag-Bedeckungen durch Ausbildung von $c(2 \times 2)$ -Inseln aus, die bei 700 K mit steigender Bedeckung in einem Gleichgewicht mit unterschiedlich dichtem, ungeordnetem Silber stehen: Bei $\theta_{Ag} \leq 1$ ML sind Ag-Inseln von einem zweidimensionalen Ag-“Gas” und bei $1 < \theta_{Ag} < 1.5$ ML von einer dichteren Ag-“Flüssigkeit” umgeben. Diese Aussagen werden durch temperaturabhängige Messungen der Halbwertsbreite der LEED-Reflexe (Abb. 6.8), LEED- $I(T)$ -Messungen der $c(2 \times 2)$ -Phase (Abb. 5.25 und 5.28) und frühere von A. VOLLMER am gleichen Ag/Re-System durchgeführte STM-Untersuchungen untermauert. VOLLMER schloß aus ihren

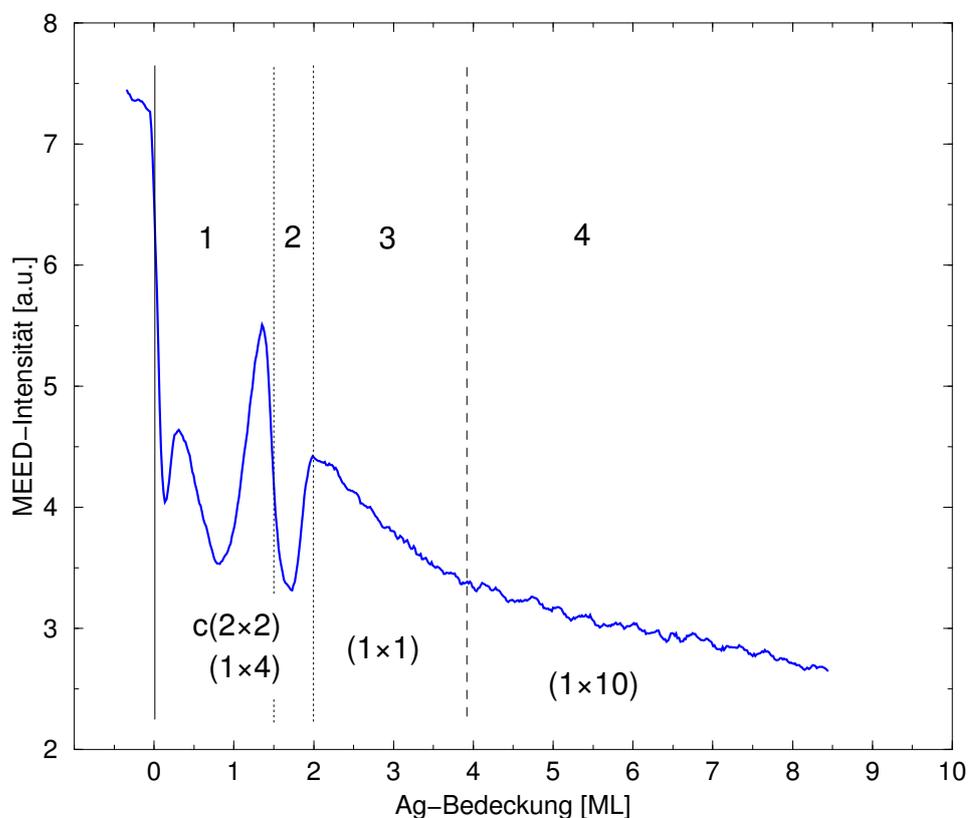


Abbildung 6.1: Wachstumsmodi des Silbers auf einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche. Einteilung einer typischen MEED-Kurve in 4 Bedeckungsbereiche, in denen sich der Wachstumsmodus von Ag bei $T_{ads} = 700 \text{ K}$ ändert: **1**: Bildung von 2D-Ag-Inseln, **2**: Gleichzeitiges Multilagenwachstum (SM-Modus) oder Pseudo-Frank-van der Merwe-Wachstum (Pseudo-FM), **3**: Auffüllphase und **4**: Stranski-Krastanov-Wachstum (SK-Modus). Die im jeweiligen Bereich mit LEED beobachteten Oberflächenstrukturen sind gekennzeichnet. In den Bereichen **1** und **2** findet zwischen RT und 700 K eine reversible $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ Phasenumwandlung statt.

Beobachtungen, daß die $c(2 \times 2)$ -Phase aus monoatomaren zweidimensionalen Inseln besteht, konnte jedoch keine Aussage über deren Struktur machen (Ref. [Vol99]). Die aufgenommenen TD-Spektren zeigen infolge einer stark anziehenden Ag-Ag-Wechselwirkung im Submonolagenbereich eine Verschiebung des Ag-Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen und eine entsprechende Änderung der Desorptionsenergien von 230 bis 250 kJ/mol mit einem Maximalwert von $E_{des} = 290 \text{ kJ/mol}$ bei $\theta_{Ag} \approx 0.45 \text{ ML}$ (Abb. 5.59). Eine in diesem Bereich zusätzlich beobachtete unregelmäßige, aber sehr reproduzier-

bare Schwankung der MEED-Intensität wird offenbar durch eine bedeckungsabhängige Rauigkeit des Silberfilms hervorgerufen. Die Intensitätsmaxima bei $\theta_{Ag} = 0.36$ und 1.34 ML entstehen durch eine lokale Segregation der kleineren zu größeren und vermutlich weniger rauhen $c(2 \times 2)$ -Inseln, wobei die Fernordnung der $c(2 \times 2)$ -Phase bei $\theta_{Ag} = 1.34$ ML besser als bei 0.36 ML ausgeprägt zu sein scheint (vgl. Abb. 5.27). Hier muß man allerdings berücksichtigen, daß die $c(2 \times 2)$ -Phase ab $T > 530$ K einer bedeckungsgradabhängigen Phasenumwandlung unterliegt und die Phasenstabilitätsgrenze für $\theta_{Ag} = 0.34$ ML bei 700 K bereits überschritten ist; für $\theta_{Ag} = 1.34$ ML liegt die Umwandlungstemperatur dagegen erst bei ca. 760 K (vgl. Abb. 6.7 und Kap. 6.2.2.1). Ein längeres Tempern der Probe bei 700 K führte zu keiner Strukturänderung des Film, lediglich beim Abkühlen bis auf RT oder 120 K wurde im ganzen Bedeckungsbereich eine reversible Umwandlung der Hochtemperatur- $c(2 \times 2)$ - in die Tieftemperatur- (1×4) -Phase beobachtet. Dieser Ordnungs-Ordnungs-Übergangs wird in einem späteren Unterkapitel behandelt (Kap. 6.2.2.2). Die auf den LEED- $I(V)$ -Untersuchungen basierenden Strukturvorschläge für die beiden genannten Phasen werden ebenfalls weiter unten im Kap. 6.4 vorgestellt.

Bereich 2: SM-Wachstum. Ab $\theta_{Ag} \geq 1.5$ ML ändert sich der Wachstumsmodus zugunsten einer dreidimensionalen Aggregation des Silbers: Obwohl die erste Bilage noch nicht homogen geschlossen ist und *freie* Rhenium-Adsorptionsplätze vorhanden sind, werden weiter ankommende Ag-Atome bereits teilweise in der 2. Bilage adsorbiert. Beim Erreichen der nominellen Bilagenbedeckung von $\theta_{Ag} = 2$ ML bleiben etwa 17% der Re-Oberfläche unbedeckt. Diese Art vom Wachstum wurde bereits früher an zahlreichen Metall-Metall-Adsorptionssystemen beobachtet, z.B. Cu an einer Ag(111)-Oberfläche [NS94] oder Ag an einer Ru(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche [LSC95], und wird als "gleichzeitiges Multilagenwachstum" oder SM-Wachstum (engl. simultaneous multilayer growth) bezeichnet [RBA81]. Während eine in Ref. [RBA81] vorgeschlagene Änderung des Haftkoeffizienten und eine mit steigender Bedeckung abnehmende Mobilität (Diffusion) der Adatome als Erklärung des SM-Modus auch im vorliegenden System nicht ausgeschlossen werden kann, zeigt das nachfolgend dargestellte Modell¹, daß auch eine Zunahme der Entropie des gesamten Systems einen maßgeblichen Anteil an der beobachteten Verteilung der Ag-Atome auf mehrere Lagen haben und eine Besetzung von höheren Lagen bei einer nicht geschlossenen ersten Lage begünstigen kann.

Auch in diesem Bereich wurde mit LEED eine reversible $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ -Umwandlung festgestellt, die allerdings nicht im gesamten Bedeckungsbereich

¹L. Chiapissi. *Silver on Re(10 $\bar{1}0$): a MEED, LEED and TDS study*. Forschungsbericht, Freie Universität, 2010.

zu beobachten ist: Bei $\theta_{Ag} = 1.5$ ML blieb die (1×4) -Phase im untersuchten T-Bereich von RT bis 700 K stabil, und es konnte keine $c(2 \times 2)$ -Phase durch Temperaturerhöhung gebildet werden. Bei $\theta_{Ag} = 2$ ML wurde dann eine gut geordnete (1×1) -Phase beobachtet.

Modell zur Erklärung des SM-Wachstumsmodus

Wie bereits mehrmals erwähnt wurde, gibt es in den TD-Spektren ab $\theta_{Ag} = 1.5$ ML die ersten Anzeichen für eine Besetzung der zweiten Ag-Bilage, *bevor* noch die erste vollständig geschlossen ist. Das kann einerseits durch ein Auftreten von repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen mit steigender Bedeckung – E_{des} fällt ab $\theta > 0.45$ ML ab (vgl. Abb. 5.59 und Ref. [Vol99]) – oder mit einer Minimierung der Freien Enthalpie des Systems infolge von Entropiezunahme erklärt werden. Die Abnahme der Desorptionsenergie und das Entstehen einer $c(2 \times 2)$ -Hochtemperaturphase, in der die Ag-Atome einen größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen (vgl. Kap. 6.4.2.3), sprechen für gegenseitige Abstoßung der Teilchen im wachsenden Adsorbatfilm. Andererseits sind alle Adsorptionsplätze in der 2. Bilage frei, und eine Diffusion der Ag-Atome aus der 1. in die 2. Bilage würde eine größere Unordnung des Systems bewirken. Man kann anhand eines einfachen Modells zeigen, daß ein vom Idealfall der *Lage-für-Lage*-Besetzung abweichendes Wachstum durch entropische Effekte begünstigt ist. Aus den gleichen Gründen muß ein realer Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht bei endlichen Temperaturen immer atomare Fehlstellen enthalten.

Für die nachfolgenden Überlegungen wurden folgende Annahmen getroffen:

- Alle Adsorptionsplätze in der ersten und zweiten Bilage seien hinsichtlich der Koordination äquivalent und *ununterscheidbar*; sie unterscheiden sich lediglich durch den Energiebetrag, der frei wird, wenn ein Adsorptionsplatz in der ersten oder in der zweiten Lage mit einem Adsorbatteilchen besetzt wird (Adsorptionsenthalpie, ΔH_{ads}). Innerhalb der Atomlage werde ein *ideales Verhalten* (Langmuir-Verhalten) der Atome angenommen; als Konsequenz aus dieser Forderung folgt, daß ΔH_{ads} (das – für hier angenommene – nicht-aktivierte Adsorption mit ΔH_{des} identisch ist) nicht von der Oberflächenbedeckung abhängt, weil keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen existieren;
- das System befinde sich in einem *Quasi-Gleichgewicht*. Der Begriff "System" bezieht sich dabei auf das Adsorbat *und* Substratoberfläche. Innerhalb des Adsorbatfilms herrsche Gleichgewicht, indem die Atome ungehindert aus der ersten in die zweite Atomlage und umgekehrt

diffundieren können. Da sich das System aber nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit der 3D-Gasphase des Adsorbats (Silberdampf) befindet, wurde das Gleichgewicht als “Quasi” bezeichnet.

In der statistischen Theorie der Wärme steht die Wahrscheinlichkeit, w , für das Auftreten eines definierten Zustands des Systems (Makrozustand) der thermodynamischen Entropie, S , wie folgt in Beziehung

$$S = k_B \ln(W), \quad (6.1)$$

mit k_B – Boltzmannkonstante. Der wahrscheinlichste Makrozustand eines im Gleichgewicht befindlichen Systems ist demnach derjenige, der unter den gegebenen Randbedingungen (Temperatur, Druck, etc.) die größtmögliche Entropie (Unordnung) hat. Der Zustand, in dem sich das betrachtete System unter den gegebenen Bedingungen befindet, ist der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten dieses Zustands oder auch der Zahl der Mikrozustände, W , direkt proportional – je größer W ist, desto wahrscheinlicher wird der Makrozustand.

Betrachtet man nun ein bei einer definierten Temperatur befindliches Substrat/Adsorbat-System, dessen Makrozustand durch Adsorption von zwei Bilagen (4 ML) auf der Substratoberfläche gegeben sei, so setzt sich die Freie Enthalpie des Systems aus den einzelnen Energie- und Entropiebeiträgen der ersten und der zweiten Bilage, H_1 , TS_1 und H_2 , TS_2 , zusammen:

$$G = (H_1 + H_2) - T(S_1 + S_2). \quad (6.2)$$

Die Enthalpien H_1 und H_2 sind Produkte aus der Enthalpie eines einzelnen Adsorptionsplatzes in der ersten bzw. zweiten Bilage, h_1 bzw. h_2 , und der Anzahl der in jeweiligen Lage adsorbierten Atome, N_1 bzw. N_2 ,

$$\begin{aligned} H_1 &= h_1 \cdot N_1 \\ H_2 &= h_2 \cdot N_2. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Die Entropien können mit Hilfe von Gl. 6.1 ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} S_1 &= k_B \ln(W_1) \\ S_2 &= k_B \ln(W_2). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Die Zahl der Möglichkeiten, N_1 Atome der ersten Atombilage über N_0 Adsorptionsplätze einer freien Oberfläche unterschiedlich zu verteilen, ist durch

$$W_1 = \frac{N_0!}{(N_0 - N_1)!N_1!}, \quad (6.5)$$

und N_2 Atome der zweiten Bilage über N_1 Adsorptionsplätze zu verteilen (Atome der 2. Bilage adsorbieren auf bereits adsorbierten N_1 Atomen der 1. Bilage) durch

$$W_2 = \frac{N_1!}{(N_1 - N_2)!N_2!} \quad (6.6)$$

gegeben. Somit wird die Entropie der 1. und der 2. Bilage zu

$$S_1 = k_B \ln \left(\frac{N_0!}{(N_0 - N_1)!N_1!} \right) \quad (6.7)$$

und

$$S_2 = k_B \ln \left(\frac{N_1!}{(N_1 - N_2)!N_2!} \right). \quad (6.8)$$

Einsetzen von Gl. 6.7, 6.8, 6.3 in Gl. 6.2, Anwendung der Stirlingschen Formel für Fakultäten

$$\ln x! \approx x \cdot \ln x - x \quad (6.9)$$

und Substitution von N_2 durch die Differenz der gesamten Anzahl der Atome in beiden Bilagen, N_G , und der Zahl der Atome in der 1. Bilage, N_1 ,

$$N_2 = N_G - N_1, \quad (6.10)$$

ergibt für die Freie Enthalpie des Systems schließlich:

$$\begin{aligned} G(N_1, N_2, T) = & N_1 \Delta h + N_G h_2 - k_B T [N_0 \ln N_0 + \\ & - (N_0 - N_1) \ln (N_0 - N_1) + \\ & - (2N_1 - N_G) \ln (2N_1 - N_G) + \\ & - (N_G - N_1) \ln (N_G - N_1)], \end{aligned} \quad (6.11)$$

mit $\Delta h = h_1 - h_2$. Beim Vorliegen eines Quasi-Gleichgewichts erreicht die Freie Enthalpie des Systems ihr Minimum. Es muß also die Bedingung

$$\frac{dG(N_1, N_2, T)}{dN_1} = 0$$

erfüllt sein. Die Ableitung der Gl. 6.11 nach der Zahl der Atome N_1 liefert

$$\ln(N_0 - N_1) - 2 \ln(2N_1 - N_G) + \ln(N_G - N_1) = -\frac{\Delta h}{k_B T}. \quad (6.12)$$

Das Auflösen der Gl. 6.12 nach N_1 gibt schließlich einen analytischen Ausdruck für die Abhängigkeit der Besetzung der 1. Atombilage von der Gesamtstoffmenge der adsorbierten Atome, N_G ,

$$N_1 = \frac{N_0 + N_G - 4N_G e^c - \sqrt{4N_G e^c (2N_0 - N_G) + (N_0 - N_G)^2}}{2(1 - 4e^c)} \quad (6.13)$$

an, wobei $c = -\frac{\Delta h}{k_B T}$ ist. Diese Gleichung enthält außer N_G noch zwei weitere Variable, nämlich Δh und T . Beim Aufstellen des Modells wurde gefordert, daß die Enthalpie der Adsorption innerhalb einer Lage nicht vom Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängen, also eine Konstante sein soll. Der Wert von Δh kann näherungsweise nach dem Redhead-Verfahren (s. S. 23) aus den Peakmaxima der Desorption für die 1. und 2. Bilage erhalten werden. Die Differenz der Desorptionsenergien, die gleich dem positiven Wert von Δh ist, beträgt etwa 30 kJ/mol. Der Temperaturparameter wird ebenfalls zu einer Konstante, da das Minimum der Gibbs-Energie des Systems bei jeder Temperatur erreicht werden soll. Das Quasi-Gleichgewicht wurde daher bei der Temperatur der größten Desorptionsrate des α -Zustandes, d.h. bei 940 K, mit Hilfe von Gl. 6.13 berechnet.

In der Abbildung 6.2 sind Isothermen für N_1 und N_2 als Funktion der Gesamtbedeckung zusammen mit partiellen Bedeckungen der 1. und 2. Bilage aus den TD-Experimenten dargestellt. Die Werte für N_1 (schwarze Kreise) und N_2 (blaue Quadrate) wurden dabei durch Bildung eines Quotienten aus den numerischen Integralwerten der Flächen unter den einzelnen TD-Kurven aus Abb. 5.54 und des Eichspektrums aus Abb. 5.4a erhalten. Ab $\theta_{Ag} > 1.5$ ML wurden die TD-Spektren zusätzlich, wie in der Abb. 6.3 exemplarisch für $\theta = 3$ ML gezeigt ist, getrennt.

Man erkennt, daß das mit $\Delta h = 30$ kJ/mol und $T = 940$ K gerechnete Modell bereits ab einer Gesamtbedeckung von $N_G \approx 1.1$ ML ein zwischen den ersten zwei Bilagen konkurrierendes Wachstum vorhersagt (durchgezogene Linien, Kurve 2): Bei $N_G = 1.5$ ML zum Beispiel sollten sich bereits etwa 5% und beim Erreichen der Bilagenbedeckung sogar über 10% aller Atome in der 2. Bilage befinden. Bei einer Vergrößerung der Differenz Δh von 30 auf 50 kJ/mol – das entspricht einer größeren Trennung der α - und β -Desorptionszustände in TDS – neigt das System immer mehr zu einem echten Lagenwachstum (gestrichelte Linie, Kurve 1). Wäre umgekehrt die Bindungsenergie der zweiten Bilage größer als die der ersten (Δh ist negativ), würde das System in Dimeren aufwachsen, wo jedes Atom in der ersten Lage unmittelbar mit einem weiteren Atom bedeckt wäre. Die Verteilungsfunktion der Gl. 6.13 würde sich dann einer Geraden, etwa der Form $f(N_G) = \frac{1}{4}N_G$, annähern.

Die experimentellen Werte für N_1 (schwarze Kreise) liegen zunächst, solange keine Desorption aus dem α -Zustand zu verzeichnen ist, bis $\theta_{Ag} = 1.5$ ML

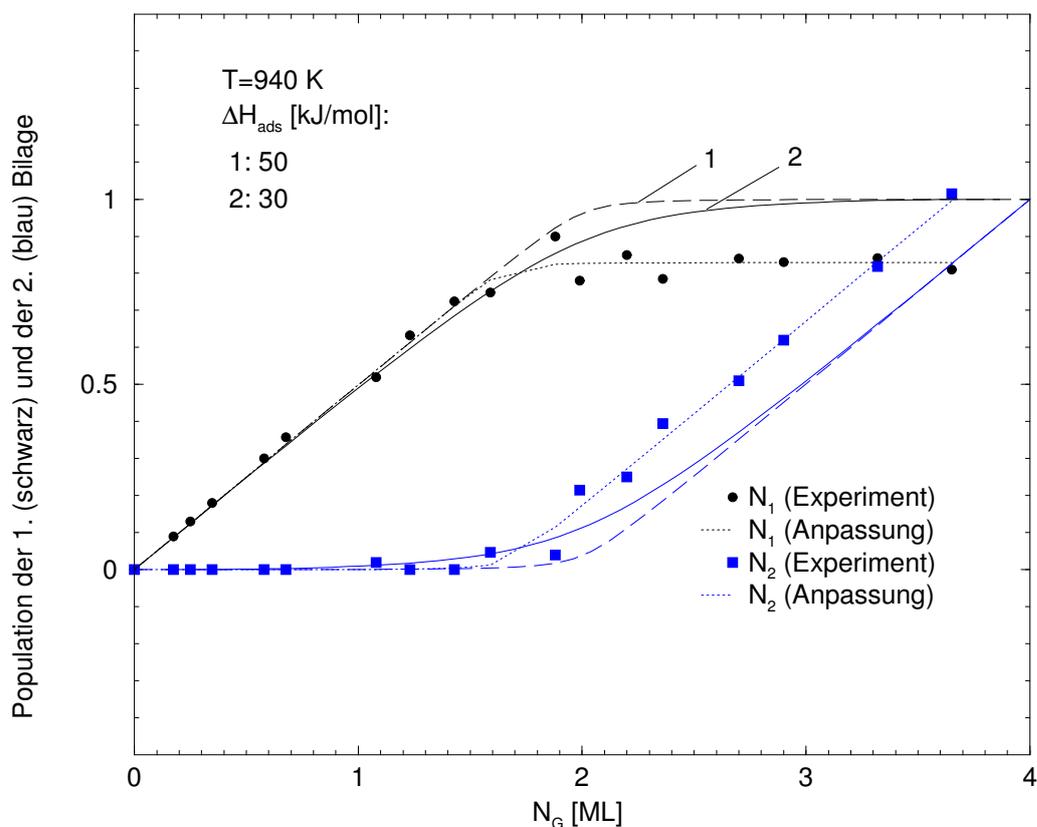


Abbildung 6.2: Isotherme Wachstumskurven für die erste und zweite Ag-Bilage.

Eine Auftragung der N_1 - und N_2 -Verteilung aus Gl. 6.13 für $\Delta h = 50$ (Kurve 1) und 30 kJ/mol (Kurve 2) und $T = 940\text{ K}$ gegen die Gesamtbedeckung. Anpassung an die experimentellen Werte für N_1 und N_2 (schwarze Kreise und blaue Quadrate) wurde mittels Gl. 6.13 mit der frei variierbaren Konstante c (siehe Text auf S. 122) durchgeführt.

auf einer Geraden. Dieser Sachverhalt ist trivial, da alle Atome zu 100% aus dem β -Zustand desorbieren. Ab 1.5 bis 2 ML ist der Verlauf der an die Werte angepassten Kurve (gepunktete Linie) konkav und ist innerhalb des Fehlers, der etwa 8% beträgt, mit dem theoretischen Modell übereinstimmend. Ab 2 ML zeigt die Kurve einen scheinbar konstanten linearen Verlauf. Die Werte für N_2 liegen erwartungsgemäß spiegelbildlich zu denen für N_1 . Man kann aus dem Graphen zwei weitere wichtige Eigenschaften des Systems ablesen. Erstens ist die Re-Oberfläche bei der Bilagenbedeckung nur zu etwa 83% mit Ag-Atomen bedeckt; die restlichen 17% der Atome befinden sich bereits in der 2. Bilage. Zweitens ist bei etwa 3.3 ML die Anzahl der Ag-Atome in der

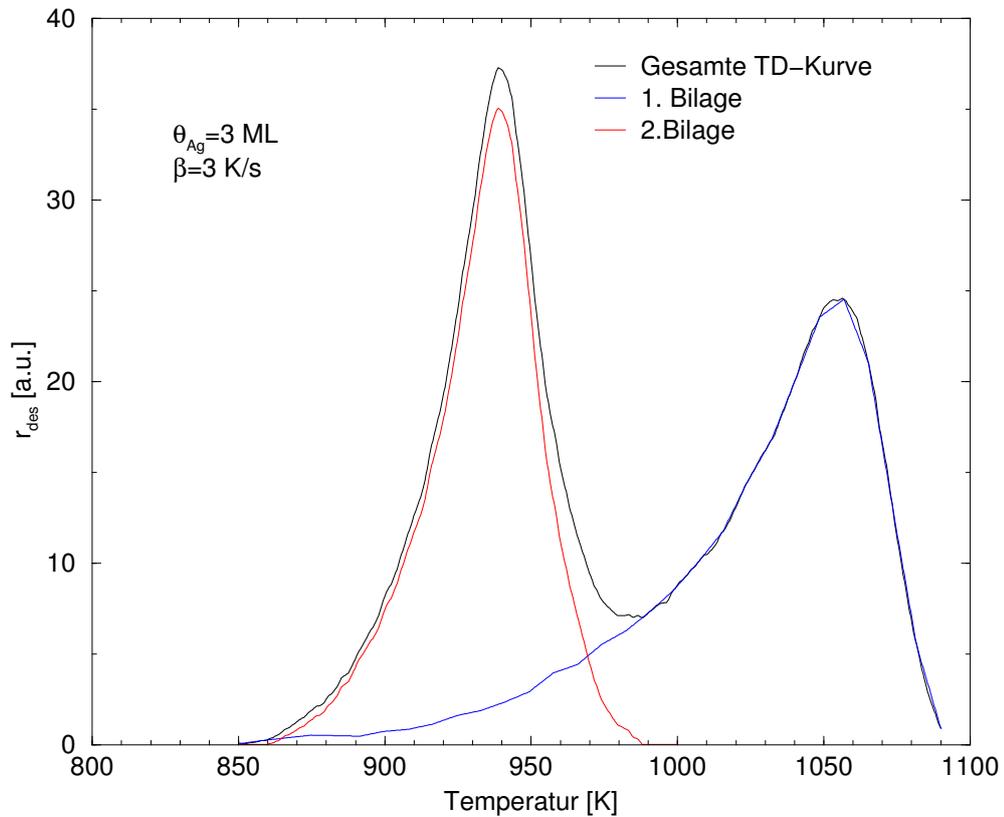


Abbildung 6.3: Trennung des TD-Spektrums in zwei Zustände am Beispiel einer TD-Kurve für $\theta_{Ag} = 3$ ML.

1. und der 2. Bilage gleich. Ab etwa dieser Oberflächenbedeckung stellt man auch bei MEED-Messungen eine Veränderung der Rauigkeit des wachsenden Ag-Films fest (vgl. Abb. 5.3 oder 5.18).

Eine ähnliche, aber etwas anschaulichere Darstellung der Verteilung der Ag-Atome ist in Abb. 6.4 gegeben. Hier wurden die Flächen unter den separierten TD-Spektren ins Verhältnis zur Fläche des gesamten TD-Spektrums gesetzt. Genauso wie aus Abb. 6.2 kann man der Auftragung ein gegenüber einer idealen *Lage-für-Lage*-Besetzung der Adsorptionsplätze abweichendes Wachstum des Ag-Films entnehmen. Weiterhin wird der gleiche Stoffmengenanteil in beiden Bilagen mit 17% geringerer Gesamtbedeckung der Oberfläche bereits früher, als es im Idealfall eines strengen Lagenwachstums des Films bei 4 ML der Fall sein müßte, nämlich bei ca. 3.3 ML erreicht. Das ist eine unmittelbare Auswirkung der Tatsache, daß bei einer nominellen Stoffmenge von 2 ML bereits 17% davon in der 2. Bilage adsorbiert sind.

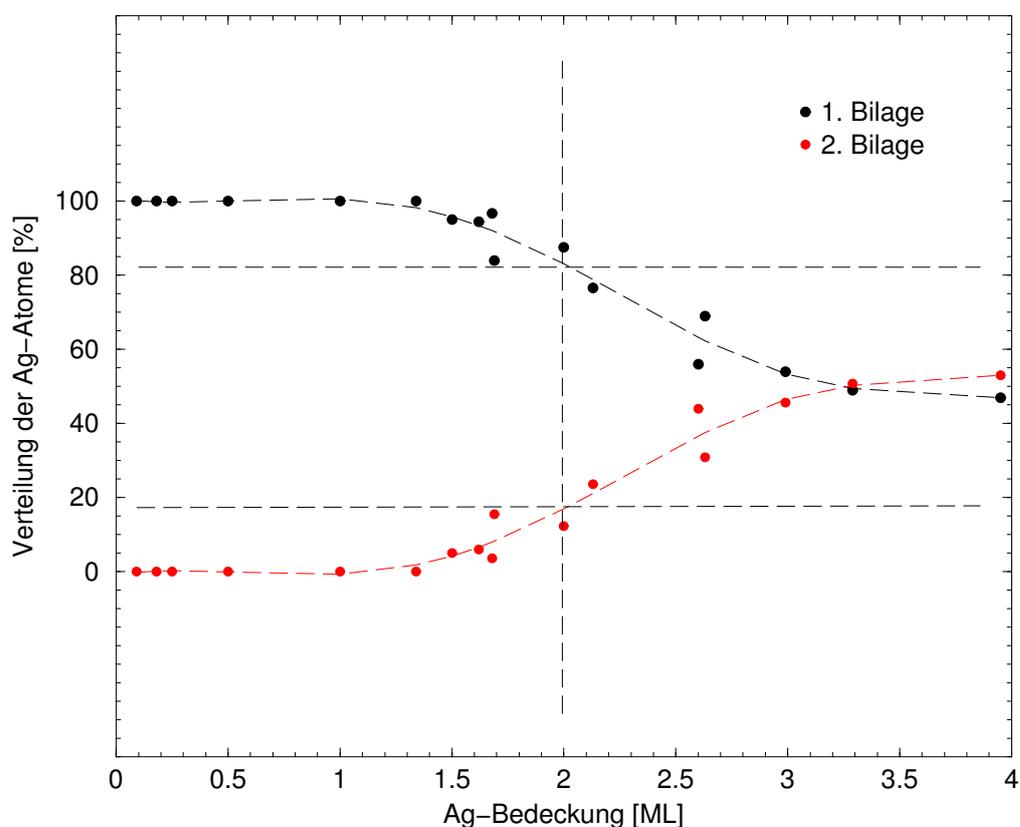


Abbildung 6.4: Besetzung der Ag-Lagen nach Integration der separierten TD-Spektren.

Verteilung der Silberatome in die erste (schwarze Kreise) und zweite (rote Kreise) Bilage in Abhängigkeit von der Gesamtbedeckung der Oberfläche aus TD-Spektren. Abgesetzte Linien verdeutlichen die Besetzung der Lagen bei $\theta_{Ag} = 2$ ML.

Bereich 3: Auffüll-Phase ("filling-in"). Ab $\theta_{Ag} > 2$ ML werden Ag-Atome in die zweite Bilage adsorbiert, bis der Prozeß bei ca. 3.8 ML abgeschlossen ist. Laut STM-Untersuchungen weist ein Ag-Film mit $\theta = 4$ ML periodische Strukturelemente mit fehlenden Silberreihen auf [Vol99]. Die MEED-Kurve zeigt in diesem Bereich eine lineare Abnahme der Intensität und dementsprechend eine zunehmende Rauigkeit des Adsorbats. Der Film wächst dabei immer noch pseudomorph, denn es wurde im LEED keine Veränderung der Oberflächeneinheitszelle, d.h. Verkürzung oder Vergrößerung der reziproken Gittervektoren der (1×1) -Struktur festgestellt.

Bereich 4: 3D-Inseln. Ab einer Ag-Bedeckung von $\theta > 3.8$ ML ändert sich das Wachstumsverhalten ein weiteres Mal – die Änderung der MEED-

Intensität ist weniger stark negativ, und mit LEED wurde in diesem Bereich eine inkommensurable, allerdings sehr diffuse (1×10)-Phase beobachtet (siehe S. 65). Man nimmt hier an, daß die Silberatome im Bereich 4 bereits agglomerieren und eine 3D-(Volumen)-Phase ausbilden. Dafür sprechen der niedrige, auf eine sehr rauhe Oberfläche hindeutende Intensitätswert der MEED-Kurve und die schlechte Qualität des LEED-Bilds dieser Phase und außerdem frühere Resultate von A. VOLLMER [Vol99]. Eine laterale Relaxation des Films in $[0001]$ -Richtung (senkrecht zu den Gräben der Oberfläche), die aus einer pseudomorphen (1×1)-Struktur eine (1×10)-Phase mit 9 Ag-Atomen auf 10 Re-Einheitszellen entstehen läßt, erscheint als eine Folge eines energieabsenkenden Spannungsabbaus im wachsenden Adsorbatfilm. Diese Spannung entsteht aufgrund eines um 5% gegenüber dem Re-Atom größeren Atomradius des Silbers und wird mit steigender Dicke des Films größer. Eine Ag-Bedeckung von 3.8 ML kann deshalb als eine kritische Bedeckung betrachtet werden, ab welcher der Ag-Film noch epitaktisch, aber nicht mehr pseudomorph aufwächst.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Wachstum des Silbers an einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche keinem der drei fundamentalen Wachstumsmodi in reiner Form folgt. Nach BAUER kann der Modus des Adsorbatswachstums im Falle eines thermodynamisch kontrollierten Wachstums mit Hilfe des Energieparameters Δ vorhergesagt werden:

$$\Delta = \sigma_f + \sigma_i - \sigma_s , \quad (6.14)$$

wenn die spezifischen Oberflächenenergien des Substrats, σ_s , des Adsorbatfilms, σ_f , und der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Film, σ_i , bekannt sind [Bau82]. Falls der Adhäsionsparameter² negativ ist, d.h. die Wechselwirkung Adsorbens-(=Re)-Adsorpt-(=Ag) größer ist als die Adsorpt - Adsorpt-Wechselwirkung oder, äquivalent dazu, σ_s größer als $\sigma_f + \sigma_i$ ist, erwartet man entweder ein reines Lage-für-Lage-Wachstum (Frank-van der Merwe, FM-Modus) oder ein Lage-für-Lage-Wachstum gefolgt von einer Agglomeration (3D-Inselbildung) des Adsorpts (Stranski-Krastanov, SK-Modus), andernfalls, wenn $\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i$, ein nicht benetzendes Wachstum des Adsorptmaterials (3D-Nukleation und -Wachstum; Volmer-Weber, VW-Modus). Der Beitrag von σ_i ist klein und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden [SCS⁺94]. Bei einer mittleren Fehlanpassung der beiden Metallgitter (engl. lattice misfit) im untersuchten System von $\approx 5\%$ und

²Der Adhäsionsparameter ist als: $\phi = 1 - \Psi'/\Psi \approx \sigma_f + \sigma_i - \sigma_s$ definiert. Ψ' bzw. Ψ ist die Arbeit, die zur Trennung eines Adsorpt-Adsorpt- bzw. Adsorpt-Adsorbens-Atompaars nötig ist [Mar83], [SM82].

Oberflächenenergien³ $\sigma_{Ag} = 1.25$ und $\sigma_{Re} = 3.69$ J/m², würde man günstige Verhältnisse für das Aufwachsen des Silberfilms nach einem SK-Modus, d.h. Ausbildung von 3D-Ag-Inseln auf mindestens einer geschlossenen Silberlage prognostizieren [DSI88]. Dieser Modus tritt tatsächlich nach Abschluß der 2. Bilage auf (Bereich 4 in Abb. 6.1), allerdings wurde für kleinere Ag-Bedeckungen kein Lage-für-Lage-Wachstum festgestellt. Vielmehr zeigt der Film bereits im Subbilagenbereich Anzeichen eines ausgeprägten 2D-Insel- und eines leichten Multilagenwachstums. Der tatsächliche Wachstumsmechanismus des Silbers auf einer Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche kann daher als eine Kombination eines Pseudo-FM- (auf einer nicht vollständig gefüllten Ag-Lage wächst bereits eine weitere) und eines darauf folgenden SK-Mechanismus aufgefaßt werden. Allgemein läßt sich im Wachstumsverhalten des Silber auf einer Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche eine deutliche Analogie zu dem bereits früher untersuchten Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 0)-System erkennen [LSC95].

In den folgenden Unterkapiteln soll nun näher auf die beobachteten Phasenübergänge eingegangen werden.

6.2 Zu den beobachteten Phasenübergängen

Die Übergänge, die zwischen den diversen Silberphasen auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche auftreten und im Kap. 5.4 beschrieben wurden, sind, wie LEED-Messungen gezeigt haben, kompliziert und von unterschiedlicher Natur. Ihre Analyse und Interpretation erfordert vorab einen kurzen Abriß über die Thermodynamik von Phasenumwandlungen. Solche Phasenübergänge können in dreidimensionalen Systemen (Volumen), aber auch in zweidimensional verteilter Materie (z.B. in Oberflächen) auftreten. Eine erste Komplikation der in dieser Arbeit untersuchten Silberschichten kommt dadurch ins Spiel, daß Silber, wie bereits erwähnt, in Bilagen aufwächst und darum nicht bei jedem Bedeckungsgrad ohne weiteres davon ausgegangen werden kann, daß eine streng zweidimensionale Anordnung von Atomen (geordnetes oder ungeordnetes Adsorbatgitter) vorliegt. Insofern könnte gerade bei höheren Ag-Oberflächenkonzentrationen durchaus eine Mischung bzw. Überlagerung von zwei- und dreidimensionalen Phasenumwandlungen die Realität beschreiben.

³Die hier aus Ref. [VRSK98] angegebenen Werte sind Energien im Metallvolumen, die sich von Oberflächenenergien eines dünnen Metallfilms unterscheiden können.

6.2.1 Allgemeines

Bekanntlich besteht eine thermodynamische Phase aus einem homogenen, also einheitlich strukturierten und einheitlich dichten Bereich der Materie. Räumlich benachbarte unterschiedliche Phasen, die nicht mischbar sind, zeigen an den Phasengrenzen sprunghafte Änderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Stabilität von Phasen wird durch thermodynamische Zustandsvariable bestimmt, zumeist Temperatur T , Druck p und chemische Zusammensetzung x . Verschiedene Phasen können durchaus im Gleichgewicht miteinander stehen; wie viele Phasen P bei wie vielen Komponenten K und frei wählbaren Systemvariablen F miteinander koexistieren können, wird durch die bekannte Gibbssche Phasenregel eindeutig festgelegt:

$$F = K - P + 2. \quad (6.15)$$

Werden die Systemvariablen, z.B. T und/oder p im Laufe eines Experiments verändert, kann es zu einer Veränderung der Eigenschaften innerhalb einer Phase kommen, die man als Phasenübergang bezeichnet. Diese Veränderung kann sprunghaft oder auch allmählich mit der Variation der Systemvariablen erfolgen.

Die Beschreibung und Klassifizierung solcher Phasenübergänge, die durchaus kompliziert sein können, werden im allgemeinen mit Hilfe der Zustandsfunktionen der chemischen Thermodynamik vorgenommen. Diese Zustandsfunktionen sind z.B. die Freie Enthalpie (Gibbsenergie) G und deren Ableitung nach der Stoffmenge, also das chemische Potential μ , die Enthalpie H oder auch das Volumen V .

Das chemische Potential μ einer reinen Phase hängt eindeutig von p und T ab und stellt in einem $p - T$ -Raum eine gekrümmte Fläche dar. Das gilt für jede Phase, die der betrachtete Stoff, z.B. H_2O , einnehmen kann. Wenn nun zwischen zwei Phasen Gleichgewicht herrscht, also zum Beispiel das Verdampfungsgleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser, dann müssen sich die zugehörigen μ -Flächen in einer Linie schneiden; die Koordinaten dieser Kurve geben dann die Druck- und Temperaturwerte an, unter denen die beiden Phasen stabil koexistieren (hier: Dampfdruck-Gleichgewicht). Trägt man nun das chemische Potential der einen Phase gegen die Temperatur bei konstant gehaltenem Druck auf, dann ergibt sich gemäß Gl. 6.16

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp \quad (6.16)$$

für $dp = 0$ die Beziehung

$$d\mu = -s dT, \quad (6.17)$$

da die Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur gleich der negativen partiellen molaren Entropie s ist. Das bedeutet, daß die Funktion $\mu(T)$ eine gekrümmte Linie ist, deren stets negative Steigung gerade die Entropie des Systems repräsentiert. Für die andere Phase gilt das analoge, nur

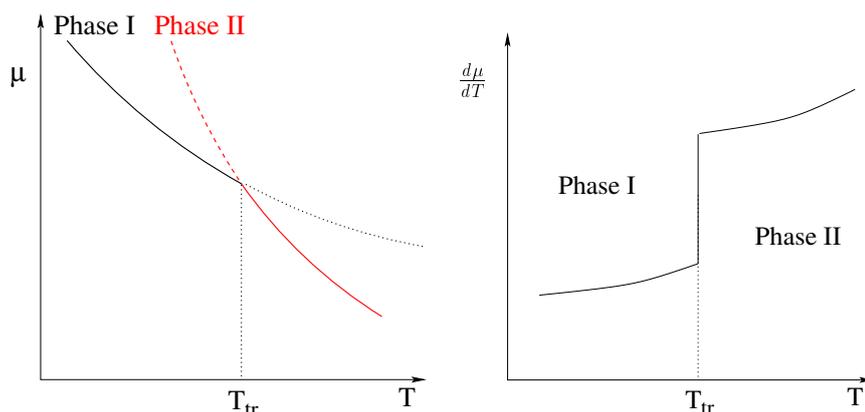


Abbildung 6.5: Funktion $\mu(T)$ und deren Ableitung nach der Temperatur. Der Verlauf des chemischen Potentials weist am Phasenumwandlungspunkt T_{tr} eine Unstetigkeit auf (links); die erste Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur verläuft bei T_{tr} diskontinuierlich (rechts).

wird hier die Entropie und damit die Steigung eine andere sein. Werden die beiden Phasen über einen hinreichend großen Temperaturbereich betrachtet, so überlagern sich die beiden Kurven, und bei der Phasenumwandlungstemperatur zeigt der Verlauf $\mu(T)$ dann einen Knick, aber keine Diskontinuität – eine solche zeigt sich aber in der ersten Ableitung der Funktion $\mu(T)$ nach der Temperatur, die sich als Aufwärtssprung in der Entropie äußert:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \text{ (unstetig)}. \quad (6.18)$$

Am Phasenumwandlungspunkt T_{tr} wird also die Molwärme c_p unendlich groß; allerdings ändert sich c_p selbst in der Nähe des Umwandlungspunktes noch nicht, sondern erst unmittelbar bei T_{tr} . Derartige Phasenübergänge, bei denen die ersten (und alle höheren) Ableitungen des chemischen Potentials am Umwandlungspunkt unstetig verlaufen, also einen Sprung zeigen, werden Phasenübergänge 1. Ordnung genannt (Klassifikation nach Ehrenfest). Schmelzen und Erstarren, Sieden und Kondensieren sind typische Phasenübergänge 1. Ordnung. Wie aus den thermodynamischen Beziehungen zwischen G , U , H

und S hervorgeht, sind derartige Phasenumwandlungen dadurch ausgezeichnet, daß am Phasenumwandlungspunkt stets sogenannte *latente Wärmen* auftreten, die Funktion $H(T)$ also am Umwandlungspunkt diskontinuierlich verläuft. Gleichzeitig nimmt, wie oben erwähnt, wegen der großen Unordnung der Moleküle in der heißeren Phase die Entropie sprunghaft zu.

Dem stehen nun Phasenübergänge höherer Ordnung gegenüber, bei denen erst die *zweite* oder *höhere* Ableitungen des chemischen Potentials nach der fraglichen Zustandsvariable die Unstetigkeit zeigen. Beispiele dafür sind etwa die Abnahme der magnetischen Ordnung ferromagnetischer Stoffe mit der Temperatur, die mit zunehmender Temperatur allmählich erfolgen und nicht etwa sprunghaft. Das heißt, daß der magnetische Ordnungsgrad, also die korrelierte Spineinstellung, über einen größeren Temperaturbereich variiert, bis erst am kritischen Punkt (Curiepunkt) der Ferromagnetismus vollständig verschwindet. Die Bildung bzw. Vernichtung der magnetischen Ordnung ist nicht mit einer sprunghaften Änderung der Enthalpie, also *nicht* mit einer latenten Wärme verbunden.

In bezug auf die thermodynamische Beschreibung ist festzustellen, daß sich bei den gerade betrachteten Phasenübergängen die Zustandsfunktionen H oder V *allmählich*, d.h. stetig ändern, wenn die Systemvariable, z.B. T , verändert wird, und bei erfolgter Phasenumwandlung einen neuen konstanten Wert erreichen. Die Ableitung von H nach der Temperatur, also c_p , verhält sich in diesem Fall ganz anders als bei Phasenübergängen 1. Ordnung: Hier steigt die Molwärme schon lange vor Erreichen des Umwandlungspunktes steil an, mit zunehmender Steigung gegen den Umwandlungspunkt hin, und geht schlagartig wieder zurück (Lambda-Übergang).

Ähnlich wie bei dreidimensionalen Systemen läßt sich der Ordnungsgrad der zweidimensionalen Systeme betrachten. Ein bekanntes Beispiel ist die Einstellung der Spinorientierung in einem quadratischen Gitter eines Ferromagneten, die mit Hilfe des sogenannten Ising-Modells behandelt werden kann [DEP75], [LY52]. Es gibt grundsätzlich zwei mögliche Spineinstellungen, die als "richtig" (\uparrow) bzw. "falsch" (\downarrow) bezeichnet werden. Von Interesse ist nun, bei einer bestimmten Spinpaar-Wechselwirkungsenergie $\varepsilon_{\uparrow\uparrow}$ das Minimum der Gibbsenergie des Gesamtsystems zu berechnen, das sich bei einer bestimmten Temperatur ergibt, denn die Wärmebewegung steht bekanntlich der Einstellung der Spinordnung entgegen. Das erfordert, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten sämtlicher möglichen Konfigurationen auszurechnen, sprich die Konfigurationsentropie S_{konf} . Bei einer vorgegebenen Paar-Wechselwirkungsenergie ε kann daraus dann über die Beziehung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ das Minimum in ΔG bestimmt werden.

Eine besondere Bedeutung bezüglich der Beschreibung von zweidimensional geordneten Adsorptionsstrukturen gewinnt das 2D-Ising-Modell dadurch, daß man die “richtige” Spineinstellung als *Besetzung* eines Adsorptionsplatzes (N_A) und die “falsche” Spinorientierung als das *Freibleiben* eines Adsorptionsplatzes (N_B) deuten kann. Zwei auf benachbarten Plätzen sitzende Teilchen sollen dabei eine Paar-Wechselwirkungsenergie ε_{AA} aufeinander ausüben, die attraktiv oder repulsiv sein kann. Nun geht es darum, für eine bestimmte vorgegebene Menge an adsorbierten Teilchen auf einem aus N Adsorptionsplätzen ($N = N_A + N_B$) bestehenden zweidimensionalen Gitter die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten W bei einer vorgegebenen Temperatur T zu berechnen, was äquivalent zur Bestimmung der Konfigurationsentropie S_{konf} ist. Ihre Berechnung erfolgt üblicherweise über die bekannte Boltzmann-Formel:

$$S_{konf} = k_B \ln W.$$

Mit

$$W = \frac{N!}{N_A! \cdot N_B!} \quad (6.19)$$

wird daraus

$$\frac{S_{konf}}{k_B} = \ln \frac{N!}{N_A! \cdot N_B!} = \ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!. \quad (6.20)$$

Anwendung der Stirlingschen Näherung zur Berechnung der Fakultäten (Gl. 6.9) und $N = N_A + N_B$ führt auf den Ausdruck

$$\frac{S_{konf}}{k_B} = (N_A + N_B) \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B. \quad (6.21)$$

Weiteres Umformen liefert die Gleichung:

$$\frac{S_{konf}}{k_B} = -N_A \ln \frac{N_A}{N} - N_B \ln \frac{N_B}{N}. \quad (6.22)$$

Für den Fall, daß *alle* Plätze besetzt sind, ist $N_A = N$ bzw. $N_B = 0$, und die Konfigurationsentropie wird Null. Physikalisch heißt das, daß es nur eine einzige Anordnungsmöglichkeit der N Teilchen auf den N Gitterplätzen gibt. Anders ausgedrückt: Es besteht keine Möglichkeit zur Unordnung! Bei endlichen Temperaturen wird dieser Fall allerdings niemals eintreten, weil – bedingt durch thermische Anregung in ungeordnete Zustände – immer auch Defekte oder Fehlstellen in dem zweidimensionalen Gitter vorkommen müssen. Je höher die Temperatur, um so stärker werden – bei vorgegebener Paar-Wechselwirkungsenergie – die thermische Fluktuation und Abweichungen von der idealen Ordnung sein, bis bei der *kritischen* Temperatur, T_c , der jeweiligen

Phase die Ordnung vollständig zusammenbricht. Parallel steigt die Konfigurationsentropie stark an. Hohe Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungsenergie bedingt i. a. eine hohe kritische Temperatur einer Ordnungsphase und umgekehrt. Für das zweidimensionale Ising-Modell konnte eine analytische Beziehung zwischen der Paar-Wechselwirkungsenergie $\varepsilon_{\uparrow\uparrow}$ und der kritischen Temperatur der Form

$$\varepsilon_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) k_B T_c = 0.4407 \cdot k_B T_c \quad (6.23)$$

abgeleitet werden [Nol96]. Für 2D-Adsorptionssysteme mit einer geordneten Adsorptionsphase gibt es in der Literatur zahlreiche theoretische Betrachtungen und experimentelle Beispiele. Zu verweisen ist insbesondere auf den Artikel von Doyen, Ertl und Plancher [DEP75] und den Fall einer Bildung einer geordneten $c(2 \times 2)$ -Struktur von Wasserstoff auf einer Palladium(100)-Oberfläche bei einem Bedeckungsgrad von 0.5 [BCE80] sowie eine $c(2 \times 2)$ -Honigwabenstruktur bei der H-Adsorption auf einer Nickel(111)-Oberfläche ebenfalls bei $\theta = 0.5$ [CBE⁺79]. Sehr ausführliche LEED-Messungen zu Phasenübergängen, die beim System Sauerstoff/Wolfram(110)-Oberfläche auftreten, wurden von Wang et al. durchgeführt [WLL78]. In dieser Arbeit machen sich die Autoren auch Gedanken über die Klassifizierung des beobachteten Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs der Sauerstoff- $p(2 \times 1)$ -Phase und gelangen zu der Erkenntnis, daß man diesen im Rahmen der Meßgenauigkeit sowohl als Übergang 1. Ordnung als auch als Übergang 2. Ordnung ansprechen könnte, weil die Meßdaten keine eindeutige Entscheidung erlauben.

Demnach können die Verhältnisse bei Phasenumwandlungen mitunter kompliziert sein, und es kann nicht in jedem Fall eine einheitliche Klassifizierung nach dem Ehrenfestschen Kriterium vorgenommen werden, weil es wegen der Kleinheit der Effekte vielfach experimentell nicht möglich ist, Phasenumwandlungs- (latente) Wärmen oder Sprünge in Wärmekapazitäten oder Ausdehnungskoeffizienten adsorbierter Phase zu messen. Es hat sich aber vielfach gezeigt, daß Phasenumwandlungen in streng zweidimensionalen Adsorptionsphasen in der Regel ohne latente Wärmeentwicklung verlaufen und darum im Rahmen streng paarweise auftretender Wechselwirkung und äquivalenter Adsorptionsplätze der Kategorie "2. Ordnung" zugewiesen werden können.

Besonders schwierig verhält es sich nun leider bei Phasenumwandlungen, die auch im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielen und die z.B. bei der Bildung zwei- oder dreidimensionaler Adsorbat (Silber)-Inseln auf einem Substratgitter bei hohen Temperatur vorkommen. Da ist zum einen der Prozeß der thermischen Desorption, bei welchem gebundene Teilchen den Oberflächenpotentialtopf verlassen und in die Gasphase übertreten. Das ist, da mit einer "Desorptions"-Energie verknüpft, sicherlich ein Phasenübergang 1. Ord-

nung, wobei im Einzelfall zu diskutieren wäre, ob das von der 2D-kristallinen (ferngeordneten) Adsorbatphase abdissoziierende Teilchen zunächst in eine immer noch kondensierte, aber 2D ungeordnete “Flüssigkeits”-Phase übergeht (Fall #1) und erst aus dieser in einem weiteren nachgelagerten Schritt in die Gasphase abdampft oder ob das fragliche Teilchen nach dem Verlassen des 2D-Kristalls erst in eine verdünnte 2D-Gasphase übergeht, aus der es dann schließlich desorbiert (Fall #2). Schließlich wäre es auch denkbar, daß das Teilchen den 2D-Kristallverband direkt durch “Sublimation” in die Gasphase verläßt (Fall #3). Bei den üblichen TD-Messungen, bei denen die mit Adsorbat belegte Probe in einer Ultrahochvakuumatmosphäre aufgeheizt wird, besteht eine Schwierigkeit darin, daß der Sublimationsprozeß (Fälle #2 und #3) nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase erfolgt, sondern bis zur vollständigen Entleerung des Adsorbatreservoirs mit einem kontinuierlichen Teilchenverlust verbunden ist bis hin zur adsorbatfreien reinen Substratoberfläche. Der Fall #1 ist als “Quasi-Gleichgewicht” behandelbar, solange das vorgelagerte Gleichgewicht $2D(\text{fest}) \leftrightarrow 2D(\text{gas})$ bzw. $2D(\text{fest}) \leftrightarrow 2D(\text{flüssig})$ nicht durch den bei der Sublimation eintretenden Teilchenverlust gestört wird. Dies ist im allgemeinen dann der Fall, wenn die 2D kristallinen Bereiche (geordnete Adsorbatinseln) hinreichend groß sind, was sich in einer integralen nullten Desorptionsordnung manifestiert. In jedem Fall ist aber bei dem Abdampfprozeß eine konkrete Phasenumwandlungswärme im Spiel, so daß – wie oben erwähnt – der eigentliche Desorptions- oder Sublimationsprozeß ohne Zweifel eine Phasenumwandlung 1. Ordnung darstellt. Dabei ist für nicht thermisch aktivierte Adsorption, die hier grundsätzlich angenommen wird, die involvierte Desorptionsenergie E_{des} gleich der Adsorptionswärme E_{ads} .

Nun haben die Desorptionsmessungen gerade bei Metall-auf-Metall-Adsorptionssystemen in der Tat gezeigt, daß häufig der oben diskutierte Fall #2 vorliegt, d.h. daß der eigentlichen irreversiblen Sublimation der Atome in die Gasphase ein zweidimensionales Gleichgewicht vorgelagert ist, solange das Adsorbat infolge von attraktiven Wechselwirkungen in größeren Inseln vorliegt. Aus der Kinetik der Desorption erhält man konkrete Hinweise darauf, daß dieses Gleichgewicht durch einen zweidimensionalen Übergang von Teilchen, die sich am Rande einer solchen Insel befinden, in die sich um die Insel herum erstreckende überwiegend leere Fläche charakterisiert ist. Hier stellt sich die Frage, ob dieser “Phasenübergang” $2D(\text{fest}) \rightarrow 2D(\text{gas})$ ein “echter”, d.h. mit einer latenten Wärme verbundener ist oder ob es sich eher um einen kontinuierlichen Übergang handelt, bei dem die in der besser geordneten 2D (fest)-Phase befindlichen Atome allmählich in die ungeordnete 2D (gas)-Phase übertreten. Eine Beantwortung dieser Frage zugunsten der ersten Möglichkeit wäre möglich, wenn man, z.B. kalorimetrisch, latente 2D Verdampfungs-

wärmen messen würde, die zudem bei einer ganz bestimmten Temperatur auftreten müßten. Solche Messungen sind aber gegenwärtig nicht bekannt. Allerdings ist man experimentell vermutlich bald in der Lage, derartig kleine Wärmeeffekte zu bestimmen, denn es gibt bereits seit einigen Jahren mikrokalorimetrische Adsorptionswärmemessungen an einkristallinen Proben von wenigen mm^2 Oberflächengröße. So wurden entsprechende Wärmemessungen während der Abscheidung von Kupferfilmen auf Oxidoberflächen durchgeführt [LSC01] [RSM⁺99]. Dabei wurde innerhalb eines bestimmten kleinen Bedeckungsgradinkrements ein steiler Anstieg der Cu-Adsorptionswärme um einige 10 kJ/mol beobachtet, der mit der Kondensation von 3D-Cu Clustern aus 2D-Inseln erklärt wurde. Hier liegt also in der Tat ein Phasenübergang 1. Ordnung vor, der mit der 3D Kondensation von Cu einhergeht – eine Situation, die aber nicht mit einem zweidimensionalen Ordnungs-Unordnungs-Übergang innerhalb einer Adsorbatschicht gleichgesetzt werden kann.

6.2.2 Phasenübergänge beim System Ag/Re($10\bar{1}0$)

Phänomenologisch lassen sich die bei diesem System auftretenden Phasenumwandlungen in zwei Gruppen einteilen. Wenn bei einem bestimmten Silberbedeckungsgrad die Temperatur kontinuierlich erhöht wird, entsteht – wie im Kap. 5.4 beschrieben – aus der (1×4) -“Tieftemperaturphase” die $c(2 \times 2)$ -“Hochtemperaturphase”. Das entspricht, zumindest formal, einem *Ordnungs-Ordnungs*-Phasenübergang. Bei noch höheren Temperaturen ($T > 530$ K) geht die $c(2 \times 2)$ -Phase in eine thermisch ungeordnete Phase über (was einem *Ordnungs-Unordnungs*-Phasenübergang entspricht), bevor die Desorption einsetzt. Die beiden Übergänge lassen sich experimentell anhand des reversiblen Verschwindens/Erscheinens der LEED-Reflexe leicht verfolgen. Zunächst soll auf den physikalisch besser verstandenen Ordnungs-Unordnungs-Übergang der $c(2 \times 2)$ -Phase und in dem darauf folgenden Kapitel auf den reversiblen $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ Ordnungs-Ordnungs-Übergang eingegangen werden.

6.2.2.1 Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang der $c(2 \times 2)$ -Hochtemperaturphase

In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele, bei denen eine $c(2 \times 2)$ -Phase durch Temperaturerhöhung in eine ungeordnete Phase transformiert wird (z.B. [BCE80], [EB80], [DEP75]). Bei der Verfolgung der entsprechenden Übergänge ist man am Ordnungsgrad der Phase als Funktion der Temperatur bei einer konstanten vorgegebenen Bedeckung θ interessiert. Die auf

der Pd(100)-Oberfläche H-induzierte $c(2 \times 2)$ -Phase in Ref. [BCE80] ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung der optimalen Ordnung, d.h. alle H-Atome auf den "richtigen" Adsorptionsplätzen, ein Bedeckungsgrad von einer halben Monolage erforderlich ist. Kleinere oder größere Bedeckungen als $\theta = 0.5$ führen zwangsläufig zu größerer Unordnung, entweder wegen zusätzlicher Leerstellen oder wegen statistischer Besetzung von Adsorbat-"Zwischengitter"-Plätzen mit entsprechender Zunahme der Unordnung. Das bedeutet, daß – bei steigender Temperatur – die "richtige" Bedeckung von $\theta = 0.5$ am längsten stabil bleibt, also die höchste Übergangstemperatur aufweisen wird, die auch als kritische Temperatur T_c (beim kritischen Bedeckungsgrad θ_c) bezeichnet wird. Von 0.5 ML abweichende Bedeckungen werden also den entsprechenden Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei deutlich tieferen Temperaturen zeigen. Wie aus der statistisch-mechanischen Behandlung des 2D-Ising-Modells hervorgeht, resultiert dort unter der Voraussetzung, daß es nur paarweise Wechselwirkung gibt, ein bezüglich $\theta = 0.5$ streng symmetrisches Phasendiagramm (Abb. 6.6) In der Realität führen aber näch-

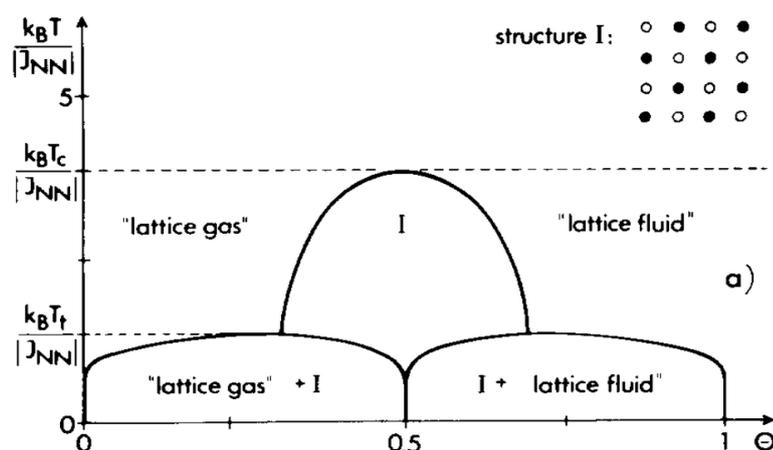


Abbildung 6.6: Theoretisches Phasendiagramm einer "antiferromagnetischen" Adsorbatschicht nach Ref. [BL76].

ste Nachbar-Wechselwirkungen zu Asymmetrien und Verbreiterungen des Phasendiagramms. Experimentell liefert die Messung der Intensitäten der LEED-Zusatzreflexe als Funktion der Temperatur die relative Information über den Ordnungsgrad der $c(2 \times 2)$ -Phase, wobei näherungsweise der Wendepunkt (T_{tr}) der beobachteten fallenden S-Kurve den Zusammenbruch der Ordnung widerspiegelt. Die T_{tr} -Werte des beobachteten temperaturinduzierten Ordnungs-Unordnungs-Übergangs der $c(2 \times 2)$ -Phase wurden in dieser Arbeit durch temperaturabhängige Messungen der LEED-Intensität aller

halbzahligen Beugungsreflexe der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur bei verschiedenen Ag-Bedeckungen der Oberfläche gewonnen (LEED- $I(T)$ -Messungen, Kap. 5.4.2). Das dazu gehörende *qualitative* Phasendiagramm ist in Abb. 6.7 dargestellt.

Zu dem Diagramm ist allerdings zweierlei anzumerken: Zum einen entspricht die bei dem System Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) auftretende $c(2 \times 2)$ -Phase *nicht* einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0.5$, sondern, wie in Kap. 5.4.2 gezeigt wurde, eher einer Bedeckung von mehr als einer Monolage, was die Interpretation des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs außerordentlich erschwert. Zum anderen ist der gemessene $I(T)$ -Verlauf häufig von der Form her so wenig "fallend-S-artig", daß die Angabe eines Wendepunktes sehr ungenau, d.h. mit einem Fehler von etwa 50 K behaftet ist. Das Phasendiagramm umfaßt Ag-Bedeckungen von etwa 0.2 bis 1.9 ML und den relevanten Temperaturbereich von ca. 530 bis 800 K. Man erkennt in der Tat eine sehr starke Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Bedeckung und in der Nähe der nominellen Bedeckung von 1 Ag-Monolage einen steilen Anstieg der Übergangstemperatur um fast 100 K von 630 auf 730 K. Die höchste Übergangstemperatur beträgt etwa 780 K und tritt bei einer Bedeckung von etwa 1.34 ML auf. Das würde bedeuten, daß die $c(2 \times 2)$ -Phase eine Bedeckung von über einer Monolage zu ihrer optimalen Ausbildung benötigt. Auch wenn bei der Bedeckungsgradbestimmung beachtet werden muß, daß lokaler und nominaler Bedeckungsgrad sehr unterschiedlich sein können und die LEED-Zusatzreflexintensität nur die geordneten Bereiche erfaßt, so scheint durchaus klar zu sein, daß der $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase keinesfalls ein Bedeckungsgrad von 0.5 zugeordnet werden kann. Ausgehend von der Tatsache, daß Silber in Bilagen aufwächst, kann man nun versuchen, ein Realraum-Kugelmodell zu konstruieren, das eine $c(2 \times 2)$ -Struktur unter Einbeziehung von Bilagen-Strukturelementen bildet. Entsprechende Überlegungen zur Realraum-Struktur der $c(2 \times 2)$ -Phase werden später in Kapitel 6.4.2.3 präsentiert.

Stellt man sich die $c(2 \times 2)$ -Phase als eine $A_x B_{1-x}$ Verbindung vor, wobei A die Silberatome und B die freien Adsorptionsplätze bedeuten, so kann man bei gleichzeitig vorliegenden repulsiven und attraktiven Wechselwirkungskräften zwischen den Ag-Atomen das entstehende Phasendiagramm in zwei Grenzfällen diskutieren [WLL78]. Bei kleinen Bedeckungen bis $\theta_{Ag} = 1$ ML bilden die Ag-Atome aufgrund der attraktiven⁴ Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen Adsorbatsinseln, die sich in einem "See" von unbedecktem Substrat befinden. Hier würde eine perfekte Ordnung bei $x = 1/2$, d.h. bei der halben Sättigungskonzentration vorliegen. Mit steigender Oberflächentemperatur

⁴Das geht aus den TD-Messungen hervor, die in Abb. 5.55 dargestellt sind. Bei niedrigen Ag-Bedeckungen stellt man eine Verschiebung des Ag-Desorptionsmaximums mit steigender Ag-Bedeckung zu höheren Temperaturen fest.

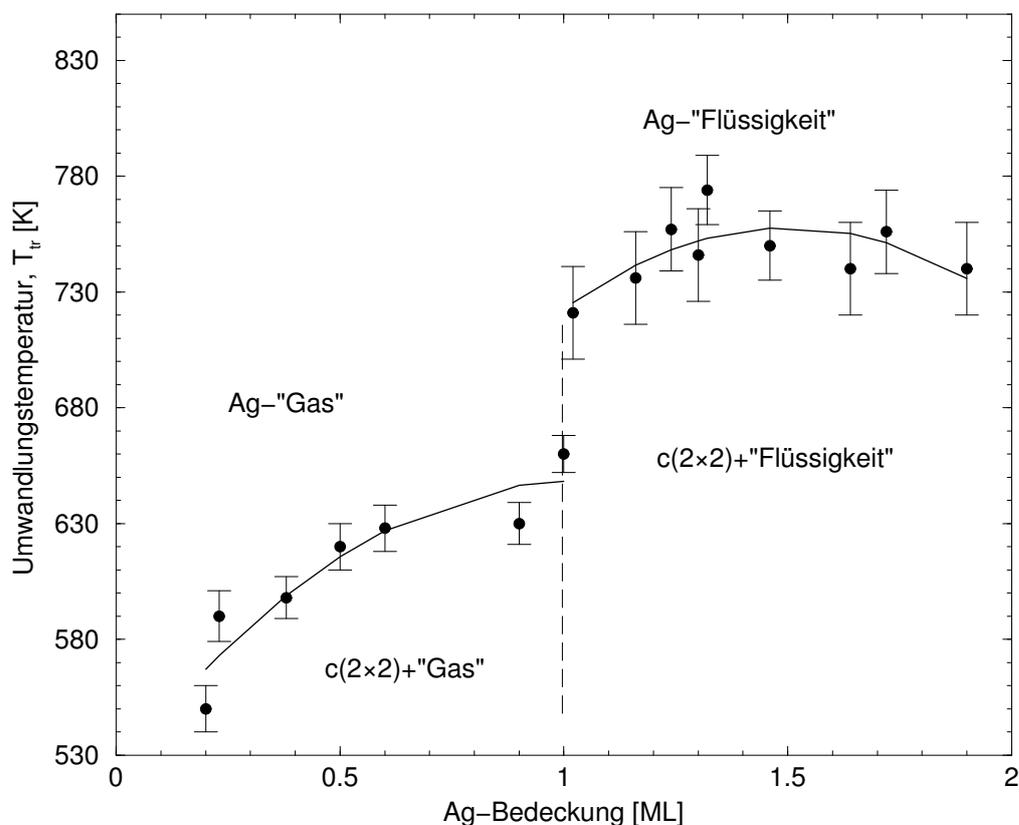


Abbildung 6.7: Phasendiagramm einer $c(2 \times 2)$ -Phase für $T > 530$ K. Ein schematisches Phasendiagramm für die experimentell beobachtete Silber- $c(2 \times 2)$ -Phase, basierend auf den Spektren aus Abb. 5.28 (Kühlen). Die vertikale Linie trennt zwei Phasenübergänge von wahrscheinlich jeweils 1. Ordnung. Im ersten Fall (bis $\theta_{Ag} = 1$ ML) wird ein Auflösen (2D-Verdampfen) der Adsorbatsinseln in ein "Ag-Gas" vermutet, im zweiten (ab $\theta_{Ag} > 1$ ML) – ein Übergang einer geordneten $c(2 \times 2)$ -Phase in eine ungeordnete "Ag-Flüssigkeit".

"verdampfen" Ag-Atome vom Rand der Inseln und bilden ein Ag-"Gas", das sich zweidimensional über die freie Oberfläche verteilt (Fall #2, vgl. S. 133).

Ab $\theta_{Ag} > 1$ ML erreicht die $c(2 \times 2)$ - oder die $(A_x B_{1-x})$ -Phase ihre Sättigungskonzentration, und es gibt keinen "See" mehr mit freien Adsorptionsplätzen. In diesem Fall findet eine zufällige (ungeordnete) Besetzung der energetisch ungünstigen Oberflächenadsorptionsplätze statt, die durch die kurzreichend repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Nachbaratomen bedingt ist. Dabei bildet sich – im Gegensatz zum Übergang bei kleinen Bedeckungen – bei hohen Temperaturen eine ungeordnete Ag-"Flüssigkeit" aus, die vermutlich

die gleiche Dichte wie die geordnete $c(2 \times 2)$ -Phase bei tieferen Temperaturen hat (Fall #1). Dieser Übergang findet auch in einem viel größeren Temperaturintervall zwischen ca. 730 und 800 K statt, das allerdings nicht vollständig untersucht wurde, um Silberverluste durch Desorption in die 3D-Gasphase zu vermeiden.

Die Frage, ob die Phasentransformation bei $\theta < 1$ ML tatsächlich über ein Auflösen (“Verdampfen”) oder Kondensieren der Adsorbatinseln bzw. bei Sättigungskonzentrationen über eine ungeordnete energetisch ungünstige Verteilung der Ag-Atome verläuft, kann vermutlich mit Hilfe der Messung der Halbwertsbreite (FWHM) der LEED-Überstruktureflexe beantwortet werden. Beim Übergang von der “Gas”-Phase zur kondensierten $c(2 \times 2)$ -Struktur, d.h. beim Kühlen der Probe nimmt die Inselgröße und somit der Anteil der kohärent gestreuten Elektronen kontinuierlich zu. Dadurch sollte man mit abnehmender Probentemperatur eine Abnahme der Halbwertsbreite des Beugungsreflexes erwarten. Man soll hier allerdings sicherstellen, daß die Abnahme der Halbwertsbreite im beobachteten Temperaturintervall genügend groß ist, um diesen Effekt nicht mit der Verringerung der thermisch diffusen Streuung (Debye-Waller-Effekt) zu verwechseln. Abbildung 6.8 zeigt, daß diese Annahme für $\theta_{Ag} \leq 1$ ML (es sind nicht alle Messungen gezeigt) in der Tat zutrifft. Der FWHM-Wert für höhere Bedeckungen – hier ist ebenfalls nur eine typische Messung dargestellt – steigt dabei gleich von Anfang der Messung linear mit abnehmender Temperatur leicht an und zeigt, daß die Größe der Ag-Inseln bis zum Einsetzen der $c(2 \times 2) \rightarrow (1 \times 4)$ -Umwandlung bei ca. 480 K fast konstant bleibt und nur wenig abnimmt. Eine endgültige Interpretation des Phasendiagramms für höhere Oberflächenbedeckungen ist aber nur qualitativ möglich, denn um den vollständigen Übergang zu erfassen, müßte die Probe bis mindestens 850 K geheizt werden, was zwangsläufig zum Verlust der Ag-Stoffmenge durch Desorption führen wird (vgl. Abb. 5.54). Außerdem würden die Messungen der Umwandlungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe die Ordnung des Übergangs eindeutig festlegen; solche Experimente wurden aber in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Auch das aus der statistischen Mechanik zur theoretischen Behandlung ähnlicher Adsorbatsysteme bekannte 2D-Ising-Modell (s. S. 130) kann nicht zur Beschreibung dieses Phasenübergangs verwendet werden, da die maximale Stabilität der $c(2 \times 2)$ -Phase nicht, wie nach dem Modell vorhergesagt wird, bei $\theta = 0.5$ ML, sondern bei ca. 1.34 ML liegt und die Phasengrenzen asymmetrisch um die Bedeckung verlaufen. Dennoch läßt sich mit dem Ising-Modell bei einer geschätzten kritischen Temperatur von etwa 760 K ein plausibler Wert für die repulsive Wechselwirkungsenergie, $\varepsilon_{\uparrow\uparrow}$, von ≈ 2.8 kJ/mol angeben.

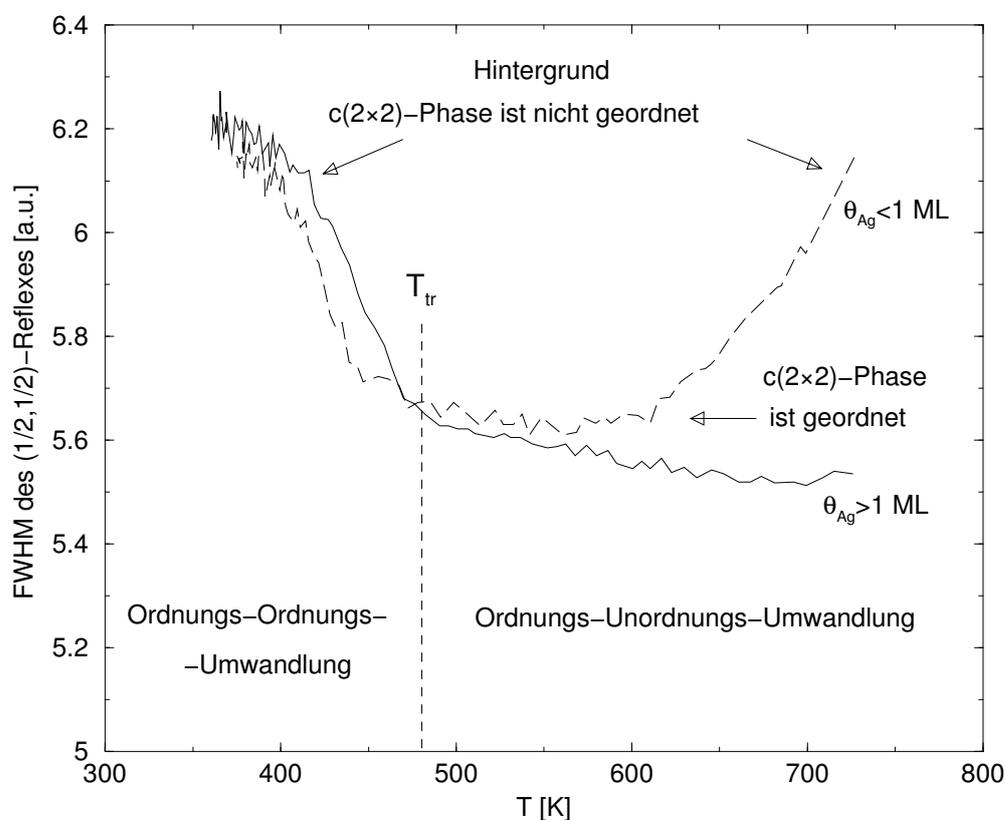


Abbildung 6.8: Temperatur- und Bedeckungsgradabhängigkeit der Halbwertsbreite des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Beugungsreflexes der $c(2 \times 2)$ -Phase.

Änderung der Halbwertsbreite der LEED-Beugungsreflexe einer $c(2 \times 2)$ -Phase beim Abkühlen der Probe ab 700 K für zwei Umwandlungsbereiche aus Abb. 6.7. Der Ordnungs- bzw. Unordnungsbereich der $c(2 \times 2)$ ist markiert. Bei lokalen Ag-Bedeckungen bis 1 ML nimmt die Inselgröße der $c(2 \times 2)$ -Phase ab 700 K stetig zu, während sie bei $\theta_{Ag} > 1$ ML bis zur $c(2 \times 2) \rightarrow (1 \times 4)$ -Umwandlung bei $T_{tr} = 480$ K nahezu konstant bleibt.

6.2.2.2 Der Ordnungs-Ordnungs-Übergang der (1×4) -Ag-Tiefemperatur- in die $c(2 \times 2)$ -Ag-Hochtemperatur-Phase

Besonderes Augenmerk lag in dieser Arbeit auf dem reversiblen *Ordnungs-Ordnungs-Übergang* einer Tieftemperatur- (1×4) - in eine Hochtemperatur- $c(2 \times 2)$ -Phase. Es gibt in der Literatur sehr wenige Beispiele für Systeme, in denen solche Übergänge beobachtet und deren Thermodynamik und Energiebilanz untersucht und beschrieben wurden (z.B. [HNPE⁺93] oder [GSK97]). Im Falle der beobachteten $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasentransformation ist

die Konfigurationsentropie der beiden Phasen gleich Null, $S_{konf} = 0$ (vorausgesetzt, alle besetzbaren Plätze sind besetzt), so daß die Änderung der Konfigurationsentropie keinen Beitrag zur Änderung der Freien Enthalpie des Systems beisteuert und dementsprechend, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Ordnungs-Unordnungs-Übergang, *nicht* als treibende Kraft der Umwandlung angesehen werden kann. Andererseits besitzt ein einzelnes freies Atom 3 Freiheitsgrade der Translation, die bei einer Adsorption an einer Oberfläche zu einer sogenannten gehinderten Translation (engl. frustrated translation), also zu 3 niederfrequenten Schwingungsmoden transformiert werden. Nimmt man also an, daß die Atome in beiden geordneten Strukturen mit einer unterschiedlichen Frequenz um ihre Ruhelage schwingen und daß die Schwingungsfrequenz der Atome in der $c(2 \times 2)$ -Phase *kleiner* als die der Atome in der (1×4) -Phase ist⁵, könnte der temperaturinduzierte Übergang dennoch auf eine Änderung der Entropie zurückgeführt werden, nämlich auf die Änderung der *Schwingungsentropie*, S_{vib} , [Per88]. Dazu sind einige sehr vereinfachte Überlegungen unter Einbeziehung der statistischen Theorie der Materie nötig ([GSK97], [Wed97]).

Im folgenden werden die (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Ag-Phasen als zwei verschiedene Systeme betrachtet, die sich in der Koordination und der Anzahl der Silberatome in der Oberflächenelementarzelle unterscheiden. Unter dem "System" wird ferner nicht die Gesamtheit aller in jeweiliger Phase enthaltenden Atome verstanden, sondern nur ein einzelnes adsorbiertes Silberatom, dessen Bindungszustand für die zu betrachtende Phase charakteristisch sein soll. Die Gesamtenergie dieses Atoms soll sowohl die Summe aller attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen mit seinen Nachbaratomen als auch die der Koordination entsprechende Bindungsenergie zur Oberfläche enthalten (Konfigurationsenergie); außerdem sollen die Energiebeiträge, die in den verschiedenen Schwingungsmoden des Atoms gespeichert sind, berücksichtigt werden (Schwingungsenergie). Diese Annahme ist rein qualitativ, da die echten Strukturen der Phasen und somit die Bindungsverhältnisse und die Koordination der Atome bislang nicht aufgeklärt wurden. Bezeichnet man die (1×4) -Phase als System 1 und die $c(2 \times 2)$ -Phase als System 2, so ist die gesamte Energie des Systems 1

$$E_1 = E_{konf,1} + E_{vib,1} \quad (6.24)$$

und die des Systems 2

$$E_2 = E_{konf,2} + E_{vib,2}, \quad (6.25)$$

⁵Demnach wird angenommen, daß bei der Umwandlungstemperatur die Besetzung der Schwingungszustände über dem Schwingungsgrundzustand in der $c(2 \times 2)$ -Phase höher als in der (1×4) -Phase ist.

mit $E_{konf,i}$ = Konfigurations- und $E_{vib,i}$ = Schwingungsenergie, wobei hier keine Elektronenanregungsbeiträge berücksichtigt werden. Die entsprechenden Systemzustandssummen ergeben sich dann zu

$$Z_1 = Z_{konf,1} \cdot Z_{vib,1} \quad (6.26)$$

und

$$Z_2 = Z_{konf,2} \cdot Z_{vib,2}. \quad (6.27)$$

Da die Systemzustandssumme die Anzahl von thermisch erreichbaren Zuständen in einem System angibt, nimmt $Z_{konf,i}$ jeweils den Wert 1, d.h. im temperatur- und bedeckungsgradabhängigen Existenzbereich gibt es für beide Phasen nur einen geordneten Zustand. Daraus folgt unmittelbar, daß die Konfigurationsentropie eines geordneten Zustands gleich Null sein muß:

$$S_{konf,i} = k \cdot \ln(Z_{konf,i}) = k \cdot \ln(1) = 0. \quad (6.28)$$

Damit reduziert sich die gesamte Entropieänderung der Umwandlung, in diesem Fall bei einer Erhöhung der Oberflächentemperatur, auf die Änderung von S_{vib} :

$$\Delta S_{vib} = S_{vib,2} - S_{vib,1} = k \cdot \ln\left(\frac{Z_{vib,2}}{Z_{vib,1}}\right) \quad (6.29)$$

Mit der Systemzustandssumme eines harmonischen Oszillators,

$$Z_{vib,i} \approx \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_i/kT}},$$

mit $\tilde{\nu}_i$ = Wellenzahl der Schwingung der Atome im Zustand i , c = Lichtgeschwindigkeit, T = Temperatur, h und k Planck- und Boltzmannkonstante, ergibt sich für Gl. 6.29

$$\Delta S_{vib} = k \cdot \ln\left(\frac{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_1/kT}}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_2/kT}}\right). \quad (6.30)$$

Bei einem Übergang $(1 \times 4) \rightarrow c(2 \times 2)$, d.h. beim Heizen der Probe, wird die positive Änderung von ΔH durch den negativen Term $-T \cdot \Delta S_{vib}$ (der Logarithmus in Gl. 6.30 ist positiv!) mit steigender Temperatur zunehmend kompensiert, so daß oberhalb der Umwandlungstemperatur, T_{tr} , die Änderung der Freien Enthalpie insgesamt negativ wird (vgl. Abb. 6.5). Mit einer für Atome im Ag-Volumen typischen Kraftkonstante von ≈ 21 N/m (Ref. [JBKB87], [BMD⁺89]) liegt die Energie der symmetrischen Ag-Re-Schwingung (gehinderte Translation entlang der Oberflächennormalen) bei ca. 9 meV⁶ und

⁶ $E_{vib} = \frac{\sqrt{\frac{k}{\mu}}}{2\pi c} \cdot 1.24 \times 10^{-6}$ [eV], mit k = Kraftkonstante (21 N/m), μ = reduzierte Masse (1.13×10^{-25} kg) und c = Lichtgeschwindigkeit. Der Faktor 1.24×10^{-6} ist ein Umrechnungsfaktor.

somit im Energiebereich der Oberflächenphononenschwingung. Leider war es mit der zugänglichen EELS-Methode⁷ nicht möglich, Verlustspektren der beiden Phasen aufzunehmen, da das an der Versuchsanlage verfügbare Spektrometer lediglich eine Auflösung von etwa 15 meV aufweist. Nimmt man allerdings an, daß die Schwingungsfrequenzen in der gleichen Größenordnung liegen, wie in Ref. [BMD⁺89] für verschiedenartig koordinierte Ag-Atome im *Ag/Ni(100)*-System angenommen wurde⁸, und sich nur um ca. 4% unterscheiden, würde man beim Vorliegen des Gleichgewichts bei ca. 500 K einen Wert für die latente Wärme, ΔH , von etwa 0.16 kJ/mol erhalten. Diese Energiedifferenz ist für die Existenz von zwei durch eine Grenze getrennten Phasenbereichen, d.h. ein divariantes System mit zwei frei wählbaren Variablen, z.B. T , θ , offensichtlich zu klein und würde zur Bildung von Mischphasen bei *jeder* Temperatur der Oberfläche führen. Ein Vergleich dieses Wertes mit der Wärmetönung eines oben beschriebenen $c(2 \times 2) \leftrightarrow \text{Ag}$ -“Flüssigkeit”-(Ordnungs-Unordnungs)-Übergangs mit $\Delta H \approx 11.2$ kJ/mol⁹ zeigt, daß, obwohl hier ein Ordnungs-Ordnungs-Übergang behandelt wird, ein ca. 70-facher Unterschied der Energiewerte nicht realistisch ist. Als Konsequenz daraus folgt, daß die *Schwingungsentropie* nicht im vollen Umfang als treibende Kraft für den Phasenübergang wirksam sein kann.

6.3 Zum Einfluß von Kohlenmonoxid auf die Silber-Phasenbildung

6.3.1 Der thermodynamische Spreitungsdruk

Eine entscheidende Rolle im Verständnis der thermodynamischen Prozesse in einem aus wenigen Atomlagen bestehenden Adsorbatsystem liegt in der Tatsache, daß ein ultradünner Adsorbatfilm ein großes Verhältnis seiner Oberfläche zum Volumen hat, was man beim Ableiten der thermodynamischen Größen des Systems nicht vernachlässigen kann. Zusätzlich zu der Druck-

⁷Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS; weiterführende Information zu der Methode kann der Ref. [IM82] entnommen werden.

⁸Für eine 2-fache Brücken- bzw. 4-fache Muldenkoordination der Ag-Atome wurden $\tilde{\nu}$ -Werte von 75.2 bzw. 78.2 cm^{-1} angegeben.

⁹Der auf S. 138 nach dem Ising-Modell angegebene Wert der Wechselwirkungsenergie $\varepsilon \approx 2.8$ kJ/mol entspricht einer paarweisen Ag-Ag-Wechselwirkungsenergie, die entsprechend der Richtung des Übergangs frei bzw. aufgebraucht wird. Würde man annehmen, daß ein Ag-Atom in einer $c(2 \times 2)$ -Phase vier erstnächste Nachbaratome hat, ist der Wert von ε viermal so groß. Diese Abschätzung ist eine idealisierte Näherung, da die genaue Struktur der $c(2 \times 2)$ -Phase nicht bekannt ist.

und Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie des System muß also die Abhängigkeit von der Oberfläche A des Adsorbats berücksichtigt werden, $G(p, T, A)$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \cdot dA. \quad (6.31)$$

Der Differentialquotient $(\partial G/\partial A)_{p,T}$ hat die Dimension J/m^2 oder N/m (Kraft pro Länge: F/l) und wird als Oberflächenspannung, σ , bezeichnet. Der Wert von σ entspricht bei einem reversiblen Prozeß ($dp = dT = 0$) der Energie oder der reversiblen Arbeit, die aufgebracht werden muß, um eine neue Flächeneinheit zu erzeugen:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial W_{rev}}{\partial A} \right)_{p,T}. \quad (6.32)$$

Beim Ausbreiten (Spreiten) einer zweidimensionalen Adsorbatschicht auf einer Oberfläche wird auf die Oberflächenhindernisse ein dem dreidimensionalen Druck p analoger Oberflächendruck p_a des Adsorbatfilms **a** ausgeübt. Dabei leistet dieser Oberflächendruck des Adsorbats eine ebenfalls der dreidimensionalen Volumenarbeit analoge Oberflächenarbeit W_a :

$$dW_a = -p_a \cdot dA. \quad (6.33)$$

Der Oberflächendruck, der auch als *Spreitungsdruck*, π , des Adsorbats bezeichnet wird, setzt sich aus der Differenz der Oberflächenspannungen der unbedeckten, σ_0 , und der mit einem Adsorbat bedeckten Oberfläche, σ , zusammen (Ref. [Wed97], S. 425ff.):

$$p_a = \pi_a = \sigma_0 - \sigma. \quad (6.34)$$

Wird das Adsorbat/Substrat-System isotherm und isobar einem oberflächenaktiven Stoff **b** (surfactant), der die physikalischen Eigenschaften und insbesondere die Oberflächenspannung der Substratoberfläche – *nicht* aber des Adsorbats – zu verändern vermag, ausgesetzt, verringert sich die Oberflächenspannung des Substrats, σ_0 , d.h. die auf die Länge der Adsorbat/Substrat-Grenzfläche bezogene Kraft des Substrats wird kleiner. Diesen Vorgang kann man etwa mit einem Herabsetzen der Oberflächenspannung des Wassers durch Zugabe von Tensiden vergleichen. Zugleich sucht die den Adsorbatfilm zu kontrahierende Kraft, also die Oberflächenspannung des Adsorbats, die Grenzfläche zum Substrat zu verkleinern, und der Film zieht sich zusammen. Diese Zustandsänderung entspricht dem Bestreben des Adsorbats, ein Minimum der

Freien Enthalpie zu erreichen, indem es eine möglichst minimale Oberfläche, A , annimmt (vgl. Gl. 6.32). Unter der Voraussetzung, daß sich zwischen der neuen Komponente \mathbf{b} und dem Adsorbatfilm auf der Substratoberfläche eine Phasengrenze bildet (Segregation), kann die Adsorption (Desorption) von \mathbf{b} andererseits als ein Kompressions/Expansions-Vorgang aufgefaßt werden: Die in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Gasphase bei einem Druck p_b stehende Oberflächenphase \mathbf{b} übt einen Spreitungsdruck π_b an der Phasengrenze zum Adsorbat \mathbf{a} aus. Falls der Spreitungsdruck der Phase \mathbf{b} den des Adsorbats \mathbf{a} übersteigt, d.h. $-\pi_b + \pi_a < 0$, tritt eine Kompression des Adsorbats \mathbf{a} um dA ein; wird die Summe der Drücke > 0 , d.h. $\pi_a > \pi_b$, wird entweder keine Kompressionsarbeit geleistet oder es kommt zu einer Expansion einer bereits komprimierten Adsorbatschicht (π_b wird nach einer erfolgten Kompression erniedrigt). Bei einem Gleichgewicht der gegeneinander wirkenden Kräfte sind die Spreitungsdrücke der beiden Phasen sinngemäß gleich, $\pi_a = \pi_b$.

6.3.2 Der Einfluß von koadsorbiertem Kohlenmonoxid auf den Spreitungsdruck

Solche Kompressions- und Expansionsexperimente an hergestellten Silberfilmen (Phase \mathbf{a}) wurden bereits im Kap. 5.5 (Abb. 5.36 und 5.37) dargestellt, wobei als oberflächenaktiver Stoff (Phase \mathbf{b}) Kohlenstoffmonoxid verwendet wurde. Dort wurde gezeigt, daß die (1×4) -Ag-Phase durch eine CO -induzierte Kompression der $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase bei den weit über dem Existenzbereich der (1×4) -Phase liegenden Temperaturen erreicht werden kann. In der Grafik 6.9 ist der Ablauf des Experiments schematisch abgebildet. Der Prozeß der

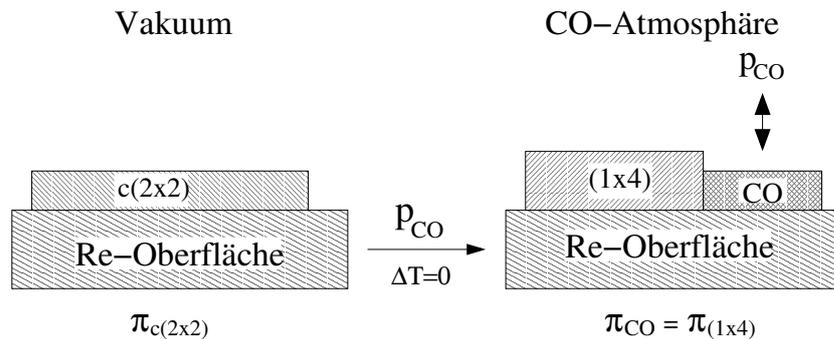


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung einer isothermen Kompression einer $c(2 \times 2)$ - zu einer (1×4) -Ag-Phase durch Einstellung eines CO -Adsorptionsgleichgewichts.

Kompression ist dabei unmittelbar an die Besetzung der β -Zustände von CO gekoppelt: Bei $T > 500$ K tragen zum Spreitungsdruck der CO -Phase nur die dissoziierten Zustände von CO bei (β_{1-3} ; vgl. Abb. 5.60). Nach einer von C. Pauls entwickelten Methode, die eine Kombination aus der Aufnahme der CO -Adsorptionsisothermen mittels Austrittsarbeitsänderung der Oberfläche mit steigender CO -Bedeckung ($\Delta\Phi$ -Messung) und dem Verfolgen der durch die CO -Adsorption hervorgerufenen Phasenumwandlung in einer Metall-Adsorbatschicht mit LEED darstellt, läßt sich der Spreitungsdruck der Ag-Phase in Abhängigkeit von dem zur Kompression des Ag-Films angewendeten CO -Druck angeben [Pau11]. Nach der in Ref. [Pau11] abgeleiteten Beziehung besteht bei $T > 500$ K zwischen dem Spreitungsdruck, π_{CO} , der CO -Phase, der zugleich der Spreitungsdruck der Ag-Phase ist, und dem 3D-Gleichgewichtsdruck von CO , p_{CO} , folgender Zusammenhang:

$$\pi_{CO} = \sigma_0 - \sigma = \frac{k_B T}{a_0} \ln \left(1 + \sqrt{K \cdot p_{CO}/p_0} \right), \text{ mit } \sqrt{K} = e^{-\frac{1}{2} \frac{(2u_0 - \mu_0)}{RT}}. \quad (6.35)$$

Darin bedeuten: π_{CO} bzw. $p_{CO} = 2D$ - bzw. $3D$ -Gasdruck, $k_B =$ Boltzmannkonstante, $T =$ Temperatur der Oberfläche, $a_0 =$ Fläche pro adsorbiertes Teilchen bei maximaler Bedeckung¹⁰, $K = CO$ -Gleichgewichtskonstante, $p_0 =$ Referenzdruck (1 bar), $u_0 =$ Bindungsenergie von CO und $\mu_0 =$ das chemische Potential vom CO beim idealen Gasverhalten. Demnach kann man durch Vorgabe von p_{CO} einen beliebigen CO -Spreitungsdruck, π_{CO} , der auch über die Sättigungsbedeckung der drei β - CO -Zustände (0.25 ML) hinaus anwachsen kann¹¹, einstellen.

6.3.3 Der Einfluß von Kohlenmonoxid auf den Phasenübergang (1×4) \leftrightarrow $c(2 \times 2)$

Der Abbildung 6.10, die einen Ausschnitt aus der bereits im Kap. 5.5 gezeigten Abb. 5.37 vergrößert reproduziert, kann man, wie bereits oben angedeutet ist, entnehmen, daß eine schrittweise Erhöhung des CO -Drucks bei $T = 620$ K zu einer vollständigen Kompression der $c(2 \times 2)$ - in die (1×4) -Ag-Phase führt.

¹⁰Bei $T > 500$ K und einer Sättigungskonzentration von 0.25 ML bildet CO eine (1×2) -Überstruktur. Damit enthält jede zweite Oberflächenelementarzelle ein adsorbiertes Teilchen; a_0 ist also $2 \cdot 1.26 \times 10^{-19} = 0.246 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ [Pau11].

¹¹Der Spreitungsdruck ist eine Funktion der Oberflächenkonzentration, Γ , und des chemischen Potentials, μ , von CO in der Oberflächenphase: $\pi = \sigma_0 - \sigma = \int \Gamma_{CO} d\mu_{CO}$. Bei einem Gleichgewicht zwischen einer Volumen- und Oberflächenphase und einem idealen Verhalten von CO , kann die Änderung von μ_{CO} durch den Druck p_{CO} ausgedrückt werden: $\pi_{CO} = \int \Gamma_{CO}(p) \frac{k_B \cdot T}{p_{CO}} dp$ [Pau11].

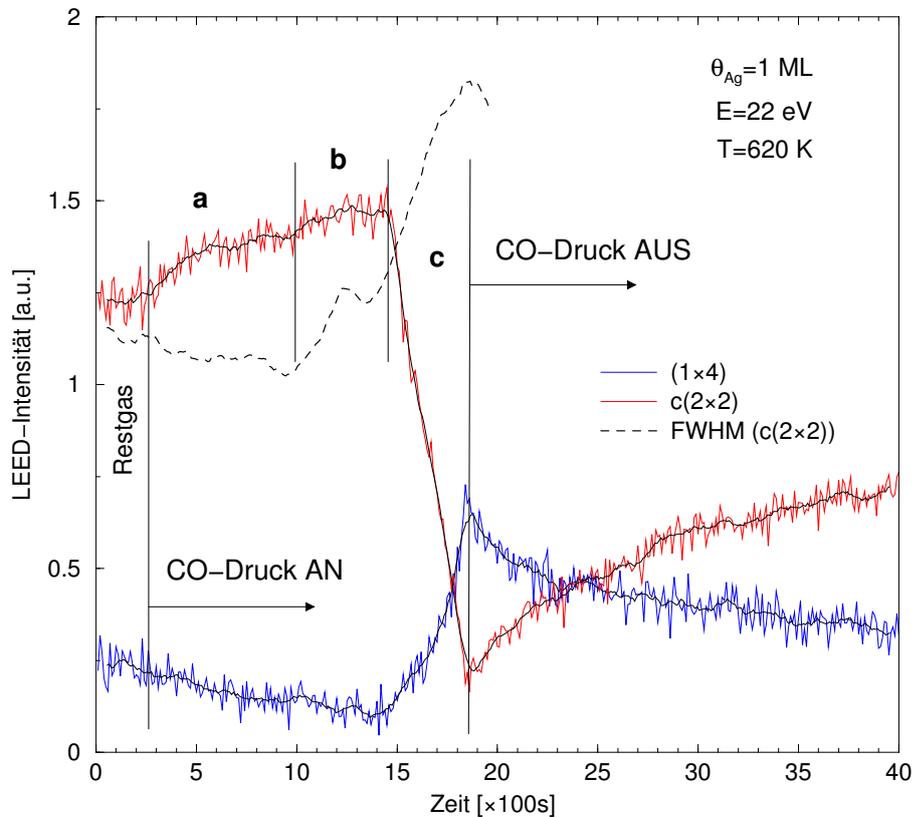


Abbildung 6.10: Verlauf der $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung bei konstanter Temperatur und Variation des CO -Drucks.

Eine Umwandlung einer $c(2 \times 2)$ - in eine (1×4) -Phase bei $T = 620 \text{ K}$ und einem CO -Druck von: **a**) $1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ (0.54 L), **b**) $5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ (1.74 L) und **c**) $1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ (3 L). Nach dem Abschalten von CO ist die Umwandlung teilweise reversibel. Zusätzlich zur LEED-Intensitätsänderung der $c(2 \times 2)$ -Phase wurde die Änderung der Halbwertsbreite des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflexes während der CO -Dosierung aufgetragen.

Im Bereich **a** ($p_{CO} = 1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$) wird durch CO -Adsorption zunächst die Ag -Gasphase, die sich in einem 2D-Gleichgewicht mit der kondensierten Ag -Phase (Inseln) befindet, komprimiert und ein Größenzuwachs der Ag -Inseln erzwungen – die LEED-Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase steigt mit einer leichten Abnahme der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe an¹². Eine weitere Erhöhung des CO -Drucks auf $p_{CO} = 5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ (Bereich **b**), bewirkt

¹²Der Einfluß von CO auf das Emissionsverhalten der LEED-Kanone wurde mit einer Division der LEED-Intensitäten durch den durchlaufend aufgezeichneten Emissionsstrom der Kanone berücksichtigt.

zwar eine weitere Zunahme der LEED-Intensität der Phase, gleichzeitig steigt aber der FWHM-Wert der Reflexe deutlich an, d.h. aufgrund des nun jetzt direkt auf die Ag-Inseln wirkenden CO -Spreitungsdrucks nimmt die Größe der Ag-Inseln ab (FWHM steigt an), während der *lokale* Bedeckungsgrad gleichzeitig mit der Fernordnung der Phase zunimmt (die LEED-Intensität der Überstruktur steigt ebenfalls an). Insgesamt nimmt die Intensität der Phase gegenüber dem Anfangswert um ca. 20% zu. Bei $p_{CO} = 1 \times 10^{-8}$ mbar wird der Silberfilm schließlich zu einer (1×4) -Phase komprimiert. Eine scheinbar negative Änderung der (1×4) -LEED-Intensität *vor* der Phasenumwandlung (Bereich 0-1450 s) hängt mit der Abnahme der Ag-2D-Gasphase und dem verwendeten Intensitätsmeßverfahren zusammen: Zum Ermitteln der Intensität der (1×4) -Phase wurde das Meßfenster der Photometriesoftware (runde Apertur in Abb. 4.8) auf die Position des noch nicht vorhandenen und in der $[0001]$ -Richtung der Re-Oberfläche liegenden $(0, \frac{3}{4})$ -Reflexes gesetzt; die zum Anfang des Experiments im Gleichgewicht mit der $c(2 \times 2)$ -Phase stehende ungeordnete Ag-Gasphase erzeugt aber in der gleichen Richtung Verstärkungen (1D-Unordnung), deren Intensität mit der Abnahme der Unordnung in der $[0001]$ -Richtung, d.h. mit der oben beschriebenen Kondensation der Ag-Gasphase abnimmt.

Aus den für die Phasenkompression angewendeten CO -Drücken, d.h. $p_{CO} = 5 \times 10^{-9}$ mbar für die $c(2 \times 2)$ - und 1×10^{-8} mbar für die (1×4) -Phase, lassen sich nach der Gleichung 6.35, mit $T = 620$ K, $a_0 = 0.246 \times 10^{-18}$ m² und $(2u_0 - \mu_0) = -130$ kJ/mol (Ref. [Pau11]), die Spreitungsdrücke der Ag-Phasen zu $\pi_{c(2 \times 2)} = 9$ mJ/m² und $\pi_{(1 \times 4)} = 35$ mJ/m² angeben.

Kohlenstoffmonoxid hat gegenüber anderen als oberflächenaktiv infrage kommenden Gasen, z.B. Sauerstoff¹³, einen entscheidenden Vorteil: Bei nicht zu hohen Adsorptionstemperaturen ($T < 720$ K) kann das CO reversibel von der $Re(10\bar{1}0)$ -Oberfläche durch Thermodesorption entfernt werden, ohne daß dabei die Desorptionstemperatur des Silbers erreicht wird. In Hinsicht auf das untersuchte Ag/Re-System ist es aber viel wichtiger, daß CO , wenn auch in einer nur schwer quantitativ anzugebenden Konzentration¹⁴, ein Bestandteil der Restgasmischung der UHV-Kammer war (siehe Abb. 4.2 und S. 114). Im Kap. 5.5 wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Vorhandensein

¹³In Ref. [EMG98] wurde über eine Kompression eines an einer $W(110)$ -Oberfläche adsorbierten Ag-Monolagenfilms zu einer Ag-Bilage durch Adsorption von etwa 3L O_2 berichtet.

¹⁴Die Schwankung des Partialdrucks von CO im Restgas der Kammer – auch während eines laufenden Experiments – kann durch mehrere Faktoren bedingt sein: Temperatur der Probe, Betrieb von glühenden Kathoden (MEED, LEED), Reinigung der Probe (der dazu verwendete Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff der Stahlwände der Apparatur zum CO).

von CO weitreichende Folgen für das Verhalten des Silberfilms besonders im Temperaturbereich des Ordnungs-Ordnungs-Übergangs ($RT < T < 700$ K) haben kann. Man kann es an dem Verlauf von drei in Abb. 6.11 dargestellten LEED-Intensitätskurven der $c(2 \times 2)$ -Phase beim Heizen der Probe

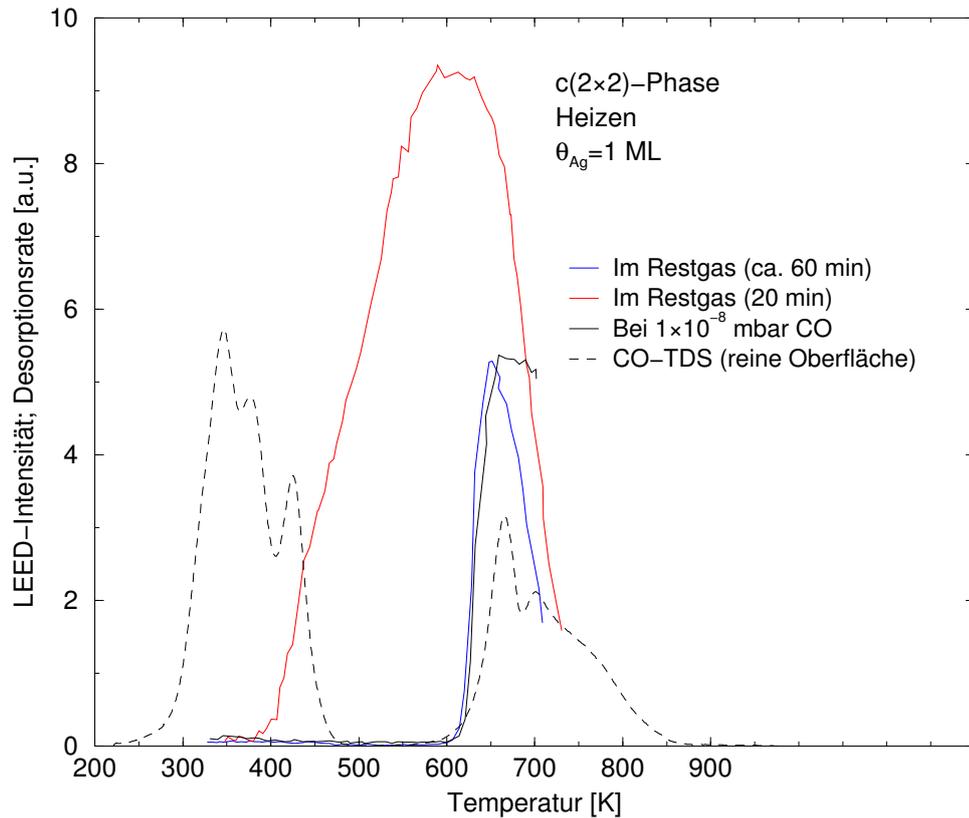


Abbildung 6.11: $I(T)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase beim Heizen der Probe mit $\theta_{Ag} = 1$ ML.

Bei den Messungen, die zur blauen bzw. roten Kurve führten, wurde die Probe 20 bzw. 60 Minuten dem Restgas ausgesetzt; die schwarze Kurve wurde in einer CO -Atmosphäre mit $p_{CO} = 1 \times 10^{-8}$ mbar aufgenommen. Das Erscheinen der Phase korreliert mit der Desorption von CO von der gleichen Re-Oberfläche (gestrichelte Kurve).

mit gleichbleibender Gesamtbedeckung feststellen. Der Unterschied in den Messungen besteht einzig in der unterschiedlichen Expositionszeit der Ag-bedeckten Probe gegenüber dem Restgas ($\theta_{Ag} = 1$ ML, $p \approx 5 \times 10^{-10}$ mbar) vor dem Beginn der jeweiligen Messung: Rot – 20 min, blau – ca. 60 min. Die Messung, die zu der schwarzen Kurve führte, wurde in einer CO -Atmosphäre bei $p_{CO} = 1 \times 10^{-8}$ mbar durchgeführt. Es ist offensichtlich, daß ein gegenüber

der Messung nach 60 min Restgas-Exposition (blaue Kurve) ca. 100-fach erhöhter CO -Druck *keinen* Einfluß auf die Entwicklung der $c(2 \times 2)$ -Phase nimmt. In beiden Fällen bleibt die Umwandlungstemperatur gleich, und die Umwandlung selbst fällt mit der Anstiegsflanke der CO -Desorption aus dem β_1 -Zustand ($T_{des} > 600$ K) zusammen. Anders liegen die Verhältnisse bei der mit wenig CO kontaminierten Probe (rote Kurve): Die Phase entsteht bereits ab ca. 400 K und erreicht eine etwa 50% höhere Maximalintensität. Die Verlagerung der Umwandlungstemperatur ist vermutlich eine Folge der Entleerung der α -Zustände von CO ($T_{des} < 500$ K), die einen zu den dissoziierten β -Zuständen zusätzlichen Spreitungsdruck auf den Silberfilm ausüben. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß allen beim Heizen aufgenommenen Intensitätsverläufen der $c(2 \times 2)$ -Phase (siehe Abb. 5.25) zwar das Anwachsen der LEED-Intensität zwischen 400 und 500 K gemeinsam ist, bei $\theta_{Ag} > 1$ ML weisen die Kurven aber noch einen bei ca. 600 K liegenden Knick und eine ab dieser Temperatur zunehmende Intensität der Phase auf.

Interessanterweise wurde bei Adsorption von Silber an einer kristallographisch gleichen Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche ebenfalls eine $c(2 \times 2)$ -Ag-Überstruktur, aber *keine* Phasenumwandlung beobachtet [LSC95]; die $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase blieb auch dann stabil, wenn zusätzlich CO angeboten wurde [LC93]. Eine Erklärung dafür liegt in dem Adsorptionsverhalten von CO : Anders als an einer Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche liegt CO an der analogen Ru-Oberfläche *nur molekular* gebunden vor. Die Bindungsenergie von CO an einer Ag/Ru-Oberfläche liegt bei etwa gleicher CO - und Ag-Bedeckung (0.25 und 0.4 ML) mit ca. 110 kJ/mol deutlich unter den Werten für das Ag/Re-System mit 185-207 kJ/mol¹⁵. Mit einer etwas höheren Bindungsenergie von Ag zum Substrat (305 kJ/mol für Ru- und 290 kJ/mol für Re-Oberfläche bei $\theta_{Ag} = 0.4$ ML) kann vermutlich ein zur Kompression des Films nötiger Energieaufwand nicht mit einem Energiegewinn durch CO -Adsorption im Ag/Ru-System ausgeglichen werden, und die Phasenumwandlung wird dadurch thermodynamisch nicht möglich.

Mit dem Konzept der Expansions- und Kompressionsprozesse innerhalb des Silberfilms kann man annehmen, daß die Minimalisierung der Freien Enthalpie des beobachteten $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ Ordnungs-Ordnungs-Übergangs durch eine Änderung der Adsorbatoberfläche, A , erreicht werden kann. Die Änderung von A wird dabei unmittelbar durch die Wechselwirkung von CO mit der Substratoberfläche induziert – A ist also eine Funktion des Oberflächendrucks von CO , $A(\pi_{CO})$. Da im zweidimensionalen Oberflächenfilm die Ag-Atome nur zwei Freiheitsgrade der Translation zur Verfügung haben,

¹⁵Bei 0.25 ML CO -Bedeckung der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche sind alle drei dissoziierten CO -Zustände, β_{1-3} , vollständig besetzt [PPC04].

kann man den dreidimensionalen Druck, p , durch den Oberflächendruck, π , des Films ($\pi_{\text{Adsorbat}} = \pi_{\text{CO}}$) und sein Volumen, V , entsprechend durch die Adsorbatoberfläche, A , ersetzen. Betrachtet man nun eine durch Adsorption des Kohlenstoffmonoxids, das sich in einem Gleichgewicht mit seiner Gasphase befindet, induzierte Phasenkompression (-umwandlung) $c(2 \times 2) \rightarrow (1 \times 4)$, ergibt sich in Analogie zur dreidimensionalen Betrachtung mit $H = U + \pi A$ (H = Enthalpie, U = Innere Energie der jeweiligen Ag-Phase) für die Änderung der Freien Enthalpie des Übergangs:

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) = dU + d(\pi A) - d(TS) \\ dG &= dU + \pi dA + Ad\pi - TdS - SdT \\ dG &= dU + \pi dA - TdS \quad (T, \pi \text{ const.}). \end{aligned} \quad (6.36)$$

Wie bereits oben erwähnt, sind die beiden Ag-Phasen geordnet, und die Änderung der Konfigurationsentropie ist deshalb Null, $dS_{\text{konf}} = 0$ (Gl. 6.28); der Beitrag der Schwingungsentropieänderung, dS_{vib} , ist gering (S. 142) und kann vernachlässigt werden. Damit entfällt der Entropieterm TdS in Gl. 6.36, und die Energiebilanz des Prozesses hängt nur von der Änderung der Inneren Energie, U , und der Fläche, A , des Adsorbats ab:

$$dG = dU + \pi dA \quad (T, \pi \text{ const.}, dS = 0) \quad (6.37)$$

Da die Innere Energie des Systems mit der Zunahme der Adsorbatoberfläche abnimmt, $(\frac{\partial U}{\partial A})_S = -\pi$, ist die Änderung von U bei einer Kompression positiv, $(U_{(1 \times 4)} - U_{c(2 \times 2)}) > 0$, und der Übergang wird *indirekt* durch eine negative Änderung der Adsorbatoberfläche, $(A_{(1 \times 4)} - A_{c(2 \times 2)}) < 0$, getrieben. Mit dem oben angegebenen Zahlenwert des Spreitungsdrucks für die (1×4) -Phase ($\pi_{(1 \times 4)} = 35 \text{ mJ/m}^2$), der benötigt wurde, um eine $c(2 \times 2)$ - in eine (1×4) -Ag-Phase zu komprimieren¹⁶, und der dabei freiwerdenden Fläche von *einer* Oberflächenelementarzelle ($a_0 = 1.26 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$), muß die gesamte Änderung der Inneren Energie des Systems beim Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts ($dG = 0$) bei ca. 28 meV/Atom oder 2.7 kJ/mol liegen.

Das Einbeziehen der CO -Komponente zur Beschreibung des Ordnungs-Ordnungs-Übergangs als ein zweiphasiges ($P = 2$, nämlich die $c(2 \times 2)$ - und

¹⁶Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, wurde der $c(2 \times 2)$ -Phase eine Struktur mit 4 Ag-Atomen pro 4 Einheitszellen (4/4) und der (1×4) -Phase eine mit 5 Ag-Atomen pro 4 Einheitszellen (5/4), d.h. eine *lokale* Ag-Bedeckung der Oberfläche von 1 und 1.25 ML zugeschrieben. Bei einer CO-induzierten Kompression wird durch Bewegung *eines* Ag-Atoms aus einer $c(2 \times 2)$ - eine (1×4) -Überstruktur erzeugt, dabei wird *eine* Einheitszelle der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche frei. Um also eine (1×4) -Struktur zu erzeugen, ist eine Energiemenge von $0.035 \times 1.26 \cdot 10^{-19} \times 6.242 \cdot 10^{18} [\text{eV}] = 28 \text{ meV/Atom}$ nötig.

(1×4)-Phase) Einkomponentensystem ($K = 1$, reines Silber) wandelt nach der Gibbsschen Phasenregel $F = K - P + 2$ ein ursprünglich *univariantes* ($F = 1$) in ein *divariantes* ($F = 2$) System um (z.B. in Ref. [HG91]). Das bedeutet, daß die für das Phasengleichgewicht charakteristische Umwandlungstemperatur nicht mehr länger nur eine Funktion der Oberflächenbedeckung ist, sondern zusätzlich vom CO -Druck, p_{CO} , der nach der Gl. 6.35 einen definierten CO -Spreitungsdruck, π_{CO} , vorgibt, abhängen kann, $T = T(\theta, \pi)$. Beim Aufstellen eines Phasendiagramms muß also die Temperatur entweder bei festgelegter Oberflächenbedeckung als Funktion des Spreitungsdrucks (T, π -Diagramm) oder bei konstantem Spreitungsdruck als Funktion der Oberflächenbedeckung dargestellt werden (T, θ -Diagramm). Für den ersten Fall muß eine wiederholte Adsorption von CO bei verschiedenen CO -Drücken vollkommen reversibel sein und darf zwecks Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in keiner Weise die physikalischen Eigenschaften des Silberfilms beeinflussen. Wie man aber zum Beispiel der Abb. 5.38 entnehmen kann, ist die Substratoberfläche zumindest bei kleinen Oberflächenbedeckungen und einer bei derartigen Experimenten höchstmöglichen Oberflächentemperatur von ca. 720 K nicht vollständig CO -frei. Außerdem kann eine irreversible "Vergiftung" der Oberfläche durch Ausbildung einer hochenergetisch gebundenen CO -Spezies, die erst bei $T_{des} > 1100$ K von der Oberfläche desorbiert [Pau11], nicht ausgeschlossen werden. Aus diesen Gründen wurden solche Messungen nicht durchgeführt. Die Darstellung eines T, θ -Diagramm kann dagegen prinzipiell anhand der gewonnenen Daten aus LEED-I,T-Messungen erfolgen (siehe Kap. 5.4), wenn man dabei bei *jeder* einzelnen Messung einen konstanten CO -Partialdruck im Restgas der Kammer annimmt. Oben wurde dazu angedeutet (S. 147), daß eine genaue Zusammensetzung der Restgasmischung nicht quantitativ erfaßbar ist; darüber hinaus kann sich diese sogar während einer laufenden Messung ändern. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Erscheinung der Hysterese dar, die eine Phasengrenze zu einem Phasengebiet mit mindestens 40 K Unschärfe transformiert, in dem sowohl eine $c(2 \times 2)$ - und (1×4) -Ag-Phase als auch eine (1×3) -Mischphase existieren. Die Breite der Hysterese hängt dabei vermutlich größtenteils von der Ad- und Desorptionskinetik des Kohlenstoffmonoxids ab. Daher erscheint die Aufstellung eines solchen Phasendiagramms hochgradig spekulativ, und es wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet.

Mit den dargelegten Überlegungen scheint eine Koadsorption von Kohlenmonoxid die naheliegendste Erklärung für den auftretenden $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ Ordnungs-Ordnungs-Übergang zu sein, und man kommt dabei unweigerlich zur Auffassung, daß *ohne* Anwesenheit vom CO in der UHV-Kammer auch *keine* Phasenumwandlung stattfinden würde. Die an einem Ag-Film vom CO zu leistende Kompressionsarbeit beschränkt sich dabei nicht nur auf den hier

beschriebenen Übergang, sondern erstreckt sich auf eine bestimmte Struktursequenz (Abb. 6.12): Angefangen bei einer $c(2 \times 2)$ -Hochtemperaturphase

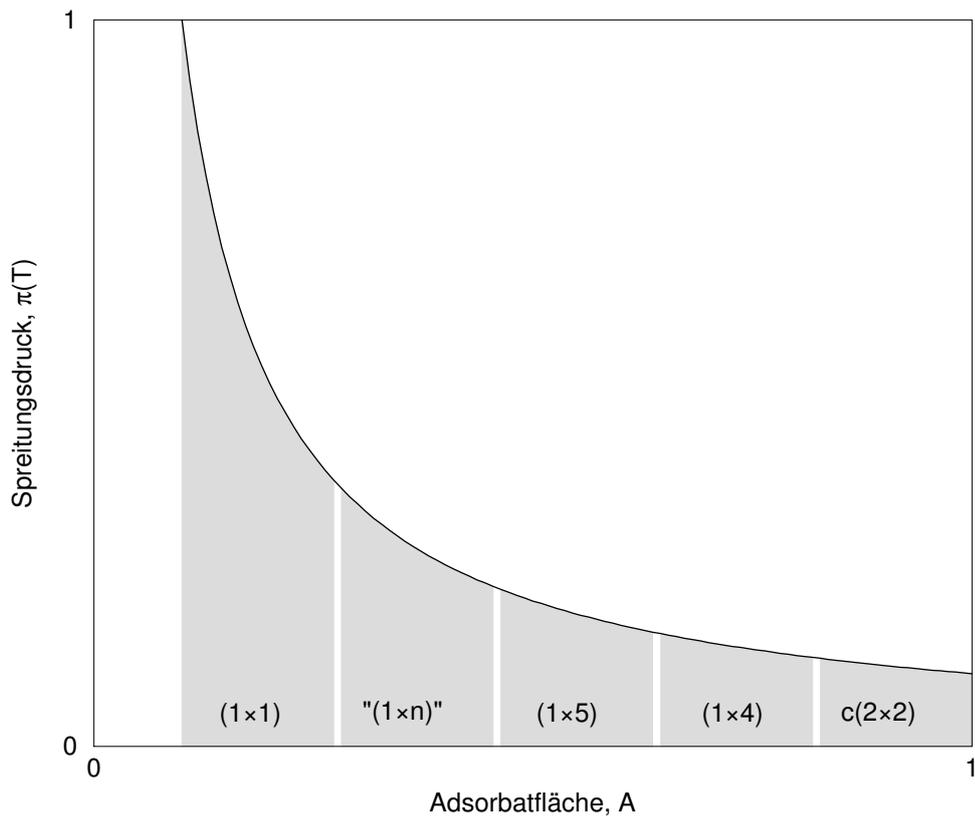


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der Adsorbatfläche als Funktion des Spreitungsdrucks von CO ($\pi_{CO} = \pi_{Phase}$).

durchläuft die Strukturereihenfolge beim Abkühlen der Oberfläche eine (1×4) -Phase bei ca. 320 K, die bei einem etwa zweistündigen Stehenlassen der Probe bei RT und einem konstanten Restgasdruck erst zu einer schlecht geordneten (1×5) -Phase, dann zu einer sehr diffusen $(1 \times n)$ -Phase und schließlich zu einer pseudomorphen (1×1) -Struktur komprimiert wird. Dabei kann die gleiche Umwandlungssequenz ab einer bei Raumtemperatur stehenden (1×4) -Phase auch durch das Dosieren von CO initiiert und die mehrstufige Kompression bis zur dichtesten (1×1) -Struktur innerhalb von wenigen Sekunden erreicht werden.

6.4 Zur Realraumstruktur der beobachteten Silberphasen

6.4.1 Dynamische LEED-Strukturanalyse

Die Positionen der Beugungsreflexe am LEED-Schirm geben Informationen über die reziproken Abstände zwischen den Netzebenen eines periodischen zweidimensionalen Gitters einer Struktur. Eine Anwendung dieser Eigenschaft der Elektronenbeugung wurde bereits im Kap. 4.3 (s. S. 18) für das Berechnen der Gitterkonstanten der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche dargestellt. Die Information über eine genaue Position und Anzahl (Basis) der streuenden Atom in einer Oberflächeneinheit zelle ist in der *Intensität* der Reflexe enthalten, die durch konstruktive und destruktive Interferenz der Amplituden der gebeugten Elektronen am Ort des Interferenzmaximums erzeugt wird. Bei einer kinematischen Behandlung der zweidimensionalen Elektronenbeugung ist die Intensität der Reflexe dem Quadrat der Strukturamplitude F direkt proportional:

$$I = |F|^2 = \left| \sum_{j=1}^n f_j e^{i(k-k_0) \cdot r_j} \right|^2, \quad (6.38)$$

wenn n – Anzahl der Atome in der Elementarzelle, f_j – Beugungsfaktor (Atomformfaktor) eines einzelnen Atoms j , k bzw. $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_e}$ – Wellenvektor der gebeugten bzw. einfallenden Elektronenwelle mit Wellenlänge λ und r_j – Position des Atoms j ist [EK85]. Mit Hilfe dieser Gleichung wäre es im Prinzip möglich, die Intensitäten der Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie ($I(V)$ -Spektren) eines theoretischen Strukturmodells, das für die reale Struktur vermutet wird, auszurechnen und mit experimentellen $I(V)$ -Daten zu vergleichen. Die kinematische Theorie der Elektronenbeugung stellt jedoch eine Näherung dar und kann zum Beispiel das Entstehen von “sekundären” Bragg-Peaks in LEED- $I(V)$ -Spektren oder die Abhängigkeit von F sowohl von k als auch von k_0 nicht erklären. Es wurden daher dynamische Theorien entwickelt, die Effekte wie Mehrfachbeugung, Dämpfung von Elektronen im Inneren des Materials (inelastische Streuung), thermische Schwingungsanregung der Atome (Debye-Waller-Effekt), etc., berücksichtigen (z.B. in Ref. [HT79]).

Die quantitative Analyse der experimentellen LEED- $I(V)$ -Spektren mittels TENSERLEED-Softwarepakets [BH01] wird zur Zeit der Anfertigung dieser Arbeit durch L. MESSAHEL durchgeführt [Mes12]. Das TENSERLEED-Programm enthält voll-dynamische Rechnungs-routinen zur Erzeugung von

LEED-Amplituden einer plausibel angenommenen Struktur und einen Algorithmus zur Anpassung der so erhaltenen theoretischen Spektren an experimentelle $I(V)$ -Kurven, d.h. bei jedem Durchlauf des Programms, in dem die theoretische Struktur durch Variation der Atomlagen und -abstände verändert wird, werden die kalkulierten Spektren mit den experimentell gemessenen Kurven auf Intensität und Position der Extremwerte auf der Energieskala überprüft. Die Iterationsschleife wird erst dann abgebrochen, wenn ein Minimum im sogenannten *Pendry-R-Faktor* (R_P -Faktor), d.h. beste Übereinstimmung der Spektren erreicht ist [KH97].

6.4.2 Realraummodelle

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die hier aus Plausibilität und auf der Basis der LEED- $I(V)$ -Rechnungen präsentierten Strukturergebnisse vorläufig sind und nicht als endgültig bewiesen gelten können. Details zur Rechnung, die zurzeit durchgeführt wird, werden in einer nachfolgenden theoretischen Arbeit gegeben (Ref. [Mes12]). Aus diesem Grund wird auch auf einen möglichen Vergleich der zwischenzeitlich erhaltenen theoretischen Resultate mit den gemessenen Daten verzichtet. Einzige Ausnahmen bilden $I(V)$ -Spektren für eine (1×1) -Struktur, die bereits früher veröffentlicht wurden (Ref. [SMPC09]). Es werden weiterhin nur die Strukturen behandelt, die momentan als plausibel und realitätsnah angesehen werden. Die vollständigen in Rahmen dieser Arbeit gemessenen LEED- $I(V)$ -Spektren zu allen Strukturen werden im Anhang dargestellt.

Um die nachfolgenden Strukturmodelle besser zu überschauen, sind die zur Adsorption von Silber an einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze in Abb. 6.13 skizziert.

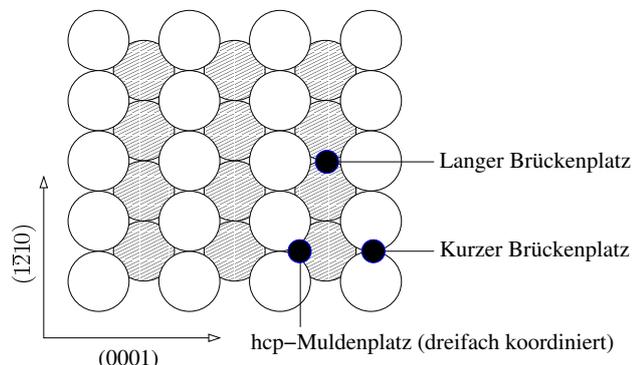


Abbildung 6.13: Adsorptionsplätze an einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche.

6.4.2.1 Die (1×1) -Ag-Phase

Ausgehend von der Tatsache, daß Gold an einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche eine pseudomorphe Bilage ausbildet [Pau11], wurde für eine (1×1) -Ag-Phase ebenfalls eine Bilage als eine naheliegendste Struktur angenommen. Die

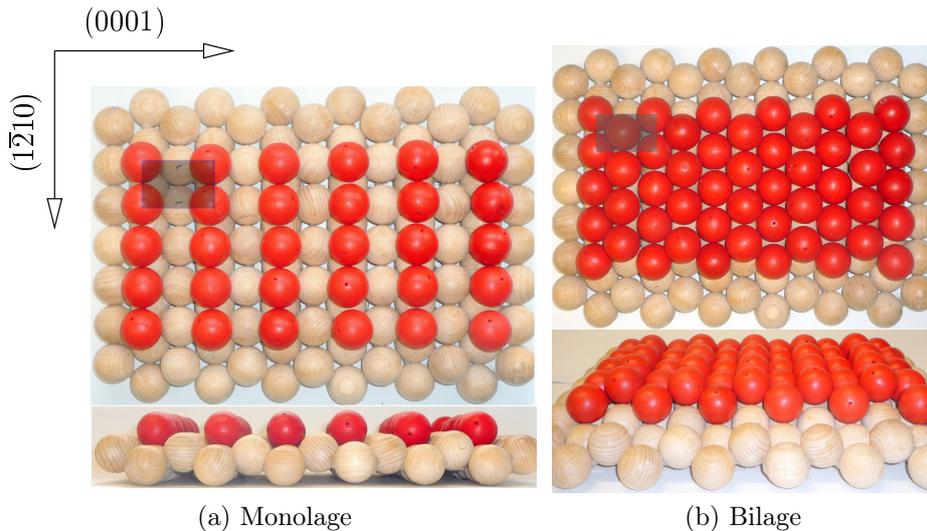


Abbildung 6.14: Realraummodelle einer (1×1) -Ag-Phase.

Hartkugelmodelle für eine (1×1) -Ag-Struktur mit a) einem Ag-Atom (rote Kugeln) und b) zwei Ag-Atomen pro Elementarzelle (EZ, helle Kugeln) der Oberfläche. Der obere Teil der Abbildung zeigt jeweils eine Daraufl- und der untere eine Seitensicht. Die Struktur der pseudomorphen Bilage für eine (1×1) -Phase wird gegenüber dem Modell der Monolage bevorzugt; die Notation der Phase ergibt sich dann aus einer rechnerisch zusammengesetzten Anzahl der Ag-Atome pro EZ und lautet: (1×1) -2Ag.

LEED- $I(V)$ -Rechnungen an mehreren möglichen Strukturen mit einer (1×1) -Periodizität zeigen, daß die Annahme einer pseudomorphen Ag-Bilage, die durch Besetzung der langen (Abb. 6.14a) und anschließend der kurzen (Abb. 6.14b) Brückenplätze einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit insgesamt 2 Ag-Atomen pro Elementarzelle entsteht, wie erwartet bestätigt wird (Abb. 6.15). Eine ausschließliche Besetzung der langen Brückenplätze in den Gräben der Oberfläche (Abb. 6.14a) würde ebenfalls ein (1×1) -Beugungsbild erzeugen. Die Existenz dieser Struktur wurde aber weder mit MEED noch mit LEED bestätigt: In MEED sollte man bei $\theta_{\text{Ag}} \approx 1 \text{ ML}$ einen relativen Anstieg aber *kein* Minimum der Intensität und mit LEED eine geordnete (1×1) -Struktur beobachten. Weiterhin würde eine solche Koordination der Ag-Atome eine energetisch ungünstige “B”-terminierte $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche des

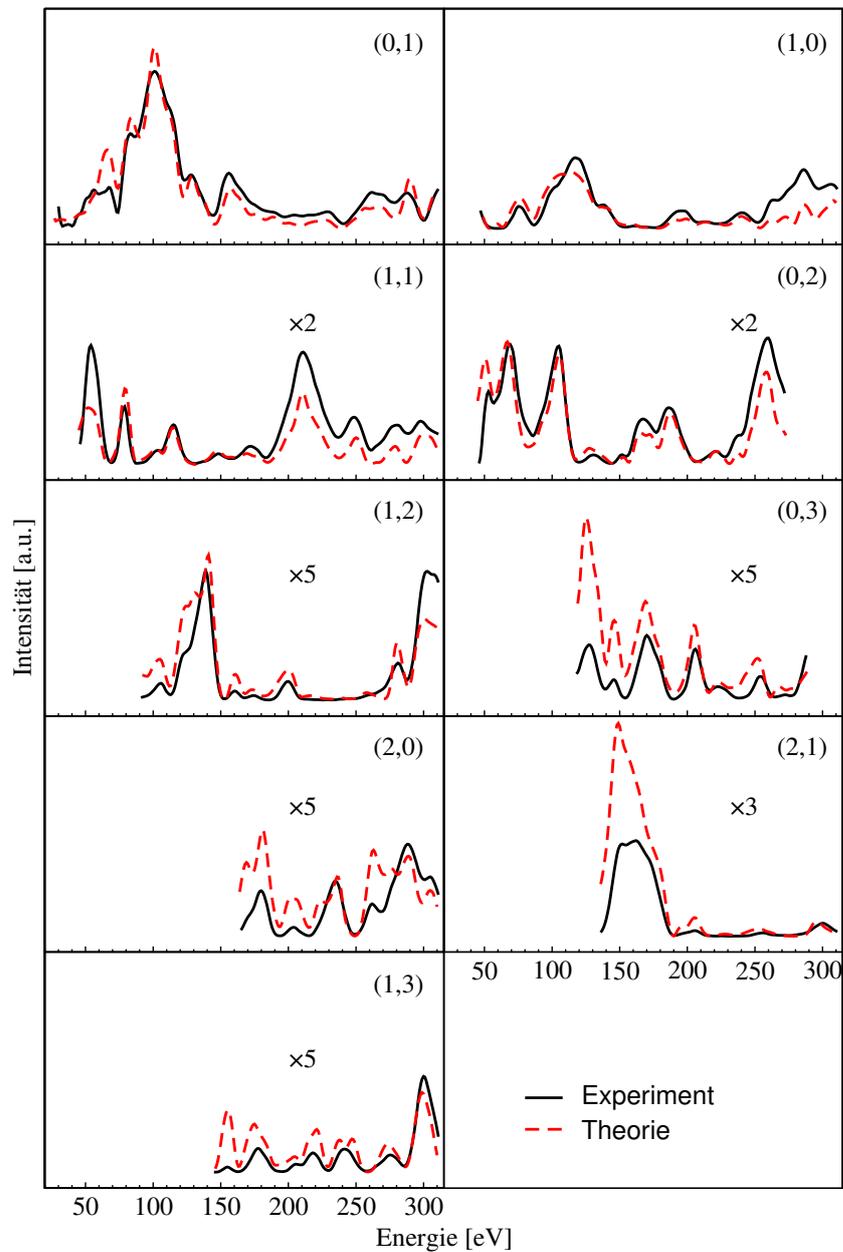


Abbildung 6.15: Theoretische Analyse der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -Ag-Phase [Mes12].

Ein Vergleich der gemessenen (schwarz) und errechneten (rot) LEED- $I(V)$ -Spektren für 9 Beugungsreflexe einer (1×1) -Ag-Struktur. Das angenommene Modell einer pseudomorphen Ag-Bilage wurde mit $R_p = 0.23$ bestätigt.

Rheniums zur Folge haben, die gegenüber der “A”-Terminierung der Oberfläche einen um ca. 1 J/m^2 höheren Oberflächenenergie-Wert besitzt ($\sigma_{(10\bar{1}0)}^A = 2.69$, $\sigma_{(10\bar{1}0)}^B = 3.6 \text{ J/m}^2$ [Che92]). Eine weniger korrugierte “A”-Terminierung der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche ist auch die einzige, die nach dem Spalten des Re-Kristalls und Präparation der Oberfläche gefunden wird [DZ80], [DHH⁺98], [Pau11].

6.4.2.2 Die (1×4) -Ag-Phase

Für eine (1×4) -Struktur können *mindestens* 16 Modelle mit einer vierfachen Periodizität in der $[0001]$ -Richtung der Re-Oberfläche aufgestellt werden. Die Ag-Bedeckung kann dabei von $1/4$ bis $7/4$ ML variiert werden. Diese Schar

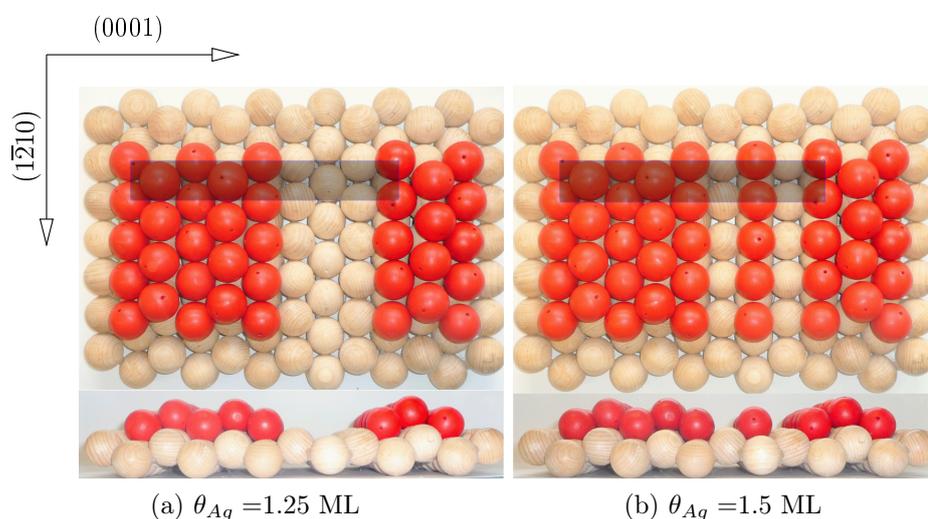


Abbildung 6.16: Realraummodelle einer (1×4) -Ag-Phase.

Seiten- und Draufsicht der naheliegendsten strukturellen Modellen einer (1×4) -Phase mit einem unterschiedlichen Bedeckungsgrad der Oberfläche: (a) $5/4$ und (b) $6/4$ ML.

an Strukturmodellen konnte allerdings auf diejenige Vorschläge eingeschränkt werden, die zum einen aus früheren STM-Untersuchungen nahe gelegt werden (diese suggerieren, daß eine (1×4) -Phase als eine Abfolge von zwei mit Ag-Atomen besetzten und zwei Ag-freien Gräben der Oberfläche verstanden werden kann [Vol99]) und zum anderen den Kriterien der Suchprozedur eines möglichst niedrigen R_p -Faktors, also einer möglichst genaueren Übereinstimmung der gemessenen und theoretisch erhaltenen LEED- $I(V)$ -Spektren, genügen. Mit den vorläufigen Resultaten einer theoretischen LEED- $I(V)$ -Rechnung konnten schließlich zwei Strukturen mit $\theta_{Ag} = 1.25$ und 1.5 ML

hervorgehoben werden, die zu einer erfolgreichen Aufklärung der Struktur der (1×4) -Phase führen können (Abb. 6.16). Für das Modell aus Abb. 6.16a wurde zur Zeit der Anfertigung dieser Arbeit der kleinste R_p -Faktor gefunden (Ref. [Mes12]). Die Struktur in Abb. 6.16b unterscheidet sich von dem früher in Ref. [Vol99] vorgeschlagenen Modell dadurch, daß die Ag-Atome der (1×4) -Phase auf einer halbgefüllten Substratoberfläche und nun in den kurzen anstatt in den langen Brückenplätzen lokalisiert sind. Die Bedeckung der Oberfläche ändert sich dadurch von $2/4$ auf $6/4$ ML.

6.4.2.3 Die $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase

Die Struktur dieser Phase konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Obwohl es nur eine begrenzte Anzahl an Möglichkeiten gibt, eine $c(2 \times 2)$ -Struktur zu konstruieren und frühere STM-Aufnahmen [Vol99] klar ein innenzentriertes Muster der Elektronendichte belegen, lieferte auch eine theoretische Behandlung der in Abb. 6.17 dargestellten Modelle bisher noch keine befriedigenden Resultate. Der Grund dafür liegt vermutlich auch in der Schwierigkeit der

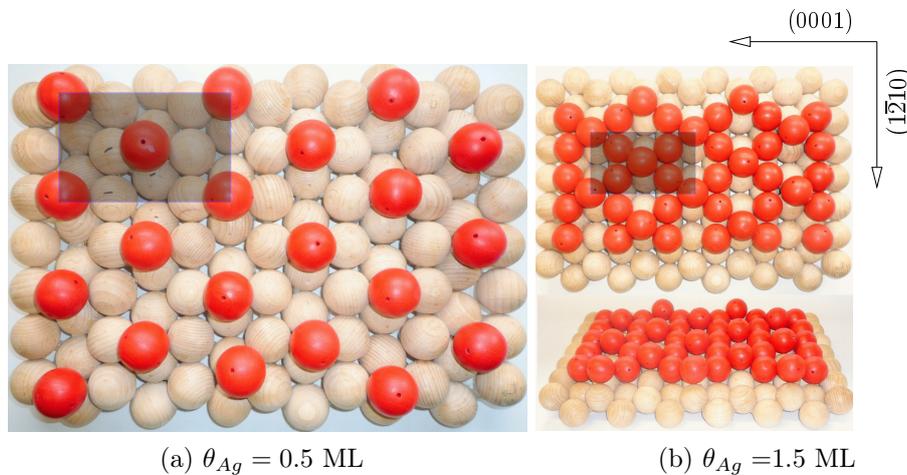


Abbildung 6.17: Realraummodelle einer $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase; Teil 1. Modelle einer $c(2 \times 2)$ -Phase mit den Ag-Atomen (rote Kugeln) in: (a) langen und (b) kurzen Brückenplätzen.

praktischen Durchführung eines LEED- $I(V)$ -Experiments, das aus Stabilitätsgründen der Phase bei Probertemperaturen oberhalb von 500 K durchgeführt werden muß. Eine quantitative Auswertung der $I(V)$ -Spektren wird zum Teil auch durch die idealisierte Art der $I-V$ -Rechnung erschwert, bei der man von einer perfekten Oberflächenstruktur ausgeht. Die gemessenen Intensitäten der

$c(2 \times 2)$ -Phase können aber immer auch Beugungsanteile einer unbedeckten Oberfläche enthalten, und man muß das Beugungsbild einer $c(2 \times 2)$ -Struktur als eine Superposition der Intensitäten der $c(2 \times 2)$ -Ag- und (1×1) -Re-Phase betrachten.

Trotz dieser ungünstigen Ausgangslage wurden weitere Modelle mit einer *dreifachen* Koordination der Ag-Atome zur Strukturaufklärung der Phase überprüft (Abb. 6.18a und b) [Mes12]. Dabei liefert laut den vorläufigen

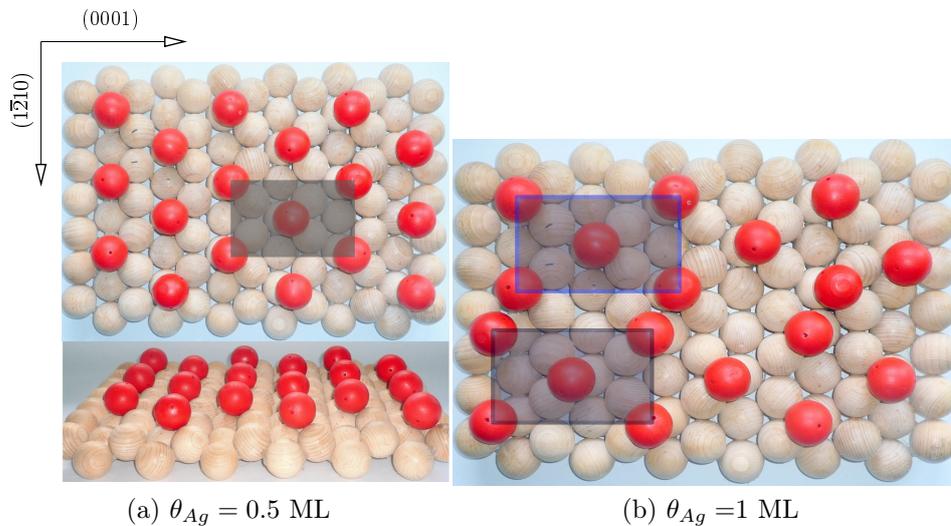


Abbildung 6.18: Realraummodelle einer $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase; Teil 2.

Weitere denkbare Strukturmodelle einer $c(2 \times 2)$ -Phase mit einer Koordination der Ag-Atome (rote Kugeln) in hcp-artigen Muldenplätzen. In der rechten Struktur mit $\theta_{Ag} = 1$ ML – zur Übersicht sind nicht alle Ag-Atome gezeigt – wird entlang der $[1\bar{2}10]$ -Richtung an beiden Seiten des Grabens jeweils jeder zweite und aus Platzgründen nur ein hcp-Platz pro Oberflächenelementarzelle mit einem Ag-Atom besetzt. Die Auffüllung eines benachbarten Grabens erfolgt spiegelsymmetrisch.

Ergebnissen der LEED-Kalkulation das Modell aus Abb. 6.18b mit einer abwechselnden und spiegelsymmetrischen Besetzung der dreifach koordinierten hcp-Muldenplätze den niedrigsten Pendry-R-Faktor von allen bis daher in Betracht gezogenen Strukturmodellen.

Bemerkung. Wie aus den vorgestellten Strukturmodellen hervorgeht, können prinzipiell eine (1×4) -Struktur mit Bedeckungsgraden von $\theta_{Ag} = 1.25$ und 1.5 ML und eine $c(2 \times 2)$ -Struktur mit $\theta_{Ag} = 0.5$, 1 und 1.5 ML konstruiert werden. Im Hinblick auf den Stofftransport beim Ablauf einer reversiblen $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ -Phasenumwandlung sind sowohl *gleiche* als auch *unter-*

schiedliche Stoffmengen des in beiden Phasen enthaltenden Silbers denkbar. Im ersten Fall bleibt die lokale Bedeckung der Oberfläche vor und nach einer Phasentransformation unverändert. Da das Silber in der Anfangsphase in 2D-Inseln aufwächst (s. S. 116), wäre das bei Strukturen aus Abb. 6.16b und 6.17b mit jeweils $\theta_{Ag} = 1.5$ ML möglich¹⁷. Jedoch ist es nicht ganz verständlich, warum bei dieser nach dem MEED-Experiment als nominal zugeordneten Bedeckung der Oberfläche im LEED-Experiment zwar eine optimal ausgebildete (1×4) - aber *keine* $c(2 \times 2)$ -Phase und dementsprechend auch *keine* temperaturinduzierte Phasenumwandlung beobachtet wurde (vgl. Kap. 5.4). Andererseits können die Phasen lokal mit einer unterschiedlichen Dichte vorliegen und ineinander durch Kompression/Dekompression umgewandelt werden. Die nötige Kompressionsarbeit kann dabei vom *CO* geleistet werden (vgl. Kap. 5.5 und 6.2.2.2). In diesem Fall könnte sich eine Phasenumwandlung zum Beispiel zwischen den momentan als bevorzugt geltenden Strukturen einer (1×4) -Phase mit $\theta_{Ag} = 1.25$ ML (Abb. 6.16a) und einer $c(2 \times 2)$ -Phase mit $\theta_{Ag} = 1$ ML (Abb. 6.18b) vollziehen.

6.5 Vergleich des Ag/Re($10\bar{1}0$)-Systems mit ähnlichen Systemen

6.5.1 Einfluß der Substratorientierung: Ag auf Re(0001)

Aus den Untersuchungen zur Ag-Adsorption auf einer basalen Re(0001)-Oberfläche ([SPC98], [Sch98]) geht hervor, daß diese im Vergleich zur korrigierten ($10\bar{1}0$)-Orientierung sehr glatte Re-Oberfläche ebenfalls einen deutlichen Einfluß auf das Ag-Filmwachstum nimmt: Ähnlich wie bei der ($10\bar{1}0$)-Orientierung wachsen die Silberfilme auf dieser kristallographisch "glatten" Re-Oberfläche pseudomorph auf, zeigen aber bereits in der zweiten Ag-Monolage eine Veränderung der Filmstruktur, die aufgrund einer Gitterfehlانpassung (+4.6%, $d_{NN}(Re) = 276.1$ pm, $d_{NN}(Ag) = 288.9$ pm) mit einer uniaxialen Relaxation der Ag-Filme einhergeht. Hingegen treten die ersten Anzeichen einer Expansion der Ag-Filme auf einer offenen Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche erst ab ca. 4 ML auf, wobei die beobachtete Relaxation in $[0001]$ -Richtung durch die in $[1\bar{2}10]$ -Richtung der Oberfläche verlaufenden Gräben vorgegeben wird. Auch hinsichtlich des Wachstumsmechanismus unterscheiden sich die beiden Systeme deutlich voneinander: während das Silber auf einer Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche

¹⁷Dieser Fall wurde bereits in Ref. [Vol99] allerdings für $\theta_{Ag} = 0.5$ ML (s. S. 158) behandelt.

keinen homogen geschlossenen Film ausbildet, wurde für das Ag/Re(0001)-System ein Lagenwachstum gefunden.

LEED-Untersuchungen der Ag-Filme auf einer Re(0001)-Oberfläche zeigen einen weiteren Unterschied zum Ag/Re(10 $\bar{1}0$)-System auf und machen den Einfluß der Oberflächengeometrie deutlich. Im Gegensatz zum Ag/Re(10 $\bar{1}0$)-System mit geordneten $c(2 \times 2)$ -, (1×4) - und (1×1) -Ag-Strukturen, wobei die ersten zwei bereits ab $\theta_{Ag} > 0.09$ ML existieren, wurden auf der basalen Re-Oberfläche bis zu einer Ag-Bedeckung von 4 ML keine Ag-Überstrukturen, zumindest keine mit einer höheren Periodizität als 1×1 , gefunden. Zwischen $3 < \theta_{Ag} < 4$ ML wurde dort lediglich eine zweifache und ab $\theta_{Ag} > 6$ ML eine sechsfache Aufspaltung der Re-Grundgitterreflexe beobachtet.

Die Werte für die Desorptionsenergien des Silbers aus der ersten Monolage sind in beiden Systemen vergleichbar und liegen bei 302 für das Ag/Re(10 $\bar{1}0$)- und 293 kJ/mol für das Ag/Re(0001)-System. Die Bindungsenergie der Ag-Atome in der Multilage scheint dagegen auf einer Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche etwas geringer zu sein und ist mit $E_{des} = 258$ kJ/mol um ca. 20 kJ/mol kleiner als die der Ag-Multilagenatome auf einer dichtgepackten Re-Oberfläche. Gemeinsam diesen Systemen ist das Ag-Desorptionsverhalten im Subbilagenbereich: Auf beiden Oberflächen wurde nämlich beobachtet, daß das Silber bereits aus der zweiten Lage zu desorbieren beginnt, bevor die erste Lage vollständig gesättigt ist.

6.5.2 Einfluß des aufgedampften Edelmetalls: Cu und Au auf Re(10 $\bar{1}0$)

Goldepitaxie auf der Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche wurde detailliert von Pauls et al. [PC09] untersucht. In dieser Arbeit wurde auch der Einfluß von oberflächenaktivem Kohlenmonoxid auf die Struktur der Goldfilme qualitativ erfaßt und in Form eines zweidimensionalen Spreitungsdrucks quantitativ berechnet. Obwohl man anhand von ähnlichen physikalischen Eigenschaften vom Silber und Gold, z.B. Atomradius, ein annähernd gleiches Verhalten der Metalle auf der Re(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche erwarten würde, bestehen zwischen den beiden Systemen eindeutige Unterschiede im Wachstum und der Struktur der Metallfilme. Gold bildet auf Re(10 $\bar{1}0$) im Subbilagenbereich mehrere $(1 \times n)$ -Überstrukturen, mit $n = 3, 4, 5$ und 6 (in der gleichen Reihenfolge steigt auch θ_{Au}), und wächst in diesem Bedeckungsbereich nach einem Frank-van der Merwe-Mechanismus, d.h. lagenweise auf. Im Multilagenbereich wurde ebenfalls ein Lagenwachstum gefunden, wobei jede neu gebildete Au-Lage eine oberflächliche (1×8) -Rekonstruktion zeigt und die (1×8) -Phase vermutlich eine inkommensurate

Au-Struktur widerspiegelt. Eine Gemeinsamkeit zum Silber besteht in der Ausbildung einer pseudomorphen (1×1) -Struktur, die zwei Adsorbatatome pro Re-Oberflächenelementarzelle enthält und bei $\theta = 2$ ML für beide Metalle beobachtet wurde. Weiterhin wurde beim Gold-Re($10\bar{1}0$)-System bei längerem Stehen der Probe bei 300 K ein Ordnungs-Ordnungs-Übergang einer der im spezifischen Bedeckungsbereich stabilen $(1 \times n)$ -Phase in eine (1×1) -Au-Struktur beobachtet, der mit der Adsorption des im Restgas enthaltenen Kohlenmonoxids begründet und durch CO-Adsorptionsexperimente nachgewiesen wurde [Pau11].

Kupfer mit einer bezogen auf Rhenium negativen Gitterfehlanspassung (-7%, $d_{NN}(Re) = 276.1$ pm, $d_{NN}(Cu) = 256$ pm) bildet auf der Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche keine gebrochenzahligen Überstrukturen aus [Prz11]. Dennoch wurden mittels TD-, MEED- und LEED- $I(V)$ -Untersuchungen Hinweise auf eine geschlossene Cu-Lage mit einer (1×1) -Periodizität gefunden, deren Struktur ein Bilagenbedeckung der Oberfläche nahelegte. Der Wachstumsmodus des Kupfers ändert sich nach dem Abschluß der ersten geschlossenen Schicht von einem Lagen- zu einem dreidimensionalen Inselwachstum und wurde somit als ein Lage-plus-Insel-Wachstum (Stranski-Krastanov) angesprochen.

6.5.3 Einfluß des Substratmetalls: Ag auf Ru($10\bar{1}0$)

Die Untersuchungen zur Ag-Adsorption an einer der Re-Oberfläche gleich orientierten hcp($10\bar{1}0$)-Fläche des *Rutheniums* zeigen [LSC95], daß die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Substratmetalls bei gleichbleibender Oberflächengeometrie zu einem – wenn auch mit gewissen Ausnahmen – deutlich anderen Verhalten des Silbers führen. Ähnlich wie auf Re($10\bar{1}0$) wächst das bei 735 K aufgedampfte Silber auf einer Ru($10\bar{1}0$)-Oberfläche bereits bei kleinen Bedeckungen (ab $\theta \approx 0.08$) in Inseln mit einer lokalen $c(2 \times 2)$ -Struktur auf. Die Größe der $c(2 \times 2)$ -Inseln, die der LEED-Intensität der Beugungsreflexe direkt proportional ist, nimmt zunächst mit steigender Bedeckung zu und fällt dann aber relativ scharf ab, sobald $\theta_{Ag} \approx 0.65$ erreicht ist und eine neue inkommensurate (10×1) -Ag-Phase erscheint. Bei noch höheren Ag-Bedeckungen entsteht eine komplexe (14×5) -Ag-Struktur, die bis zu einer maximal untersuchten Ag-Filmstärke ($\theta_{Ag}^{max} = 8$ ML) stabil blieb. Eine (1×1) -Ag-Phase oder eine Umwandlung der $c(2 \times 2)$ -Phase in eine andere geordnete Struktur wie bei Ag/Re($10\bar{1}0$) wurde im untersuchten Bedeckungs- und Temperaturbereich nicht beobachtet. In diesem Zusammenhang ist es wichtig anzumerken, daß das Kohlenmonoxid auf einer Ru($10\bar{1}0$)-Oberfläche im Gegensatz zur strukturgleichen Re-Oberfläche nur molekular und nicht dissoziativ gebunden

wird [LC93]; nach den im Kap. 6.3 dargelegten Überlegungen könnte aber genau dieser Effekt der CO-Spaltung und die damit verbundene Kompression bzw. Expansion des Adsorbatfilms (Spreitungsdruck) für den beobachteten $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ Ordnungs-Ordnungs-Übergang im Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0)-System verantwortlich sein. Bei der zitierten früheren Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0)-Arbeit wurde allerdings der Einfluß von koadsorbiertem CO auf die Ag-Filmstruktur nicht *systematisch* untersucht [LSC95], [LC93].

Beide Metall-Systeme ähneln sich besonders im Filmwachstum, das im wesentlichen von der Anisotropie der Oberfläche bestimmt wird. Die Titrationsversuche¹⁸ mit CO, das nur auf den freien Adsorptionsplätzen der Ru-Oberfläche, nicht aber auf der Ag-Schicht adsorbiert, zeigten, daß der Ag-Film auf Ru(10 $\bar{1}$ 0) bis zu einer nominalen Ag-Bedeckung von 5 ML immer noch einige Fehlstellen besitzt und nicht homogen geschlossen ist. Außerdem wurde im Multilagenbereich wie im Ag/Re-System ein dreidimensionales Inselwachstum gefunden. Der Wachstumsmodus wurde insgesamt als eine Zwischenstufe zwischen einem gleichzeitigen Multilagen-(SM-Modus)- und einem unvollständigen Lagenwachstum (pseudo-Frank-van der Merwe-Modus) vermutet.

¹⁸Die auf der partiell mit Ag vorbelegten Oberfläche adsorbierte Menge des bei Raumtemperatur angebotenen CO wurde als Fläche unter einer entsprechenden CO-TD-Kurve numerisch bestimmt und mit anderen TD-Integralen bei steigender Ag-Bedeckung und gleichbleibender CO-Dosis verglichen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Das Wachstum, die Struktur und das Desorptionsverhalten von ultradünnen Ag-Filmen auf einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche wurden bei Ultrahochvakuum-Bedingungen, $p \approx 4 \times 10^{-10}$ mbar, im Temperaturintervall von 120 bis 1200 K mittels nieder- und mittelenergetischer Elektronenbeugung (LEED und MEED) sowie mit Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) untersucht.

Das epitaktische Aufwachsen des bei 700 K aufgedampften Silbers wurde mit MEED *in-situ* bis zu einer Filmdicke von 14 Monolagen kontrolliert. Bei Oberflächenbedeckungen $\theta_{\text{Ag}} < 2$ ML oszilliert die MEED-Intensität stark mit dem Silberbedeckungsgrad und zeigt entsprechend einer periodischen Rauigkeit der Oberfläche ausgeprägte Intensitätsminima und -maxima.

In diesem Bedeckungsbereich wurde mit LEED beim Abkühlen/Heizen der Probe bis auf RT/700 K stets – mit Ausnahme bei $\theta_{\text{Ag}} = 1.5$ ML – eine reversible Umwandlung einer $c(2 \times 2)$ -Hochtemperatur- in eine (1×4) -Niedertemperaturphase beobachtet, die jedoch beim Erreichen der Bilagenbedeckung ($\theta_{\text{Ag}} = 2$ ML) und der damit eindeutig korrelierten Bildung einer pseudomorphen (1×1) -Ag-Phase nicht mehr durch Temperaturänderung induziert werden konnte. Bei einer Bedeckung von 1.5 ML blieb die (1×4) -Phase im gesamten Temperaturbereich bestehen, und es wurde keine $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasentransformation festgestellt. Mit steigender Silberbedeckung über $\theta = 2$ ML hinaus nimmt die Intensität der MEED-Kurve monoton ab und die Rauigkeit der Oberfläche entsprechend stetig zu. Ab $\theta_{\text{Ag}} \approx 4$ ML bildet sich eine inkommensurable (1×10) -Struktur, die aufgrund einer Relaxation des Ag-Films in der kristallographischen $[0001]$ -Richtung der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche entsteht.

Die Thermodesorption von Silber verläuft nach einer komplizierteren Desorptionskinetik gebrochenzahliger Ordnung. Die Energie der Desorption beträgt für

die erste Ag-Monolage $\Delta E_{des} = 302 \pm 3$ kJ/mol und erreicht bei $\theta_{Ag} \approx 2.5$ ML mit $\Delta E_{des} = 258 \pm 5$ kJ/mol annähernd den Wert der Sublimationsenthalpie des Silbers ($\Delta H_{des}(Ag) = 266$ kJ/mol). Anhand der MEED- und TDS-Ergebnisse läßt sich eine ausgeprägte Tendenz des Silbers zur Inselbildung nachweisen. Auch bereits ab $\theta_{Ag} > 0.09$ ML mittels LEED beobachtete Ag-Überstrukturen lassen die Schlußfolgerung zu, daß selbst bei kleinen Ag-Stoffmengen die lokale Bedeckung der Oberfläche größer als deren nominale Bedeckung sein kann, wie das bei Inselbildung der Fall ist. Der Wachstumsmechanismus des Silbers kann in Anlehnung an das Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 0)-System [LSC95] als eine Kombination eines Pseudo-Frank-van-der-Merwe- und eines ab $\theta_{Ag} > 2$ ML folgenden Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus aufgefaßt werden.

Bei dem reversiblen $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ -Ordnungs-Ordnungs-Übergang spielt die Änderung der Entropie des Systems eine untergeordnete Rolle. Als treibende Kraft der Umwandlung kann vielmehr eine durch Koadsorption von Kohlenstoffmonoxid induzierte Änderung der Fläche des Adsorbats angesehen werden. Dabei stellt eine $c(2 \times 2)$ -Phase eine *expandierte* und eine (1×4) -Phase eine *komprimierte* Struktur dar. Der bei der Phasenumwandlung vom CO ausgeübte Spreitungsdruck, der dem zweidimensionalen Spreitungsdruck der jeweiligen Silberphase entspricht, läßt sich zu $\pi_{c(2 \times 2)} = 9$ mJ/m² und $\pi_{(1 \times 4)} = 35$ mJ/m² abschätzen. Eine bei Raumtemperatur über mehrere Stunden im Restgas andauernde Umwandlungssequenz $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 5) \rightarrow (1 \times n) \rightarrow (1 \times 1)$ kann dabei in diesem Sinne ebenfalls durch eine Erhöhung des CO-Partialdrucks der Restgasmischung drastisch beschleunigt werden und läuft bei $p_{CO} = 1 \times 10^{-8}$ mbar innerhalb weniger Sekunden bis zu der dichtesten (1×1) -Struktur vollständig und reversibel ab.

Ab $T > 530$ K tritt zusätzlich eine temperatur- und bedeckungsgradabhängige Umwandlung der $c(2 \times 2)$ -Struktur in eine ungeordnete Phase auf. Aus LEED- $I(T)$ -Messungen wurde ein T/θ -Phasendiagramm gewonnen, das Hinweise auf die Details des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs lieferte: Für $\theta_{Ag} \leq 1$ ML verläuft dieser vermutlich über ein "Verdampfen" der kondensierten $c(2 \times 2)$ -Phase in ein ungeordnetes Ag-Gittergas und ab $\theta_{Ag} > 1$ ML über eine Umwandlung in eine ungeordnete und vermutlich dichtgleiche Ag-"Flüssigkeit". Mit den kritischen Parametern für Temperatur und Bedeckung, $T_c = 760 \pm 15$ K und $\theta_c = 1.46 \pm 0.05$ ML, wurde nach dem Ising-Modell die Energie der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Ag-Atomen zu 2.8 kJ/mol abgeschätzt.

Eine quantitative LEED- $I(V)$ -Analyse der auftretenden Oberflächenstrukturen ergab, daß eine (1×1) -Ag-Phase als eine pseudomorphe Bilage mit 2 Ag-Atomen pro Oberflächenelementarzelle vorliegt. Dagegen ist die räumliche Anordnung der Silberatome in der (1×4) - und der $c(2 \times 2)$ -Phase gegen-

wärtig noch nicht eindeutig bestimmt. Mehrere mögliche Strukturmodelle mit $\theta_{Ag} = 5/4$ ML für eine (1×4) - und $\theta_{Ag} = 1$ ML für eine $c(2 \times 2)$ -Phase werden derzeit theoretisch untersucht [Mes12].

Kapitel 8

Summary

The current thesis work reports on MEED (Medium Energy Electron Diffraction), LEED (Low Energy Electron Diffraction) and Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) experiments that were performed to deepen the knowledge of the Ag/Re(10 $\bar{1}$ 0) system, especially of a peculiar reversible phase transformation of a high temperature $c(2 \times 2)$ into a low temperature (1×4) silver phase, which has already been described previously [Vol99].

The epitactic growth of vapor-deposited Ag on the Re(10 $\bar{1}$ 0) surface was controlled *in-situ* by MEED up to a film thickness of 14 ML by monitoring of the (0,0)-beam intensity at 700 K. For surface coverages $\theta_{Ag} \leq 2$ ML the MEED intensity oscillates strongly with coverage and shows, according to a varying surface roughness, pronounced minima and maxima. A prominent feature occurring in this coverage range during cooling/heating cycles (300 \rightleftharpoons 700 K) at constant coverage is a reversible phase transformation of a high temperature $c(2 \times 2)$ -Ag structure into a low temperature (1×4) -Ag phase. Only in the coverage $\theta_{Ag} = 1.5$ ML no transformation was detected and the (1×4) phase remained stable in the entire temperature range. At $\theta_{Ag} = 2$ ML (bilayer coverage) a well-ordered (1×1) -Ag structure develops, and the MEED intensity decays with increasing coverage monotonically. Around $\theta_{Ag} \approx 4$ ML an incommensurable (1×10) structure appears indicating a relaxation of the Ag film in [0001] direction.

Thermal desorption of silver follows a complicated fractional-order kinetics. The energy of desorption for the first Ag monolayer is $\Delta E_{des} = 302$ kJ/mol. At $\theta_{Ag} \approx 2.5$ ML ΔE_{des} reaches 258 kJ/mol, which is almost identical with the sublimation enthalpy of bulk silver ($\Delta H_{sub}(Ag) = 266$ kJ/mol). MEED and LEED measurements underline the pronounced tendency of silver to aggregate and to form islands. This is further corroborated by the observation

of Ag superstructures (i. e., (1×4) and $c(2 \times 2)$), even at low coverages beginning at $\theta_{Ag} = 0.09$ ML, with the consequence that the local Ag coverage of the surface can be larger than the integral coverage (which induces some difficulties with respect to unambiguous coverage dependencies). Similar to the growth of Ag on the previously investigated Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface growth mechanism of silver on Re(10 $\bar{1}$ 0) can be understood as a combination of a pseudo-Frank-van der Merwe and a Stranski-Krastanov growth mode, which sets in at coverage > 2 ML.

The reversible $c(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 4)$ order-order phase transition is strongly influenced by spurious coadsorption of CO, whereas a change in entropy of the system rather plays an insignificant role. The driving force of the transformation is presumably a change of the area of adsorbate induced by coadsorption of carbon monoxide, whereby the $c(2 \times 2)$ phase represents the expanded and the (1×4) phase the compressed structure. The spreading pressure of CO, which equals the two-dimensional pressure of the respective silver phases could be estimated as $\pi_{c(2 \times 2)} = 9$ mJ/m² and $\pi_{(1 \times 4)} = 35$ mJ/m². In line with this interpretation, it was possible by exposure of a (1×4) phase to the (CO-containing) residual gas at room temperature to observe the whole phase transformation sequence $(1 \times 4) \rightarrow (1 \times 5) \rightarrow (1 \times n) \rightarrow (1 \times 1)$ within several hours. On the other hand, these transformations could be induced to occur within only a few seconds by just raising the CO partial pressure to $p_{CO} = 1 \times 10^{-8}$ mbar.

At $T > 530$ K an additional temperature- and coverage-dependent order-disorder transition of the $c(2 \times 2)$ phase could be investigated by means of LEED- $I(T)$ measurements. A T/θ phase diagram could be constructed that provided evidence that the system undergoes a transition between the 2D-condensed and the 2D-gas Ag phase (dissolution-condensation) for $\theta_{Ag} \leq 1$ ML and an order-disorder transition between the ordered 2D-condensed and the disordered 2D-“fluid” Ag phase of comparable densities at $\theta_{Ag} > 1$ ML. A tentative application of the Ising model with critical parameters $T_c = 760 \pm 15$ K and $\theta_c = 1.46 \pm 0.05$ ML suggests an approximate energy of the Ag-Ag repulsion of 2.8 kJ/mol.

A quantitative LEED- $I(V)$ analysis of the observed surface structures revealed that the (1×1) silver phase consists of a pseudomorphic bilayer with two Ag atoms per surface unit cell. The problem of the spatial position of silver atoms in the (1×4) and the $c(2 \times 2)$ phase, respectively, is currently not yet solved. However, currently performed dynamical LEED calculations seem to favor structure models with $\theta_{Ag} = 5/4$ ML for the (1×4) phase and with $\theta_{Ag} = 1$ ML for the $c(2 \times 2)$ phase, respectively [Mes12].

Kapitel 9

Anhang

LEED- $I(V)$ -Spektren der (1×1) -, (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Phasen

Der Anhang enthält ausgewählte LEED- $I(V)$ -Spektren der beobachteten Silberphasen, die für die in dieser Arbeit als optimal angesehenen Silberbedeckungen der Oberfläche aufgenommen wurden. Diese Bedeckungen wurden für die jeweilige Ag-Phase anhand der LEED- $I(T)$ -Messungen (s. Kap. 5.4) experimentell ermittelt; diese sind: für die (1×1) -Phase – 2 ML (Bilage), für die (1×4) -Phase – 1.5 ML und für die $c(2 \times 2)$ -Phase – 1.34 ML.

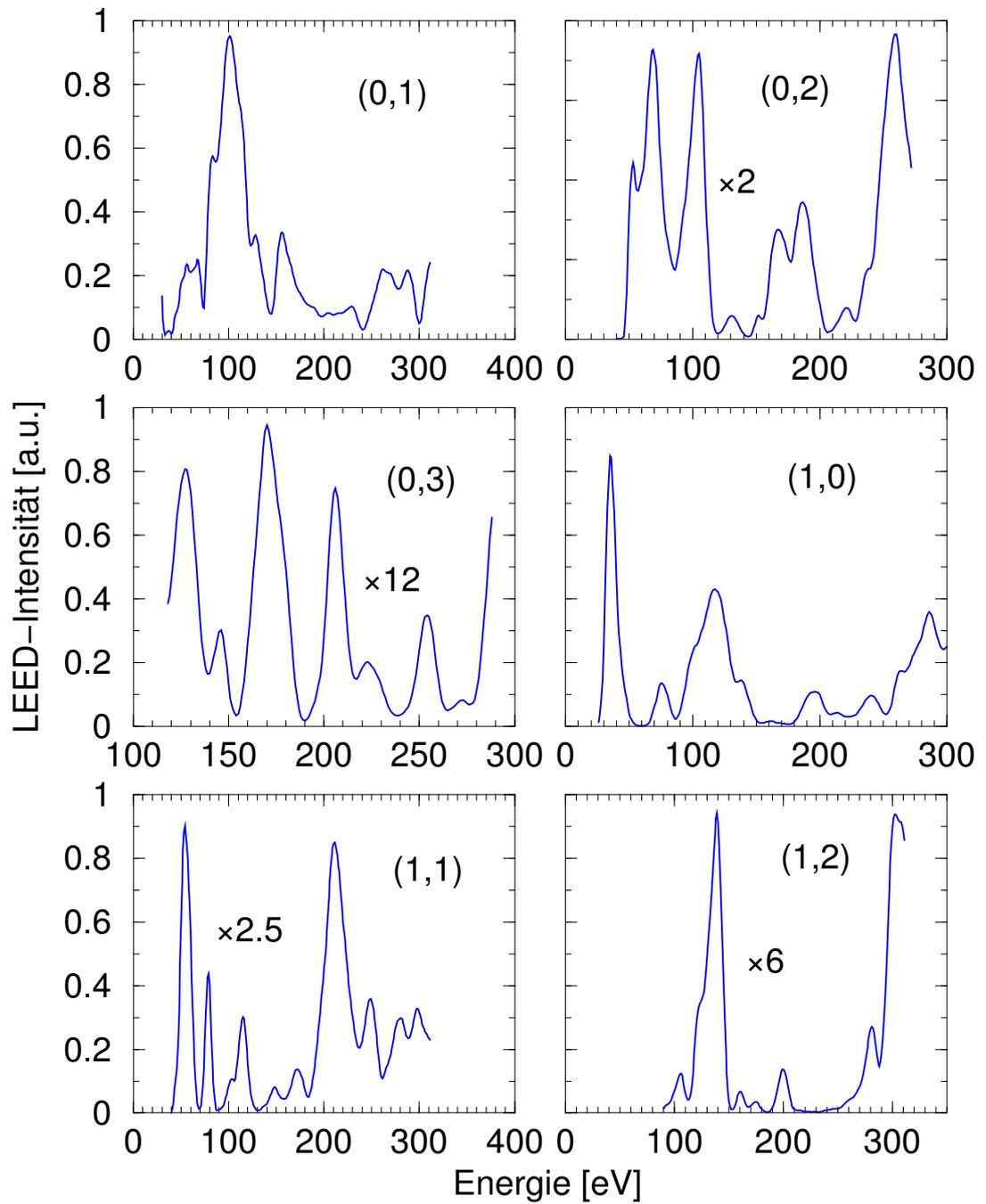


Abbildung 9.1: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -2Ag-Struktur, Teil 1; $\theta_{Ag} = 2$ ML, $T = 120$ K.

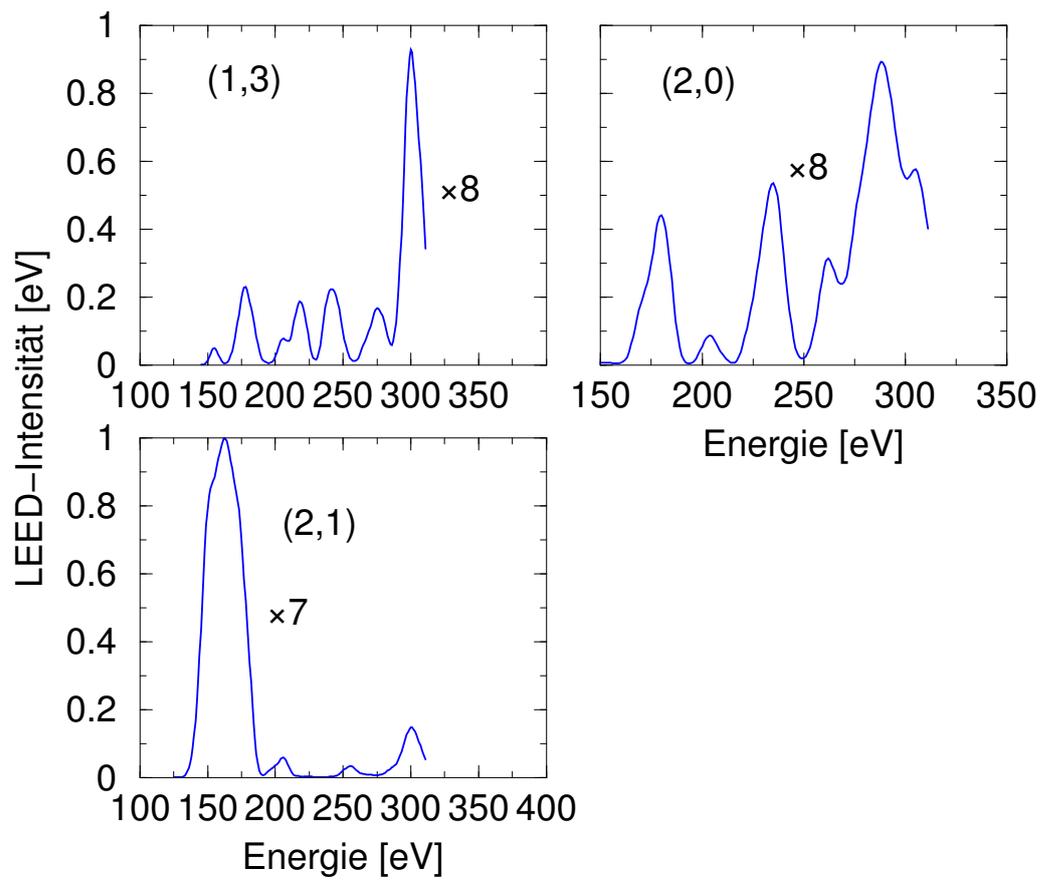


Abbildung 9.2: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -2Ag-Struktur, Teil 2; $\theta_{Ag} = 2$ ML, $T = 120$ K.

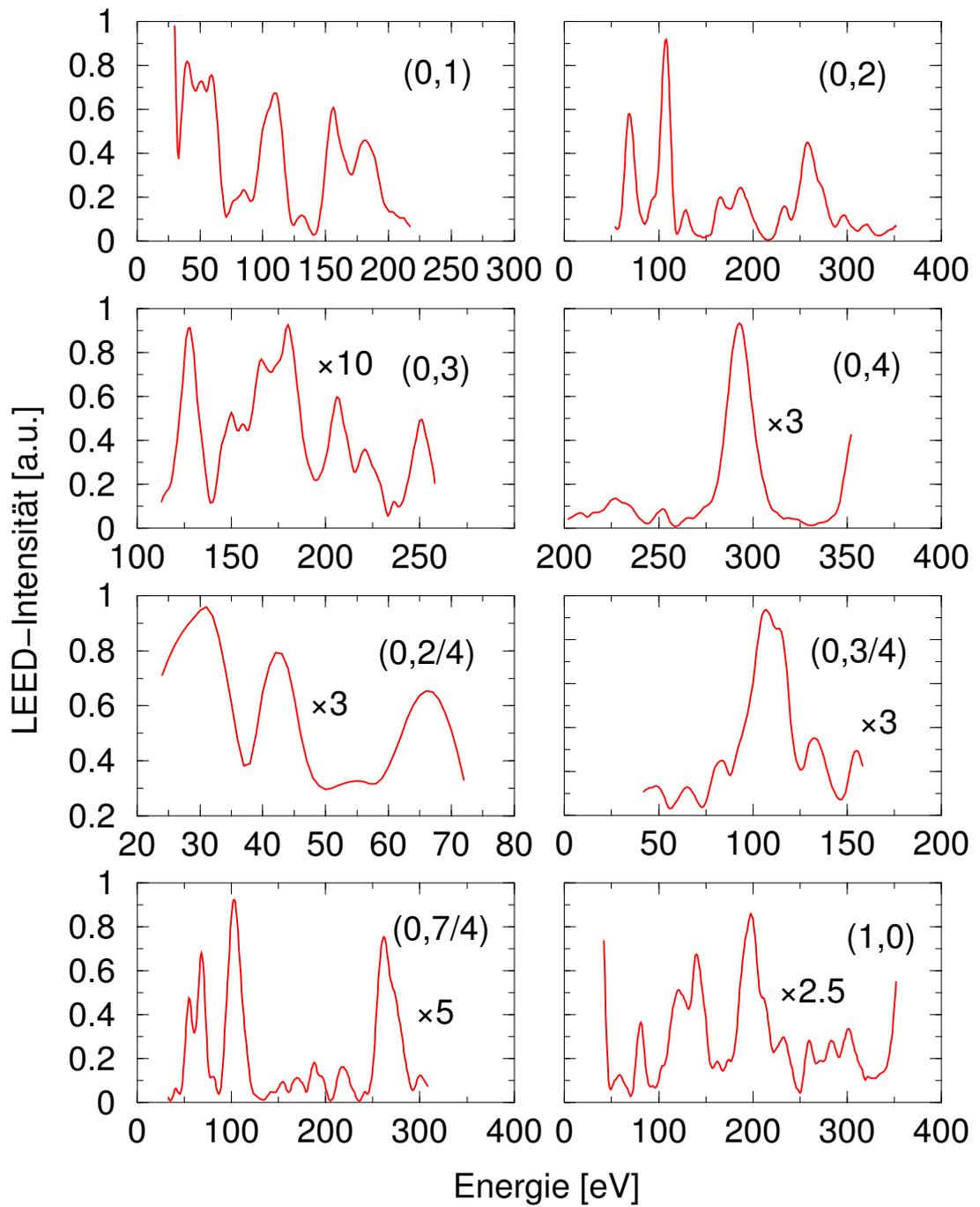


Abbildung 9.3: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Struktur, Teil 1; $\theta_{Ag} = 1.5$ ML, $T = 120$ K.

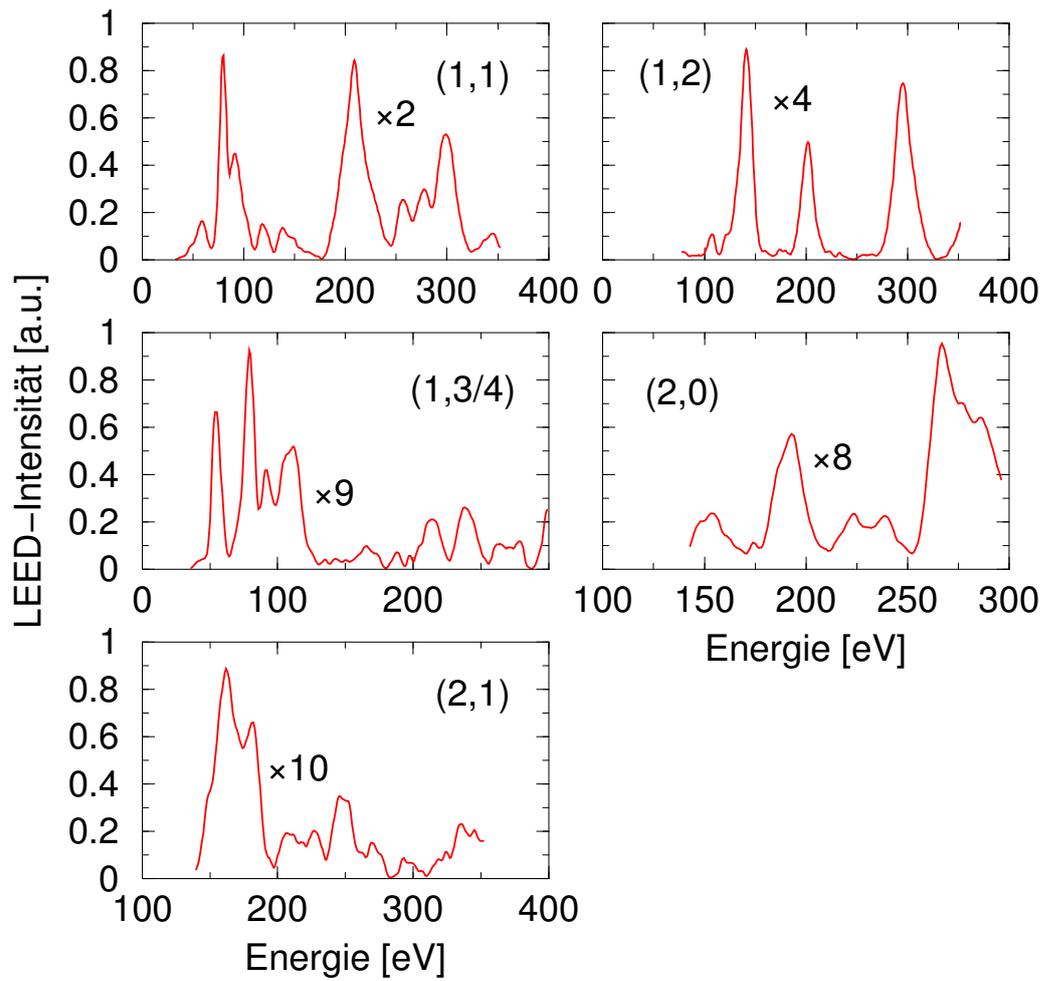


Abbildung 9.4: LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Struktur, Teil 2; $\theta_{Ag} = 1.5$ ML, $T = 120$ K.

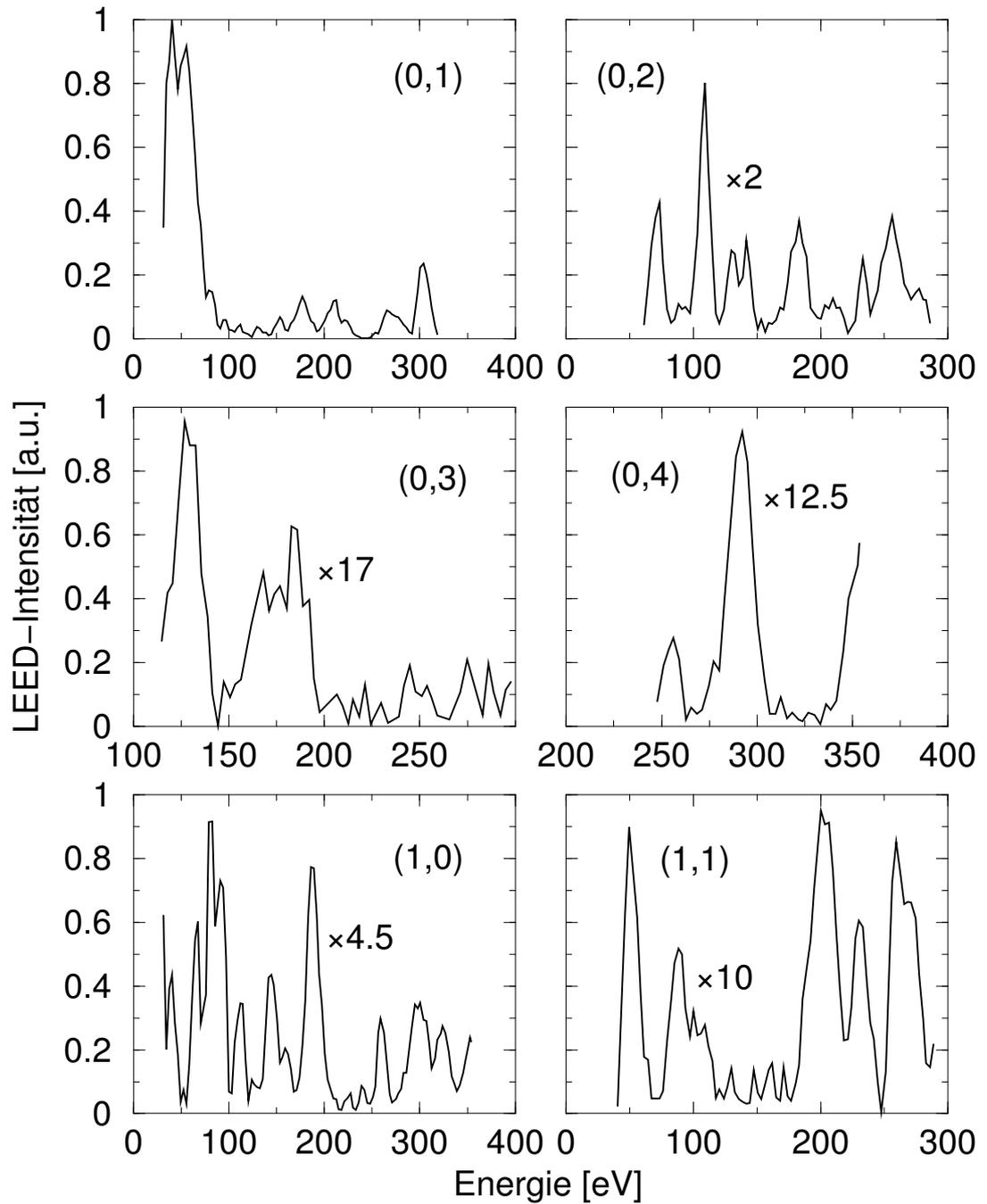


Abbildung 9.5: LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Struktur, Teil 1; $\theta_{Ag} = 1.34$ ML.

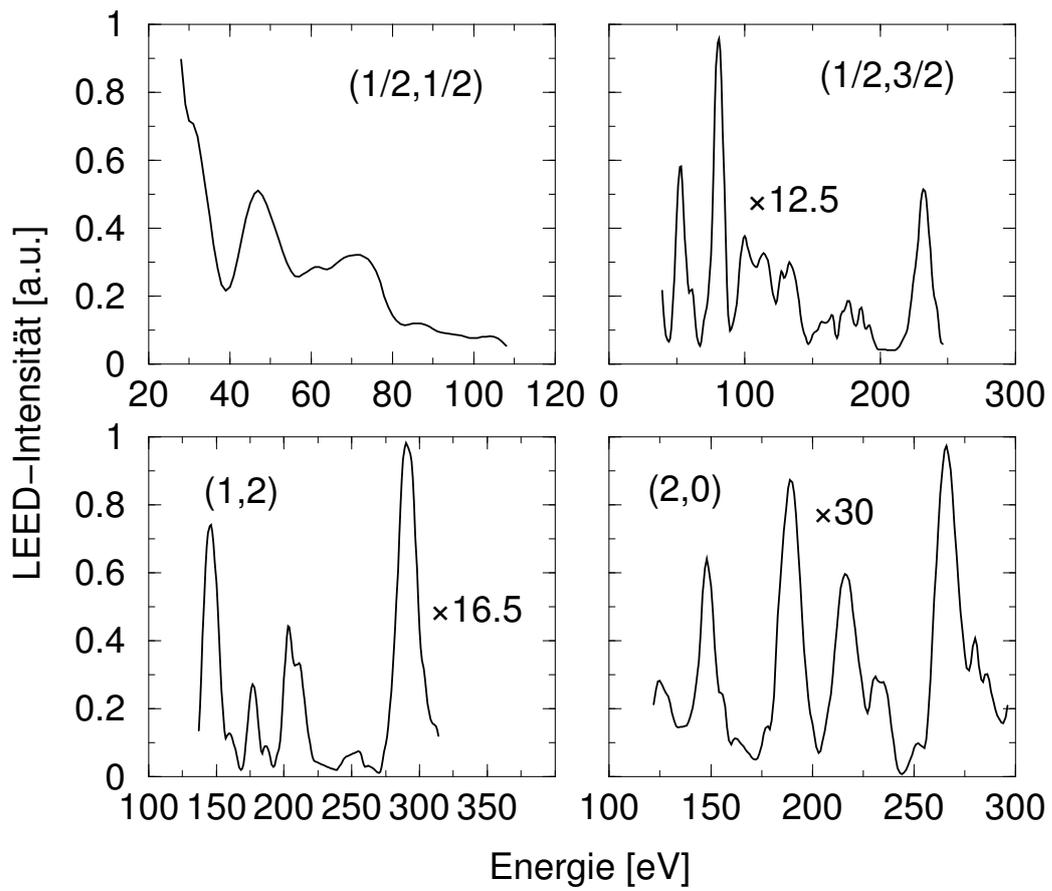


Abbildung 9.6: LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Struktur, Teil 2; $\theta_{Ag} = 1.34$ ML.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche.	13
3.1	Beugungsprozeß in LEED.	16
3.2	Die Konstruktion des Beugungsbildes im LEED-Experiment. . .	17
3.3	Berechnung der Gitterparameter der verwendeten Oberfläche. .	19
3.4	Die Konstruktion des Beugungsbildes im MEED-Experiment. . .	20
3.5	Änderung der Intensität in einem MEED-Experiment (schematisch).	21
3.6	MEED-Intensität des (0,0)-Beugungsreflexes bei drei grundlegenden Wachstumsmechanismen.	22
4.1	UHV-Apparatur.	26
4.2	Zusammensetzung des Restgasdrucks der UHV-Apparatur. . .	27
4.3	Die Probenhalterung.	28
4.4	Die Elektronenstoßheizung.	29
4.5	Der Elektronenstoßverdampfer.	31
4.6	Die experimentelle Anordnung des LEED-Instruments.	32
4.7	Indizierung der Beugungsreflexe.	32
4.8	Photometrieprogramm der IRAF-Bildbearbeitung.	34
4.9	Ausrichtung der Probe.	35
4.10	Zur Beschreibung der Beugungsbilder verwendete Symmetrieelemente.	36
4.11	Die experimentelle MEED-Anordnung.	37

4.12	Das MEED-Bild.	37
4.13	Der zeitliche Verlauf der MEED-Intensität.	38
4.14	Darstellung der Heizrampe aus TDS-Experimenten.	39
5.1	Beugungsbilder einer sauberen und mit 2ML Silber belegten Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche.	42
5.2	Ein Ortsraummodell der Ag-Bilage.	43
5.3	Der bedeckungsgradbezogene Verlauf der MEED-Intensität.	45
5.4	Die Konstruktion des TD-Eichspektrums.	46
5.5	Der lokale und nominale Bedeckungsgrad.	47
5.6	Einfallsrichtung der Elektronen bei MEED bezüglich der Ober- flächenstruktur.	48
5.7	Der temperaturabhängige Verlauf der MEED-Intensität.	49
5.8	Die Korrelation der MEED-Intensität und der Halbwertsbreite des MEED-Beugungsreflexes.	52
5.9	Der energieabhängige Verlauf der MEED-Intensität.	54
5.10	Temperaturinduzierte MEED-Intensitätsänderung bei einer konstanten Oberflächenbedeckung.	55
5.11	MEED- $I(T)$ - und LEED- $I(T)$ -Messungen bei konstanter Be- deckung der Oberfläche; Heizen der Probe.	56
5.12	MEED- $I(T)$ - und LEED- $I(T)$ -Messungen bei konstanter Be- deckung der Oberfläche; Kühlen der Probe.	57
5.13	MEED-Intensitätsänderung in Anwesenheit von Kohlenstoff- monoxid.	59
5.14	LEED-Bilder der (1 \times 4)- und $c(2 \times 2)$ -Ag-Überstrukturen.	61
5.15	LEED-Bild einer (1 \times 1)-Ag-Überstruktur.	62
5.16	Die CO-Induzierte Umwandlung einer (1 \times 4)- in eine (1 \times 1)- Ag-Überstruktur.	62
5.17	LEED-Bilder einer (1 \times 1)-Ag-Phase bei verschiedenen Be- deckungen der Oberfläche.	63
5.18	Verlauf der MEED-Intensität bei hohen Bedeckungen der Ober- fläche.	64
5.19	LEED-Bild einer (1 \times 10)-Ag-Phase.	64

5.20	Graphische Darstellung der Heiz- und Kühlrate der Probe bei $I(T)$ -Experimenten.	66
5.21	LEED- $I(T)$ -Spektren einer (1×4) -Phase; Heizen.	67
5.22	LEED- $I(T)$ -Spektren einer (1×4) -Phase; Kühlen.	68
5.23	LEED- $I(T)$ -Spektren einer (1×4) -Phase; Heizen und Kühlen.	69
5.24	Vergleich der Heiz- und Kühlkurven einer (1×4) -Ag-Phase für verschiedene End- bzw. Anfangstemperaturen.	70
5.25	LEED- $I(T)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase; Heizen.	71
5.26	Gegenüberstellung der LEED- $I(T)$ -Kurven der (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Phasen für $\theta_{Ag} \leq 1$ und > 1 ML.	72
5.27	Intensität der $c(2 \times 2)$ -Phase bei 700 K als Funktion der Oberflächenbedeckung.	74
5.28	LEED- $I(T)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase; Kühlen.	75
5.29	Beugungsbild einer (1×3) -Phase; $E = 22$ eV, 365 K, $\theta_{Ag} = 1$ ML.	76
5.30	Hystereseeffekte bei Heiz/Kühl-Zyklen der Probe ($c(2 \times 2)$ -Phase).	77
5.31	Kinetik der $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung, Teil 1.	78
5.32	Kinetik der $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung, Teil 2.	79
5.33	Einfluß der Restgasadsorption auf die Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -Phase.	80
5.34	Verlauf der Phasenumwandlung bei unterschiedlicher Restgasexpositionszeit und konstanter Ag-Bedeckung der Probe.	82
5.35	Änderung der LEED-Intensitäten einer (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Phase bei einer $I(T)$ -Messung mit teilweise isothermen Bedingungen; Kühlen.	84
5.36	Reversibilität einer $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der CO-Desorptionskinetik bei ca. 550 K.	86
5.37	Isotherme Kompression einer $c(2 \times 2)$ -Hochtemperaturphase durch Adsorption vom CO; $T = 620$ K; LEED: 22 eV.	87
5.38	Reversibilität einer $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der CO-Desorptionskinetik bei ca. 700 K.	88
5.39	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -Ag-Phase bei verschiedenen Oberflächenbedeckungen, Teil 1.	90

5.40	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -Ag-Phase bei verschiedenen Oberflächenbedeckungen, Teil 2.	91
5.41	Berechnung des Debye-Waller-Faktors des Silberfilms für $\theta_{Ag} = 2$ ML.	93
5.42	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 1.	95
5.43	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 2.	96
5.44	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 3.	97
5.45	Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 1.	98
5.46	Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 2.	98
5.47	Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 3.	99
5.48	Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Phase, Teil 4.	99
5.49	LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 1.	100
5.50	LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 2.	101
5.51	LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 3.	102
5.52	Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 1.	103
5.53	Linearkombination der LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase, Teil 2.	104
5.54	Ag-TDS bis $\theta_{Ag} = 10$ ML.	105
5.55	Ag-TDS bis $\theta_{Ag} = 2$ ML.	106
5.56	order-plots für das Ag/Re($10\bar{1}0$)-System.	108
5.57	Umlagerung der Ag-Stoffmenge vom β - in den α -Zustand bei Bedeckungen $2 < \theta_{Ag} < 4$ ML.	109
5.58	Unterschiedlicher Verlauf der Thermodesorption.	110
5.59	Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion der Bedeckung nach dem <i>King</i> -Verfahren.	112
5.60	CO -TDS bei steigender Silberbedeckung der Oberfläche.	113
5.61	Thermodesorption von CO aus dem Restgas bei konstanter Ag-Bedeckung und nach unterschiedlicher Expositionszeit.	115

6.1	Wachstumsmodi des Silbers auf einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche. . .	117
6.2	Isotherme Wachstumskurven für die erste und zweite Ag-Bilage.	123
6.3	Trennung des TD-Spektrums in zwei Zustände am Beispiel einer TD-Kurve für $\theta_{\text{Ag}} = 3$ ML.	124
6.4	Besetzung der Ag-Lagen nach Integration der separierten TD-Spektren.	125
6.5	Funktion $\mu(T)$ und deren Ableitung nach der Temperatur. . .	129
6.6	Theoretisches Phasendiagramm einer “antiferromagnetischen” Adsorbatschicht nach Ref. [BL76].	135
6.7	Phasendiagramm einer $c(2 \times 2)$ -Phase für $T > 530$ K.	137
6.8	Temperatur- und Bedeckungsgradabhängigkeit der Halbwertsbreite des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Beugungsreflexes der $c(2 \times 2)$ -Phase.	139
6.9	Schematische Darstellung einer isothermen Kompression einer $c(2 \times 2)$ - zu einer (1×4) -Ag-Phase durch Einstellung eines CO-Adsorptionsgleichgewichts.	144
6.10	Verlauf der $(1 \times 4) \leftrightarrow c(2 \times 2)$ -Phasenumwandlung bei konstanter Temperatur und Variation des CO -Drucks.	146
6.11	$I(T)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Phase beim Heizen der Probe mit $\theta_{\text{Ag}} = 1$ ML.	148
6.12	Schematische Darstellung der Adsorbathfläche als Funktion des Spreitungsdrucks von CO ($\pi_{\text{CO}} = \pi_{\text{Phase}}$).	152
6.13	Adsorptionsplätze an einer $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche.	154
6.14	Realraummodelle einer (1×1) -Ag-Phase.	155
6.15	Theoretische Analyse der LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -Ag-Phase [Mes12].	156
6.16	Realraummodelle einer (1×4) -Ag-Phase.	157
6.17	Realraummodelle einer $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase; Teil 1.	158
6.18	Realraummodelle einer $c(2 \times 2)$ -Ag-Phase; Teil 2.	159
9.1	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -2Ag-Struktur, Teil 1; $\theta_{\text{Ag}} = 2$ ML, $T = 120$ K.	170
9.2	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×1) -2Ag-Struktur, Teil 2; $\theta_{\text{Ag}} = 2$ ML, $T = 120$ K.	171

9.3	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Struktur, Teil 1; $\theta_{Ag} =$ 1.5 ML, $T = 120$ K.	172
9.4	LEED- $I(V)$ -Spektren einer (1×4) -Struktur, Teil 2; $\theta_{Ag} =$ 1.5 ML, $T = 120$ K.	173
9.5	LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Struktur, Teil 1; $\theta_{Ag} =$ 1.34 ML.	174
9.6	LEED- $I(V)$ -Spektren einer $c(2 \times 2)$ -Struktur, Teil 2; $\theta_{Ag} =$ 1.34 ML.	175

Literaturverzeichnis

- [AM76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, Inc., 1976.
- [Bau58] E. Bauer. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen 1 und 2. *Z. Kristallogr.*, 110:372,395, 1958.
- [Bau82] E. Bauer. Epitaxy of metals on metals. *Appl. Surf. Sci.*, 11/12:479–494, 1982.
- [BCE80] R. J. Behm, K. Christmann, and G. Ertl. Adsorption of hydrogen on Pd(100). *Surf. Sci.*, 99:320–340, 1980.
- [Ben83] J. Benard. *Adsorption on Metal Surfaces*. Elsevier, 1983.
- [BH01] V. Blum and K. Heinz. Fast LEED intensity calculations for surface crystallography using Tensor LEED. *Comput. Phys. Commun.*, 134:392–425, 2001.
- [Bin99] H. H. Binder. *Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*. S. Hirzel Verlag, 1999.
- [BL76] K. Binder and D. P. Landau. Multicritical Phenomena at Surfaces. *Surf. Sci.*, 61:577–602, 1976.
- [BMD⁺89] J. E. Black, D. L. Mills, W. Daum, C. Stuhlmann, and H. Ibach. The lattice vibrations of nearly incommensurate overlayers Ag on Ni(100) and Cu(100). *Surf. Sci.*, 217:529–562, 1989.
- [BTKG⁺07] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F. C. Jentoft, J. Kröhnert, J. Hohmeyer, C. Volckmar, B. Steinhauer, R. Schlögl, and P. Claus. Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(27):3559–3569, 2007.

- [BTNE83] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and G. Ertl. The interaction of CO and Pt(100). I. Mechanism of adsorption and Pt phase transition. *J. Chem. Phys.*, 78(12):7437–7447, 1983.
- [Cam85] C. T. Campbell. Metal radii in surface science. *Surf. Sci. Lett.*, 167:L181–L186, 1985.
- [CBE⁺79] K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. Van Hove, and W. H. Weinberg. Chemisorption geometry of hydrogen on Ni(111): Order and disorder. *J. Chem. Phys.*, 70:4168–4184, 1979.
- [CEIR83] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, and J. Rüstig. Non-equilibrium surface phase transitions during the catalytic oxidation of CO on Pt(100). *Surf. Sci.*, 134:L517–L523, 1983.
- [Che92] S. P. Chen. Anomalous relaxations of (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) surfaces in hcp metals. *Surf. Sci. Lett.*, 264:L162–L168, 1992.
- [Chr91] K. Christmann. *Introduction To Surface Physical Chemistry*. Steinkopff Verlag, 1991.
- [DEP75] G. Doyen, G. Ertl, and M. Plancher. Order-disorder phenomena in adsorbed layers described by a lattice gas model. *J. Chem. Phys.*, 62(8):2957–2966, 1975.
- [DHH⁺98] R. Döll, L. Hammer, K. Heinz, K. Bedürftig, U. Muschiol, K. Christmann, A. P. Seitsonen, H. Bludau, and H. Over. Anomalous hydrogen adsorption sites found for the $c(2 \times 2)$ -3H phases formed on the Re(10 $\bar{1}$ 0) and Ru(10 $\bar{1}$ 0) surfaces. *J. Chem. Phys.*, 108(20):8671–8679, 1998.
- [DITH07] M. Date, H. Imai, S. Tsubota, and M. Haruta. In situ measurements under flow condition of the CO oxidation over supported gold nanoparticles. *Catalysis Today*, 122:222–225, 2007.
- [dJN90] A. M. de Jong and J. W. Niemantsverdriet. Comparative test of procedures for thermal desorption analysis. *Vacuum*, 41:232–233, 1990.
- [DSI88] D. Daum, C. Stuhlmann, and H. Ibach. Displacive Phase Transition and Surface-Phonon Anomalies in fcc Fe Films on Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, 60(26):2741–2744, 1988.
- [DZ80] H. L. Davis and D. M. Zehner. Structure of the clean Re(10 $\bar{1}$ 0) surface. *J. Vac. Sci. Technol.*, 17:190–193, 1980.

- [EB80] P. J. Estrup and R. A. Barker. Substrate Rearrangement and 2D Ordering: Hydrogen Adsorption on Tungsten(001) and Molybdenum(001). In Sunil K. Sinha, editor, *Ordering in Two Dimensions*, pages 39–45. Elsevier North Holland, 1980.
- [EK85] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- [EMG98] A. Elbe, G. Meister, and A. Goldmann. Oxygen-induced bilayer formation from silver monolayer on W(110). *Surf. Sci.*, 397:346–353, 1998.
- [EP75] G. Ertl and M. Plancher. A statistical model for oxygen adsorption on W(211). *Surf. Sci.*, 48:364–372, 1975.
- [Ert85] G. Ertl. Catalysis and surface phase transformation. *Surf. Sci.*, 152/153:328–337, 1985.
- [Ert09] G. Ertl. *Reactions at solid surfaces*. Wiley, 2009.
- [FMS⁺11] H. J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, and M. Wolf. Die CO-Oxidation als Modellreaktion für heterogene Prozesse. *Angew. Chem.*, 123:10242–10275, 2011.
- [GH82] K.D. Gronwald and M. Henzler. Epitaxy of Si(111) as studied with a new high resolving LEED System. *Surf. Sci.*, 117:180–187, 1982.
- [GN11] E. I. Gedgagov and N. E. Nekhoroshev. Use of ion-exchange resins for production of high-purity ammonium perrhenate when processing rhenium-containing ore and secondary raw materials. In *7-th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization - Moscow*. FSUE GINTSVETMET Institute, 2011.
- [GSK97] J. Gu, W. S. Sim, and D. A. King. Vibrational-entropy-driven order-order phase transition at monolayer coverage: CO on Co(10 $\bar{1}$ 0). *J. Chem. Phys.*, 107(14):5613–5616, 1997.
- [Har87] C. Harendt. *Die Wechselwirkung kleiner Moleküle mit bimetallichen Gold/Ruthenium-Oberflächen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1987.
- [Har97] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36:153–166, 1997.

- [Hen78] M. Henzler. Quantitative evaluation of random distributed steps at interfaces and surfaces. *Surf. Sci.*, 73:240–251, 1978.
- [Hen82] M. Henzler. LEED studies of surface imperfections. *Appl. Surf. Sci.*, 11/12:450–469, 1982.
- [HG91] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Stuttgart, 1991.
- [HNPE+93] L. Hammer, W. Nichtl-Pecher, N. Elbel, W. Stammer, K. Heinz, and K. Müller. Phase diagram for hydrogen adsorption on Rh(311). *Surf. Sci.*, 287/288:84–88, 1993.
- [HT79] M. A. Van Hove and S. Y. Tong. *Surface Crystallography by LEED*. Springer-Verlag, 1979.
- [HW07] A. F. Hollemann and N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Walter de Gruyter, 2007.
- [HYT+89] H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka, J. Siera, and B.E. Nieuwenhuys. Dynamical behaviour of Pt-Rh(100) alloy surface during dissociative adsorption of NO and reaction of NO with H₂. *Surf. Sci. Lett.*, 222:L804–L808, 1989.
- [IM82] H. Ibach and D. L. Mills. *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, New York, 1982.
- [JBKB87] C. S. Jayanthi, H. Bilz, W. Kress, and G. Benedek. Nature of Surface-Phonon Anomalies in Noble Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 59(7):795–798, 1987.
- [JGDN83] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, and P. R. Norton. Absolut coverages and hysteresis phenomena associated with the CO-induced Pt(100) hex \rightleftharpoons (1 \times 1) phase transition. *J. Chem. Phys.*, 79(7):3529–3533, 1983.
- [JGW94] J. Jandeleit, Y. Gauthier, and M. Wuttig. Structure and growth of Cr on Cu(100). *Surf. Sci.*, 319:287–297, 1994.
- [KB84] L. Kolaczkiwicz and E. Bauer. The adsorption of Ag and Au on W(211) Surfaces. *Surf. Sci.*, 144:477–494, 1984.
- [KH97] M. Kottcke and K. Heinz. A new approach to automated structure optimization in LEED intensity analysis. *Surf. Sci.*, 376:352–356, 1997.

- [Kin75] D. A. King. Thermal desorption from metal surfaces: A review. *Surf. Sci.*, 47:384–402, 1975.
- [LC93] P. Lenz and K. Christmann. The interaction of CO and H₂ with bimetallic Ag/Ru(10 $\bar{1}$ 0) surfaces. *J. Catal.*, 139:611–630, 1993.
- [LIN91] G. Lehmpfuhl, A. Ichimiya, and H. Nakahara. Interpretation of RHEED oscillations during MBE growth. *Surf. Sci. Lett.*, 245:L159–L162, 1991.
- [LSC95] P. Lenz-Solomun and K. Christmann. The growth of silver on a ruthenium(10 $\bar{1}$ 0) surface. *Surf. Sci.*, 345:41–52, 1995.
- [LSC01] J. H. Larsen, D. E. Starr, and C. T. Campbell. Enthalpies of adsorption of metal atoms on single-crystalline surfaces by microcalorimetry. *J. Chem. Thermodynamics*, 33:333–345, 2001.
- [LTB70] L.-G. Liu, T. Takahashi, and W. A. Bassett. Effect of pressure and temperature on the lattice parameters of rhenium. *J. Phys. Chem. Solids*, 31:1345–1351, 1970.
- [Lue95] H. Lueth. *Surfaces and interfaces of solid materials*. Springer-Verlag, 3rd edition, 1995.
- [LY52] T. D. Lee and C. N. Yang. Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. II. Lattice Gas and Ising Model. *Phys. Rev.*, 87(3):410–419, 1952.
- [Mar83] I. Markov. Growth of thin epitaxial films. *Electrochim. Acta*, 28(7):959–966, 1983.
- [Mes12] L. Messahel. Dissertation; in Vorbereitung. Freie Universität Berlin, 2012.
- [Mue96] U. Mueller. *Anorganische Strukturchemie*. B. G. Teubner, 3 edition, 1996.
- [NC03] J. W. Niemantsverdriet and I. Chorkendorff. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [Nol96] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik*. 6. Statistische Physik. Zimmermann-Neufang, 1996.
- [NS94] M. K. Naparty and J. Skonieczny. Investigations of thin Ag and Cu layers epitaxially grown on Cu(111) and Ag(111) by means of TCS, AES and $\Delta\Phi$. *Vacuum*, 45:361–366, 1994.

- [Pau11] C. Pauls. *Zweidimensionale Kompression von ultradünnen Goldfilmen durch Koadsorption von Kohlenmonoxid auf der Rhenium(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2011.
- [PC09] C. Pauls and K. Christmann. Growth and structure of gold films on a Re(10 $\bar{1}0$) surface. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:1, 2009.
- [Per88] B. N. J. Persson. On the role of the vibrational entropy in phase transitions at surfaces. *Solid State Commun.*, 70(2):215–218, 1988.
- [PK88] S. H. Payne and H. J. Kreuzer. Desorption from a two-phase adsorbate: Zero or fractional order. *Surf. Sci. Letters*, 200:L433–L440, 1988.
- [PPC04] C. Pauls, D. Przyrembel, and K. Christmann. Dissociation of Carbon Monoxide on the Rhenium(10 $\bar{1}0$) Surface. *J. Phys. Chem. B*, 108:14749, 2004.
- [PPEM78] H. Pfnür, P. Feulner, H. A. Engelhardt, and D. Menzel. An example of fast desorption: Anomalously high pre-exponentials for CO desorption from Ru (001). *Chem. Phys. Letters*, 59:481–486, 1978.
- [Prz11] D. Przyrembel. Wechselwirkung von Kupfer mit einer Rhenium(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2011.
- [RBA81] G. E. Rhead, M.-G. Barthes, and C. Argiles. Determination of growth modes of ultrathin films from Auger Electron Spectroscopy: An assessment and commentary. *Thin Solid Films*, 82:201–211, 1981.
- [Red62] P.A. Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12:203–211, 1962.
- [RSM+99] J. T. Ranney, D. E. Starr, J. E. Musgrove, D. J. Bald, and C. T. Campbell. A microcalorimetric study of the heat of adsorption of copper on well-defined oxide thin film surfaces: MgO(100), p(2 \times 1) oxide on Mo(100) and disordered W oxide. *Faraday Discuss.*, 114:195–208, 1999.

- [SB88] A. Pavlovska H. Steffen and E. Bauer. A comparison of thermal desorption techniques at high temperatures: Au on Mo(110). *Surf. Sci.*, 195:207–225, 1988.
- [Sch98] D. Schlatterbeck. *Energetik, Kinetik und Struktur beim Wachstum dünner Silber- und Kobaltfilme auf der Rhenium(0001)-Oberfläche*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1998.
- [SCS⁺94] C. S. Shern, D. U. Chang, K. D. Shyu, J. S. Tsay, and Tsu yi Fu. Initial growth of silver thin film on a Pt(110)-(1×2) surface. *Surf. Sci.*, 318:262–266, 1994.
- [SLDH00] E. A. Soares, G. S. Leatherman, R. D. Diehl, and M. A. Van Hove. Low-energy electron diffraction study of the thermal expansion of Ag(111). *Surf. Sci.*, 468:129–136, 2000.
- [SM82] S. Stoyanov and I. Markov. On the 2D-3D transition in epitaxial thin film growth. *Surf. Sci.*, 116:313–317, 1982.
- [SM92] H. Schlichting and D. Menzel. High resolution, wide range, thermal desorption spectrometry of rare gas layers: sticking, desorption kinetics, layer growth, phase transitions, and exchange processes. *Surf. Sci.*, 272:27–33, 1992.
- [SMPC09] V. Scherf, L. Messahel, C. Pauls, and K. Christmann. DPG Dresden, 2009. 0 42.78, Poster 2.
- [SPC98] D. Schlatterbeck, M. Parschau, and K. Christmann. Silver films grown on a Rhenium(0001) surface: a combined TDS, XPS, and $\Delta\Phi$ study. *Surf. Sci.*, 418:240–255, 1998.
- [SW77] D. R. Sandstrom and S. P. Withrow. Calibration of tungsten-rhenium alloy thermocouples below room temperature. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14:748–749, 1977.
- [Tac25] I. Tacke. Zur Auffindung der Ekamangane. *Angew. Chem.*, 38(51):1157–1160, 1925.
- [Tan10] K. Tanaka. Unsolved problems in catalysis. *Catalysis Today*, 154:105–112, 2010.
- [Vol99] A. Vollmer. *Wachstum und Struktur von dünnen Silber- und Goldfilmen auf einer Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1999.

- [Vol09] C. Volckmar. *Hydrierung von Acrolein an Ag-Katalysatoren: Einfluss des Trägermaterials und der Katalysatorvorbehandlung auf die Aktivität und Selektivität*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [VRSK98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollar. The surface energy of metals. *Surf. Sci.*, 411:186–202, 1998.
- [Wag02] R. Wagner. *Edelmetallfilme auf Rhenium-Oberflächen. Morphologische, thermodynamische, kinetische und elektronische Betrachtungen des Wachstums dünner metallischer Filme auf atomar definierten Rhenium-Oberflächen: Cu/Re(0001), Ag/Re(0001), Au/Re(0001), Pd/Re(0001), Cu/Re(0001)-st, Ag/Re(0001)-st, Ag+Cu/Re(0001), Ag+Au/Re(0001)*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2002.
- [Wed97] Gerd Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 4 edition, 1997.
- [WIW80] T. S. Wittrig, D. E. Ibbotson, and W. H. Weinberg. Order plots in thermal desorption mass spectrometry. *Appl. Surf. Sci.*, 4:234–237, 1980.
- [WLL78] G. C. Wang, T. M. Lu, and M. G. Lagally. Phase transitions in the chemisorbed layer W(110) $p(2 \times 1)$ -O as a function of coverage. I. Experimental. *J. Chem. Phys.*, 69(1):479–489, 1978.
- [Woo64] E. A. Wood. Vocabulary of Surface Crystallography. *J. Appl. Phys.*, 35:1306–1312, 1964.