## 4. Cu und Ag auf der gestuften Oberfläche Re(0001)-st

Die ersten TD-Experimente an den Systemen Silber und Kupfer auf Rhenium wurden zunächst mit der Vermutung durchgeführt, daß das verwendete Re(0001)-Substrat eine atomar glatte Oberfläche habe. Anhand der Ag- bzw. Cu-TD-Spektrenform stellte sich jedoch schnell heraus, daß dies nicht der Fall sein konnte, sondern daß die verwendete Re-Oberfläche eine hohe Defektkonzentration aufweisen mußte. Diese Vermutung konnte später durch STM-Untersuchungen bewiesen werden, vgl. Abb. B 4. Die **fehlorientierte Re(0001)-Oberfläche** wird daher vereinfachend mit **Re(0001)-st** bezeichnet.

Trotzdem wurde die Wechselwirkung dieser Oberfläche mit Silber und Kupfer (hauptsächlich mit TDS) untersucht, weil ein Interesse daran bestand, die Auswirkungen der Defektkonzentration auf Struktur, Wachstum, Energetik und Kinetik von deponierten Metallfilmen zu studieren. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Systeme Ag/Re(0001)-st und Cu/Re(0001)-st vergleichend präsentiert werden.

## 4.1. TDS-Spektrenformanalyse

Den Anfang der Untersuchungen bildete, analog zu den TD-Untersuchungen auf der glatten Rheniumoberfläche, die Aufnahme eines Übersichtsspektrums. Es wurde der Bereich bis zu 6,6 ML Ag mit einer Heizrate von 7,5 K/s untersucht. In **Abb. C 33 a** ist die erhaltene Spektrenserie dargestellt.





Es lassen sich drei Desorptionszustände unterscheiden, die mit  $\alpha$ ,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bezeichnet sind. (Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen beim System Ag/Re(0001), wo ein  $\alpha$ - und drei  $\beta$ -Zustände beobachtet wurden, vgl. Kap. 2.1.1.)

Im Tieftemperaturbereich (ab etwa 830 K) bildet sich zunächst der  $\alpha$ -Zustand heraus. Alle zu diesem Zustand gehörigen Spektren haben auf der Tieftemperaturflanke zunächst den gleichen exponentiellen Anstieg. Die Maxima der Spektren liegen zwar nicht auf dieser gemeinsamen Anstiegsflanke, was aber von überlagerten Einflüssen des benachbarten  $\beta_1$ -Zustand herrühren kann. Nach dem Durchlaufen ihres Maximums fallen die  $\alpha$ -Spektren steil ab und gehen über den  $\beta_1$ - in den  $\beta_2$ -Zustand über.

In Abb. C 33 b sind die zu den TD-Spektren gehörigen *layer plots* dargestellt, die nach der Beschreibung aus Kap. A 4.3 berechnet wurden. Der Verlauf der  $\alpha$ -TD-Pfade ist zunächst (bei größten Anfangsbedeckungsgraden) linear. Der Bereich dieses konstanten Anstiegs kann dem Verlauf in der gemeinsamen Anstiegsflanke zugeordnet werden.

Beides, der gemeinsame exponentielle Verlauf der TD-Spektren und der lineare Verlauf der *layer plots*, weist wieder auf eine Desorption nach nullter Ordnung hin. Eine solche Desorptionsordnung ergibt sich nur bei einer konstanten Konzentration der desorbierenden Spezies. Zusammen mit dem nicht sättigenden Verhalten des  $\alpha$ -Zustandes sind dies Hinweise für die Sublimation eines reinen Stoffes.

Aus den Arrheniusparametern der gemeinsamen exponentiellen Anstiegsflanke sollte sich die Desorptionsenergie in Höhe der Sublimationsenthalpie des Stoffes ergeben. Führt man eine solche Berechnung aus, so erhält man einen Wert von 254 kJ/mol. Er ist ca. 20 bis 30 kJ/mol geringer als die Sublimationsenthalpie des Silbers (284,9 kJ/mol [www\_01], 275,1 kJ/mol [LPS00/1]). Ursache dafür könnte ein Film mit einer Oberfläche sein, die überwiegend niedrig koordinierte Adsorptionsplätze aufweist. Von VOLLMER wurde für den Multilagenzustand des gestuften Systems Ag/Re( $10\overline{10}$ ) nach BAUER (integrale Methode) ein Wert von 270 kJ/mol und nach HABENSCHADEN und KÜPPERS (differentielle Methode) ein Wert von 300 kJ/mol bestimmt [Vol99/d].

Das Maximum des  $\alpha$ -Zustandes, das nur als Schulter des  $\beta_1$ -Zustandes zu erkennen ist, liegt für den Anfangsbedeckungsgrad von 3 ML bei 2,4 ML und 940 K. Grundsätzlich ist nicht eindeutig feststellbar, ob zwischen  $\alpha$ - und dem  $\beta_1$ -Zustand unterschieden werden darf, oder ob es sich um einen gemeinsamen Zustand handelt. Es gibt aber zwei Argumente für die Separation: Zum einen ist dies das Fehlen der gemeinsamen Anstiegsflanke des  $\beta_1$ -Zustandes und zum anderen die deutliche Schulter für Spektren mit  $\Theta_0 \approx 3$  ML bei 2,4 ML. VOLLMER, die beim System Ag/Re(1010) nur einen  $\beta$ -Zustand detektieren konnte, gibt als Maximumslage des  $\alpha$ -Zustandes 1,5 ML und 960 bis 970 K für  $\Theta_0 = 2$  ML an [Vol99/d].

Zwar wurde das System Cu/Re(0001)-st nicht bis in den Multilagenbereich untersucht, doch zeigte sich bereits ab  $\Theta_0 \approx 2,1$  ML eine Schulter in den TD-Spektren, die ein Indiz dafür ist, daß sich auch hier ein Multilagenzustand entwickelt. Das Wachstum eines Multilagenzustandes (in Form von 3D-Kristalliten) auf zwei geschlossenen Lagen wurde auch für das System Cu/W(100) von WORMEESTER et al. mittels RHEED und UPS beobachtet [WKH97/1]. Auch beim System Au/Ru(1010) [Har87/d] kommt es zur Ausbildung eines Multilagenzustandes, der ebenfalls nur als Schulter des zweiten (LT-) Lagenzustandes auftritt.

SCHICK et al. finden die gleiche TD-Spektrenform beim System Ag/Ru(10117), ordnen aber, gestützt auf vergleichende Messungen am System Ag/Ru(0001), der Vervollständigung der beiden HT-Zustände den Abschluß der Monolage zu [SCP94/1]. PAYNE et al. erhalten schließlich die gleiche Spektrenform im Bedeckungsgradgebiet bis 1 ML bei der Simulation von TD-Serien

für Systeme mit attraktiven Wechselwirkungen auf einer Oberfläche mit einer Terrassenbreite von fünf Atomen [PaK98/1]. Offenbar sind die Monolagendefinitionen für verschiedene Systeme bei offenen Oberflächen nicht immer vergleichbar.



Sowohl für Cu als auch Ag wurde der Bereich der  $\beta$ -Zustände näher inspiziert. Zu diesem Zweck wurde das System Ag/Re(0001)-st mit unterschiedlichen Heizraten von 1,9; 4,1; 7,2 und 26,9 K/s untersucht. Da keine qualitativen Unterschiede nachgewiesen werden konnten (und sich die Spektrenserien lediglich in der Temperaturlage unterschieden), wurde das System Cu/Re(0001)-st nur mit  $\beta$  = 7,5 K/s untersucht. Die TD-Spektren und dazugehörigen *layer plots* für bis zu  $\Theta_0$  =2 ML in Schritten von etwa 0,03 ML sind in Abb. C 34 dargestellt.

In der Abbildung ist zu erkennen, daß sich die Spektrenformen beider Systeme (Cu und Ag auf Re(0001)-st) nicht merklich unterscheiden. Die beiden  $\beta$ -Zustände liegen jeweils relativ nahe beieinander, nämlich 70 K beim Silber und 80 K beim Kupfer. Daraus resultiert eine starke Überlappung zwischen  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , die bei Cu darin gipfelt, daß fast gar kein Minimum zwischen den Zuständen ausgebildet wird.

Die genauen Werte der Temperaturmaxima können aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

		β1		β <sub>2</sub>	
Adsorbat / $\beta$ [K/s]		$T_{max}$ [K]	$\Theta_{max}$ [ML]	$T_{max}$ [K]	$\Theta_{max}$ [ML]
Ag	1,9	940	1,3	1005	0,4
	4,1	950	1,25	1020	0,4
	7,2	970	1,25	1040	0,4
	26,9	995	1,25	1060	0,4
Cu	7,5	1050	1,25	1130	0,4

Beide Zustände weisen konstante Temperaturmaxima auf, was für eine Desorption nach erster Ordnung spricht. Die *layer plots* sind relativ symmetrisch und zeigen keine linearen Bereiche, was zumindest nicht gegen eine Desorptionsordnung von Eins spricht. Bei n = 1 ist die Desorptionsrate linear von der Konzentration der desorbierenden Teilchen abhängig, wie man es für eine Desorption aus einer monoatomaren Schicht zunächst auch erwartet.

Auch für andere Systeme auf gestuften oder offenen Oberflächen werden ähnliche Spektrenformen beobachtet: Ag/Re( $10\overline{1}0$ ) [Vol99/d], Ag/Ru( $10\overline{1}0$ ) [LeC96/1], Ag/Ru( $10\overline{1}17$ ) [SCP94/1], Ag/W(211) [KoB84/1], Ag/Mo(111) [SCY01/1], Cu/V(100) [VPM97/1], Cu/Rh(100) [JiG91/1]. RODRIGUEZ et al. beschreiben die Thermodesorption des Systems Cu/Re(0001) [RCW92/1], erhalten aber im Gegensatz zu eigenen Arbeiten [HeG90/1] und zu den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen einen TD-Spektrenverlauf, der dem des Systems Cu/Re(0001)-st sehr ähnlich ist. Es kann gemutmaßt werden, daß die dort verwendete Kristalloberfläche ebenfalls stark gestuft war.



Besonders beim Kupfer, aber auch beim Silber taucht an der Hochtemperaturflanke des  $\beta_2$ -Zustandes eine Schulter auf. Diese könnte einen zusätzlichen Zustand repräsentieren. In diesem Fall sollte es prinzipiell möglich sein, diesen "Schulterzustand" vom ursprünglichen  $\beta_2$ -Zustand

zu separieren. Das wurde für beide TD-Serien (Cu und Ag) durch einfache Subtraktion versucht. Für das System Cu/Re(0001)-st ist das Ergebnis der Separation in **Abb. C 35** dargestellt.

In der Abbildung wird deutlich, daß der  $\beta_2$ -Zustand in zwei gut separierbare neue Zustände,  $\beta_{2a}$  und  $\beta_{2b}$ , aufspaltet. Offenbar gibt es mindestens zwei unterscheidbare Adsorptionsplätze auf der Re(0001)-st-Oberfläche. Betrachtet man Abb. B 4, kann man diese als Terrassenplätze (t) und Stufenplätze (s) identifizieren. Bei der beobachteten Terrassenbreite von 15 x 5 Atomen sollte sich ein Verhältnis von t/s = 65/35 bei der Berücksichtigung von Plätzen s an ab- und aufsteigenden Stufen bzw. von t/s = 79/21 bei der Berücksichtigung von Plätzen s an ab- (oder aufsteigenden) Stufen einstellen. Als größter Anfangsbedeckungsgrad für den Zustand  $\beta_{2b}$  wurde der Wert von 0,35 ML gefunden, der zutrifft, falls alle Stufenplätze berücksichtigt werden.

Der hochkoordinierte Stufenplatz sollte gegenüber dem Terrassenplatz auf Grund seines energetischen Vorteils bei der Adsorption zuerst dekoriert bzw. bei der Desorption zuletzt entvölkert werden. Dies wurde auch von SCHICK et al. beim System Ag/Ru(10117) mittels PAX-Untersuchungen herausgefunden [SCP94/1] (in [SCR92/1] auch für Cu/Ru-st). Augenscheinlich sind im separierten Zustand  $\beta_{2a}$  keine Anteile von  $\beta_{2b}$  enthalten. Das bedeutet, daß die beiden Zustände nicht miteinander wechselwirken.

Andererseits wächst der  $\beta_1$ -Zustand nach Abschluß des  $\beta_{2a}$ -Zustandes bis zu einem Bedekkungsgrad von 1,4 ML weiter. (Dieses Phänomen wird auch von BAUER et al. für das System Ag/W(211) [KoB84/1], von VOLLMER für das System Ag/Re(1010) [Vol99/d] und von LENZ-SOLUMON für das System Ag/Ru(1010) [LeC96/1] gefunden.) Offenbar desorbieren in diesem Bereich die Adteilchen aus beiden Zuständen ( $\beta_1$  und  $\beta_{2a}$ ). Deshalb können die durch einfache Subtraktion des einen vom anderen Zustand gewonnen Spektrenverläufe nicht die tatsächlichen Verhältnisse während der Desorption wiedergeben.

Um quantitative Aussagen machen zu können, wäre es besser zu berücksichtigen, daß der  $\beta_{2a}$ - $(\beta_1)$ Zustand erst (fast) vollständig desorbiert, bevor die Desorption des  $\beta_{2b}$ - $(\beta_{2a})$ Zustandes einsetzt. Ein praktikables Verfahren haben KREUZER et al. für verschiedene Modellsysteme gestufter Oberflächen vorgeschlagen [PaK89/1]. Die unterschiedliche Maximumstemperaturen von 1120 K ( $\beta_{2a}$ ) und 1160 K ( $\beta_{2b}$ ) sind ein Anzeichen dafür, daß die beiden Adsorptionsplätze **s** und



t energetisch etwas unterschiedlich sind. Eventuell sind der  $\beta_{1-}$  und der  $\beta_{2a}$ -Zustand nicht vollständig separierbar, wie an der HT-Schulter des separierten  $\beta_1$ -Zustandes deutlich wird. Dies könnte dadurch hervorgerufen werden, daß Adteilchen der ersten und zweiten Schicht am Ende der Desorption des  $\beta_1$ -Zustandes miteinander austauschen bzw. gemeinsam desorbieren.

**Abb. C 35** suggeriert weiterhin für das System Cu/Re(0001)-st, daß alle drei  $\beta$ -Zustände nach erster Ordnung desorbieren. Genauso verhält es sich beim System Ag/Re(0001)-st. Das Ergebnis der Zustandsseparation der Ag-Spektrenserie aus Abb. C 34 ist in **Abb. C 36** dargestellt. (Auch PAYNE et al. können solche TD-Spektren aus drei partiellen Zuständen simulieren, wenn die Teilchen eindimensional angeordnet sind [PaK98/1], vgl. Abb. C 57 a.)

Auch beim System Ag/Re(0001)-st liegt ein Verhältnis von t/s = 65/35 vor. Allerdings sind die Zustände nicht so weit voneinander getrennt, wie aus der Lage der Temperaturmaxima hervorgeht (980 K für  $\beta_{2a}$  und 990 K für  $\beta_{2b}$ ). Auch ist der Anteil an der HT-Seite des  $\beta_1$ -Zustandes, der aus der Überlagerung zum  $\beta_{2a}$ -Zustand resultiert, größer als beim Cu-System. Daß eine solche Zustandsseparation auch bei geordneten gestuften Systemen auftritt, konnte von HARENDT für das System Au/Ru(1010) gezeigt werden [Har87/d]. Auf dieser grabenartigen Oberfläche bildet sich der HT-Zustand bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,23 ML aus.

Entsprechend den in Kap. A 4.4 gemachten Ausführungen wurden aus den beiden TD-Serien Desorptionsisothermen berechnet. Diese sind in Abb. C 37 dargestellt.



Sowohl für das Silber- als auch das Kupfersystem weisen die Isothermen durchweg eine positive Steigung auf. Beim Übergang zwischen den  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zuständen kommt es kurzzeitig zu einer Vergrößerung des Anstieges, was im Vergleich mit Isothermen, die von den Edelmetall-Systemen auf der glatten Re(0001)-Oberfläche erhalten wurden, als Zeichen für den Übergang zwischen den Lagen gewertet werden kann (vgl. Kap. 1.1.1 und 2.1.1). Im Bereich des  $\beta_2$ - Zustandes beider Systeme ist durch die Desorptionsisothermen kein Hinweis auf die Unterscheidung in  $\beta_{2a}$  und  $\beta_{2b}$  gegeben.

Die Steigung der Isothermen nimmt innerhalb der  $\beta_2$ -Zustände beider Systeme und des  $\beta_1$ -Zustandes des Cu-Systems mit steigender Temperatur zu. Dies dokumentiert sich in den *order plots*, die aus der doppeltlogarithmischen Darstellung der Isothermen hervorgehen, und zwar in Form eines konstanten Anstiegs in diesen Bereichen, aus dem nach Gl. (A73) die Desorptionsordnung von n = 1 entnommen werden kann.

Für den  $\beta_1$ -Zustand des Ag-Systems bildet sich ein Bereich heraus, in dem die Isothermensteigung und damit die Desorptionsordnung annähernd n = 0 ist. Interessanterweise erstreckt sich dieser Bereich von 1,1 bis 1,5 ML und bis zu einer Temperatur von 885 K. Demnach sind nur die TD-Pfade an der Ausbildung dieses Gebietes mit ihrer LT-Flanke beteiligt, deren Anfangsbedekkungsgrade zwischen 1,1 und etwa 1,5 ML liegen. Bei diesen TD-Pfaden ist aber auch gerade die Zunahme des  $\beta_2$ -Zustandes über den Wert von 1 ML zu beobachten. Eventuell könnte ein schneller Übergang von Teilchen aus der ersten Lage in die zweite der Desorption in diesem Bereich vorgelagert sein.

Für den nicht abgebildeten Bereich des  $\alpha$ -Zustandes ergibt sich ein horizontaler Verlauf und damit n = 0, was klar auf einen Sublimationsprozeß hinweist.

## 4.2. TDS-Desorptionsenergie

Analog zu den Desorptionsisothermen wurden für beide Systeme Isosteren berechnet, die als Arrhenius-*plots* in **Abb. C 38** dargestellt sind. Auch hier tragen alle TD-Pfade, die in dem entsprechenden Bedeckungsgradgebiet liegen, zur Form der entstehenden Graphen bei. Besonders günstig erscheint diese Form der Darstellung, weil zum einen nach Gl. (A75) aus der Steigung die Desorptionsenergie ermittelt werden kann und zum anderen die einzelnen Verläufe direkt Bereichen innerhalb der TD-Serie zugeordnet werden können.



Für das System Ag/Re(001)-st ergeben sich Graphen, wie man sie erwartet, wenn sich die Desorptionsordnung nicht ändert und keine zusätzlichen Effekte bei der Desorption auftreten. Sie sind im gesamten Bereich recht gut linear. Einzig von 0,8 bis etwa 1,1 ML sind leichte Unstetigkeiten zu erkennen, die evtl. dem oben beschriebenen Phänomen der Ausbildung eines Bereiches mit n = 0 zugeschrieben werden müssen.

Die Arrhenius-*plots* des Systems Cu/Re(0001)-st sind im Bereich bis 0,4 ML nicht linear. Sie weisen mehrere Schwankungen auf, die nicht unbedingt systematisch sind und deren Ursache nicht eindeutig geklärt werden kann. Die Arrhenius-*plots* zu höheren Bedeckungsgraden sind, wie schon beim Ag-System, linear.

Wie o. a. ist es möglich, aus den Arrheniusparametern die Desorptionsenergie zu berechnen. Auf die hier untersuchten Systeme wurde ein numerisches Auswertungsverfahren nach SCHLATTERBECK/BAUER angewendet, das auf Lebenszeit-Arrhenius-*plots* zurückgreift, die nach Gl. (A**76**) ausgewertet werden. In **Abb. C 39** ist der Verlauf der Desorptionsenergie der TD-Serien des Systems Ag/Re(0001)-st mit 4,1 und 26,9 K/s und des Systems Cu/Re(0001)-st mit 7,5 K/s als Funktion des Bedeckungsgrades bis 2 ML dargestellt.



Die Verläufe der Silber- und der Kupferdesorptionsenergie können als qualitativ ähnlich angesehen werden. Sie zeigen das für eine Desorption nach erster Ordnung für Teilchen mit attraktiven Adteilchenwechselwirkungen erwartete Verhalten. Dabei wächst  $E_{des}$  monoton mit dem Bedeckungsgrad als Zeichen dafür, daß sich mit  $\Theta$  die Koordinationszahlen der Adteilchen erhöhen.

Ein solcher Anstieg von  $E_{des}$  ist für beide Systeme im **Bereich bis etwa 0,8 ML** zu beobachten. Bei etwa 0,35 bis 0,4 ML bildet sich das Ende eines Plateaus bzw. ein kleines Minimum aus, das der Sättigung des  $\beta_{2b}$ -Zustandes zugeschrieben werden kann. Die Energiewerte in diesem Bereich liegen beim Kupfer über dem Wert, der für die glatte Re(0001)-Oberfläche erhalten wurde, beim Silber darunter. Das könnte daher rühren, daß es für die größeren Ag-Atome besonders schwer bzw. unmöglich ist, die durch das Re vorgegebenen Adsorptionsplätze an den Stufen bzw. Mulden einzunehmen. Den kleineren Cu-Atomen fällt dies leicht, und sie können von dem energetischen Vorzug dieser hochkoordinierten Plätze profitieren. Allgemein liegt beim Silber der Verlauf von  $E_{des}$  unter dem Wert von  $\Delta H_{subs}$  beim Kupfer wird dieser Wert vom  $E_{des}$ -Verlauf geschnitten. Dies kann auch ein Zeichen der besseren Anpassung der Gitterparameter von Adsorbat und Substrat beim Kupfer im Gegensatz zum Silber sein.

Im Bereich von 0,8 bis 1,2 ML kommt es bei beiden Systemen zu einem Abfall der Desorptionsenergie. Dieser wird durch den Übergang zwischen den beiden Lagen hervorgerufen. Dabei ist zu beachten, daß diese Wechselwirkung in den TD-Spektren und in den Desorptionsisothermen erst ab 1 ML beobachtet wird. Zumindest für das Silber-System kann für Bedeckungsgrade von 0,8 bis 1 ML auch von einer im Hinblick auf die energetisch bevorzugten Adsorptionsplätze besonders ungünstigen Anordnung der Silberatome auf Grund der Füllung der Lage ausgegangen werden. Dieser Effekt wurde ebenfalls für das System Ag/Re( $10\overline{10}$ ) beobachtet [Vol99/d, LeC96/1].

Im **Bereich ab 1,2 ML** strebt die Desorptionsenergie des Silbers dem Wert von ca. 255 kJ/mol zu, der für den  $\alpha$ -Zustand gefunden wurde. Dieser Wert wird bei 1,3 ML erreicht und bleibt bis zum Ende des untersuchten Bedeckungsgradbereiches konstant. Offenbar ist der  $\beta_1$ -Zustand tatsächlich, wie eingangs bereits vermutet, dem  $\alpha$ -Zustand ähnlich. Zumindest im energetischen Sinne stimmen diese beiden Zustände bis auf den Anfangsbereich von  $\beta_1$  überein.

Für das Kupfer-System wurde die Desorptionsenergie für den  $\alpha$ -Zustand nicht bestimmt. Bis zum Ende des untersuchten Bedeckungsgradbereiches wird als mittlere Desorptionsenergie ein Wert von 315 ± 20 kJ/mol gefunden (der ca. 20 bis 30 kJ/mol tieferer als  $\Delta H_{sub}$  liegt).

## 4.3. LEED-Messungen

Sowohl am System Ag/Re(0001)-st als auch am System Cu/Re(0001) wurde mittels Beugung langsamer Elektronen versucht, weitere Informationen über die Oberflächen- und die Adsorbatstrukturen zu erhalten.

Trotz der geringen Terrassengröße (etwa 5 x 15 Atome) und der damit verbundenen hohen Stufenkonzentration war es möglich, für die reine Substratoberfläche ein LEED-Bild zu erhalten, das qualitativ nur wenig schlechter als das der glatten Re(0001)-Oberfläche war, s. Abb. B 6. Dies ist nicht überraschend, weil LEED die periodischen Bereiche einer gestörten Oberfläche gewissermaßen herausfiltert. Sobald jedoch Adsorbat aufgedampft wurde, verschlechterte sich das LEED-Bild zusehends. Der Untergrund wurde hell, was darauf hinweist, daß die Adatome keine Fernordnung aufwiesen.

Bis zu einem Bedeckungsgrad von 1 ML Ag bzw. Cu ist außer der Aufhellung des Untergrundes keine weitere Veränderung im LEED-Bild zu verzeichnen. Von diesem Bedeckungsgrad an werden zusätzlich auch die Grundgitterreflexe diffuser, was ein Zeichen für Überstrukturen sein könnte, die sich jedoch in nur sehr kleinen Bereichen der Oberfläche bilden. Schließlich konnte für einen 3 ML dicken Kupferfilm auf Re(0001)-st als einzige einigermaßen gut erkennbare Überstruktur eine (14 x 14)R30°-Ringstruktur gefunden werden. Diese hat etwa die Form wie die aus **Abb. C 8 b**, ist allerdings nicht so gut aufgelöst.

Anscheinend kommt es auch auf dieser Oberfläche zu einer (zumindest) uniaxialen Wellung der Oberfläche infolge der Überwindung des Gitter-*misfits* zwischen Adsorbat und Substrat. Daß eine Überstruktur mit einer Periodizität von 14 Re-Atomen überhaupt sichtbar ist, heißt aber auch, daß es auf der Oberfläche Bereiche geben muß, deren Ausdehnung wenigstens in einer Richtung größer sein muß als die mittlere Terrassengröße von 15 x 5 Atomen. Diese Bereiche könnten wegen der Symmetrie des Kristalls in drei 120° gegeneinander verdrehten Domänen

vorliegen, um die hexagonale Symmetrie der Überstrukturreflexe zu ergeben. Es handelt sich dann um eine Überlagerung von drei  $(14 \text{ x } 1)\text{R}30^\circ$ -Strukturen. SCHICK et al. beobachten beim System Ag/Ru $(10\,\overline{1}17)$  das Auftreten kleiner hexagonaler Überstrukturreflexe bei hohem Untergrund für Filme ab einer Stärke von 1,2 ML. Diese Ru-Oberfläche zeichnet sich durch eine mittlere Terrassenbreite von durchschnittlich acht Atomen aus.

Obwohl die Ergebnisse der hier angestellten TDS-Untersuchungen Parallelen zu denen von geordnet gestuften Systemen aufweisen, ist doch das Aussehen der LEED-Bilder ein anderes. Während es bei der hier untersuchten Re(0001)-st oder auch bei der Ru( $10\overline{1}17$ ) zum Auftreten von isotop diffusen Reflexen der glatten Oberfläche kommt, treten bei Systemen mit einer wohl geordneten stufigen oder offenen Oberfläche eine Vielzahl von (teilweise temperaturabhängigen) hoch- und niedrig indizierten Überstrukturen auf, wie z. B. für Ag;Au/Re( $10\overline{1}0$ ) [Vol99/d], Ag/Ru( $10\overline{1}0$ ) [LeC96/1], Au/Ru( $10\overline{1}0$ ) [HCH86/1, Har87/d], Ag/Mo(111) [RBB97/1] oder Au/W(100) [BPT77/1].