

## 6.3 Das System Kupfer/Rhenium(0001)

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse zur Untersuchung der Wechselwirkung von Kupfer mit der Rhenium(0001)-Oberfläche präsentiert.

Es wurden Thermodesorptionsexperimente nach Kupferdeposition bei Raumtemperatur durchgeführt. Neben der Untersuchung von kinetischen und energetischen Effekten wurden die Ergebnisse dieser Methode hauptsächlich benutzt, um die Cu-Monolageneichung durchzuführen. Hinweise zur Keimbildung und Filmwachstum von Kupfer auf Rhenium können aus den rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen erhalten werden, die wir bei drei verschiedenen Substrattemperaturen durchgeführt haben.

Die abschließende Diskussion zum Filmwachstum erfolgt auch unter Berücksichtigung der von Wagner ([WAG03], [WAG99], [WAG00]) zu diesem System zum Teil mit weiteren Messmethoden erhaltenen Ergebnisse. Die kinetischen und energetischen Eigenschaften werden umfassend im Vergleich zum Au/Re(0001)-System in Kapitel 6.4 diskutiert.

### 6.3.1 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

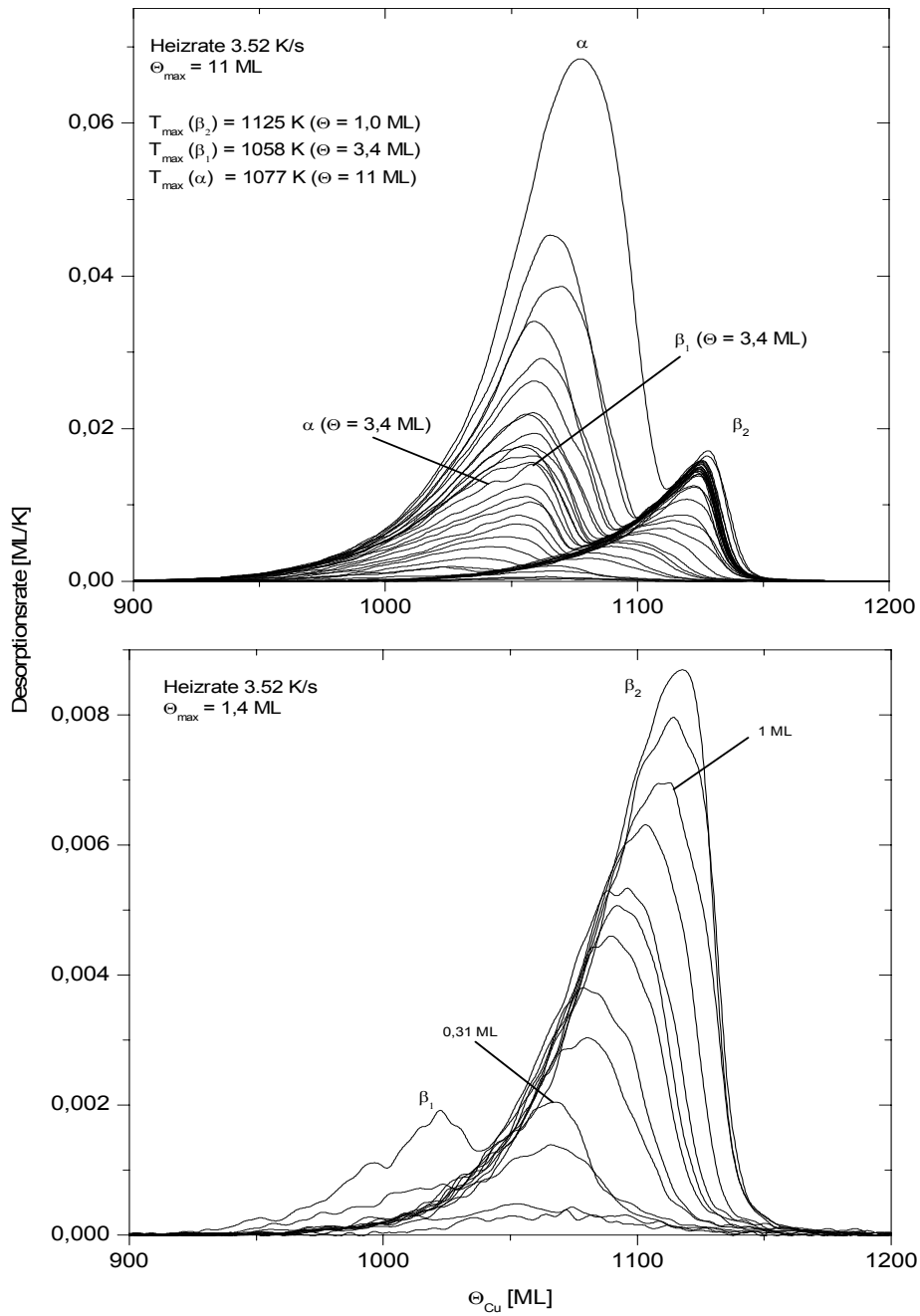
Es wurden TD-Spektren im Bedeckungsbereich von 0 – 11 Monolagen mit einer Heizrate von 3,52 K/s nach Adsorption bei  $T_{\text{ads}} = 300$  K aufgenommen.

Die anfängliche Bedeckungsgradschrittweite (bis ca. 4 ML) betrug zwischen 0,1 ML und 0,2 ML.

#### 6.3.1.1 Spektrenformanalyse

Die Abbildungen 6.3.1 a) und b) zeigen die TD-Spektren unterschiedlicher Anfangs-Bedeckung bis zu einer maximalen Anfangsbedeckung von 11 Monolagen.

Ähnlich wie beim System Au/Re(0001) kommt es auch hier zur Ausbildung von zwei deutlich voneinander separierten Desorptionszuständen, die nachfolgend mit  $\alpha$  und  $\beta_2$  bezeichnet werden. Der Desorptionszustand  $\beta_2$  wird der Desorption aus der ersten Adsorbatlage und der  $\alpha$ -Zustand der Desorption aus der Multilage zugeschrieben. Einige Spektren im Bedeckungsgradbereich von 3 bis 4 ML weisen im Tieftemperaturbereich neben dem  $\alpha$ -Zustand noch eine kleine Schulter auf. Dieser mehr oder weniger gut aufgelöste dritte Desorptionszustand könnte ein Hinweis für die Ausbildung der zweiten Lage sein. Da der Multilagenzustand insgesamt eine recht große Breite aufweist, vermuten wir auch hier eine Überlagerung eines weiteren Zustandes  $\beta_1$  durch den Multilagenzustand, der jedoch nicht gut von diesem separiert werden kann. Hinzu kommt das Fehlen einer gemeinsamen Anstiegsflanke, wie man es für die Desorption aus der Multilage normalerweise beobachtet. Wagner, der umfangreiche TD-Untersuchungen am selben System durchführte [WAG03/00/99], konnte tatsächlich drei gut voneinander separierte Desorptionszustände nachweisen. Im Gegensatz dazu fanden Goodman und Mitarbeiter ([ROD92], [HE90]) nur zwei Desorptionszustände.



**Abb. 6.3.1:** Thermodesorptionsspektren des Systems Cu/Re(0001) für unterschiedliche Anfangsbedeckungen aufgenommen bei einer Heizrate von 3,52 K/s  
 obere Abb. (Abb. a) : maximale Anfangsbedeckung  $\Theta_{\text{Cu}} = 11 \text{ ML}$   
 untere Abb. (Abb. b) : maximale Anfangsbedeckung  $\Theta_{\text{Cu}} = 1,4 \text{ ML}$

Die Ergebnisse anderer Autoren zeigen, dass die Zahl der beobachtbaren Cu-Desorptionszustände nicht nur sehr stark von Anordnung und Auflösungsvermögen des Massenspektrometers, sondern auch von der Qualität der Kristalloberfläche abhängt.

Bei Bedeckungen im Submonolagenbereich beobachten wir bei einer Temperatur oberhalb von 1100 K vorerst nur die Ausbildung eines  $\beta_2$ -Zustandes. Für sehr kleine Bedeckungen bis ca. 0,31 ML ist die Temperatur am Desorptionsmaximum nahezu konstant bei  $T_{\max} = 1067$  K. Dies spricht für eine Desorptionsordnung von  $n = 1$ . Für höhere Bedeckungen bis 1 ML verschiebt sich das Desorptionsmaximum allmählich zu höheren Temperaturen. Nach Deposition von einer Monolage beträgt die Temperatur am Desorptionsmaximum  $T_{\max} = 1114$  K. Die Verschiebung der Desorptionstemperatur zu höheren Temperaturen bei höheren Bedeckungen bis 1 ML kann mit einer Kinetik von  $n = 0$  beschrieben werden. Die gemeinsame Anstiegsflanke wie sie auch in diesem Bedeckungsgradbereich beobachtet wird, ist kennzeichnend für diese Kinetik. Zunehmende Kupferbedeckung bewirkt noch ein leichtes Anwachsen des  $\beta_2$ -Zustandes, bevor dieser dann endgültig sättigt.

Für noch höhere Kupferbedeckungen ( $\Theta_{\text{Cu}} > 1$  ML) beobachtet man im Temperaturbereich ab 925 K die Ausbildung eines weiteren Zustandes  $\beta_1$ . Sein Desorptionsmaximum verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung ebenfalls zu höheren Temperaturen. Dieser wird jedoch überlagert vom Multilagenzustand, welcher nur in einem sehr kleinen Bedeckungsgradbereich vom  $\beta_1$ -Zustand mehr oder weniger gut separiert werden kann. Die Desorptionstemperatur am Maximum beträgt für den  $\beta_1$ -Zustand nach einer Bedeckung von 3,4 ML 1059 K; die des  $\alpha$ -Zustandes bei dieser Anfangsbedeckung 1042 K. Mit zunehmender Kupferbedeckung überlagert der  $\alpha$ -Zustand den  $\beta_1$ -Zustand, bis dieser nicht mehr vom ersteren separiert werden kann. Das resultierende Desorptionsmaximum verschiebt sich ebenfalls zu tieferen Temperaturen. Nach einer Bedeckung von 11 ML beträgt die Temperatur am Desorptionsmaximum 1077 K. Da der Zustand immer noch eine relativ große Breite aufweist, vermuten wir einen recht großen Beitrag der  $\beta$ -Zustände selbst bei dieser hohen Bedeckung. Nach Wagner [WAG97] sind erst ab ca. 20 ML keine Beiträge der  $\beta$ -Zustände mehr beobachtbar.

Wegen der Überlagerung des  $\beta_1$ -Zustandes durch den  $\alpha$ -Zustand lässt sich die kinetische Ordnung beider Desorptionszustände im untersuchten Bedeckungsgradbereich nicht eindeutig abschätzen. Da es sich jedoch bei der Desorption aus der Multilage um die Desorption von unabhängigen Teilchen handelt, vermuten wir für den  $\alpha$ -Zustand eine Kinetik nullter Ordnung. Es wird zwar keine gemeinsame Anstiegsflanke, dafür aber eine Zunahme der Temperatur des Desorptionsmaximums beobachtet. Die von Wagner [WAG03] zu diesem System durchgeführten Untersuchungen bestätigen diese Annahme. Auch für den  $\beta_1$ -Zustand fand er eine Desorptionsordnung von  $n = 0$ . Eine ähnliche Kinetik und Verlauf der Desorptionsspektren traten auch bei den vergleichbaren bimetalischen Systemen Cu/Ru(0001) ([CHR80], [KAL91], [VIC83]), Cu/W(110) ([BAU75], [BAU74]) und Cu/Mo(110) [PAU87] auf.

### 6.3.1.2 Bedeckungsgradkalibrierung

Die Bedeckungsgradkalibrierung wurde analog zum System Au/Re(0001) durchgeführt. Abbildung 6.3.2 zeigt die aus den TD-Spektren der Abbildungen 6.3.1 a) und b) konstruierten Layerplots.

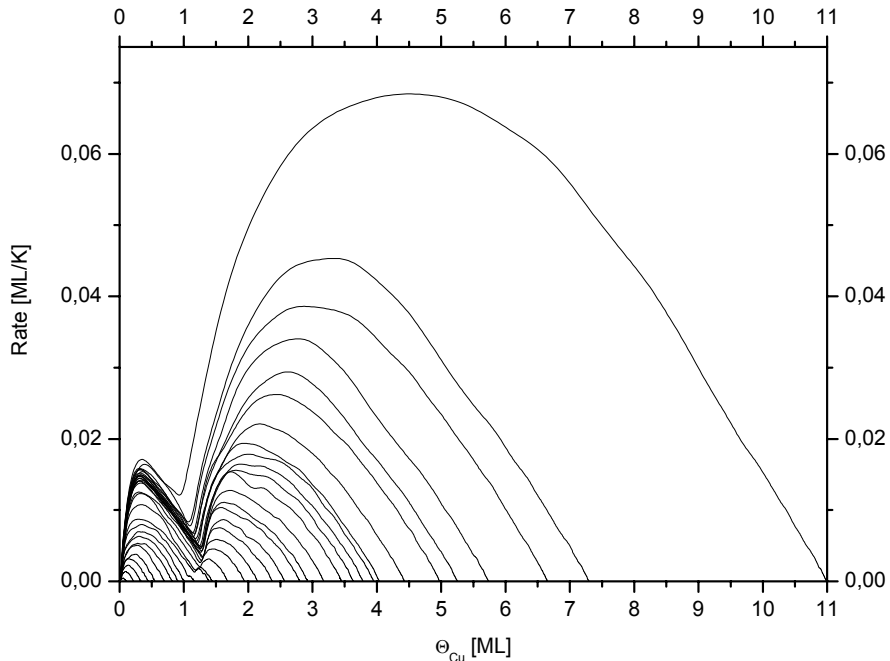


Abb. 6.3.2: Layerplot

Ähnlich wie beim System Au/Re wird nach beginnender Ausbildung des Tieftemperaturzustandes noch ein leichtes Anwachsen des  $\beta_1$ -Zustandes beobachtet. Diese Beobachtung könnte auf die beginnende Ausbildung der zweiten Lage zurückgeführt werden bevor die erste Lage komplett mit Kupfer geschlossen ist. Wahrscheinlicher ist aber, dass wie beim System Au/Re diese Zunahme auf prinzipielle Messfehler zurückzuführen ist. Auch Wagner [WAG03] beobachtete bei seinen Untersuchungen noch ein leichtes Anwachsen des  $\beta_1$ -Zustandes nach Deposition von einer Monolage Kupfer. Zusätzlich konnte er auch die Richtigkeit der auf diese Art und Weise durchgeführten Monolageneichung überprüfen, da bei ihm der  $\beta_1$ -Zustand bei einer Anfangsbedeckung sättigt, die doppelt so groß ist wie die, bei der der  $\beta_2$ -Zustand sättigt.

Unter der Annahme, dass es sich bei unserem System ähnlich verhält, obwohl der  $\beta_1$ -Zustand nicht sehr gut separiert werden konnte, wird als Monolage diejenige Anfangsbedeckung gewählt, bei der die Desorptionsrate nach dem Hochtemperaturzustand nahezu auf Null zurückgeht, ohne dass bereits der Tieftemperaturzustand besetzt wird. Bei dieser Bedeckung sollte die Re-Oberfläche nahezu komplett mit Kupfer bedeckt sein. Ein weiterer Einbau von Kupferatomen nach Deposition von 1 ML ist wahrscheinlich, aber findet vermutlich nur in geringem Maße statt.

Da die Aufdampfquelle mit den fest eingestellten Parametern für Stromstärke und Spannung der Heizwendel über mehrere Wochen hinweg eine lineare Aufdampfrate ermöglichte, konnte die aktuelle Bedeckung in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit jederzeit bestimmt werden. Die auf diese Weise gemessenen Bedeckungen konnten in den nachfolgend vorgestellten RTM-Messungen durch Ausmessen der Kupferbedeckung auf der Oberfläche im Submonolagenbereich bestätigt werden.

### 6.3.1.3 Energetik der Desorption

Die nach Gleichung 4.6 unter der Annahme einer Desorption nullter Ordnung abgeschätzten Desorptionsenergien für den  $\alpha$ - und  $\beta_2$ - Zustand sind in Tabelle 3.2.1 aufgeführt.

	$T_{\max}$ [K]	$\Theta$ [ML]	$E_{\text{des}}$ [kJ/mol]
$\alpha$ -Zustand	1077 K	11	333
$\beta_2$ -Zustand	1114 K	1	291

**Tab 6.3.1:** Desorptionsenergien ( $\beta = 3,52$  K/s,  $\nu = 10^{13}$  s<sup>-1</sup>)

Der nach dieser Methode bestimmte Wert für den Multilagenzustand mit 333 kJ/mol stimmt recht gut mit der Sublimationsenthalpie des Kupfers (337,4 kJ/mol) überein. Für den  $\beta_2$ -Zustand wurde ein Wert von 291 kJ/mol bestimmt. Im Vergleich dazu erhielten He et al. Werte von 310 kJ/mol für den  $\beta_2$ -Zustand und 390 kJ/mol für den  $\alpha$ -Zustand, letzterer liegt deutlich über dem Wert der Sublimationsenthalpie.

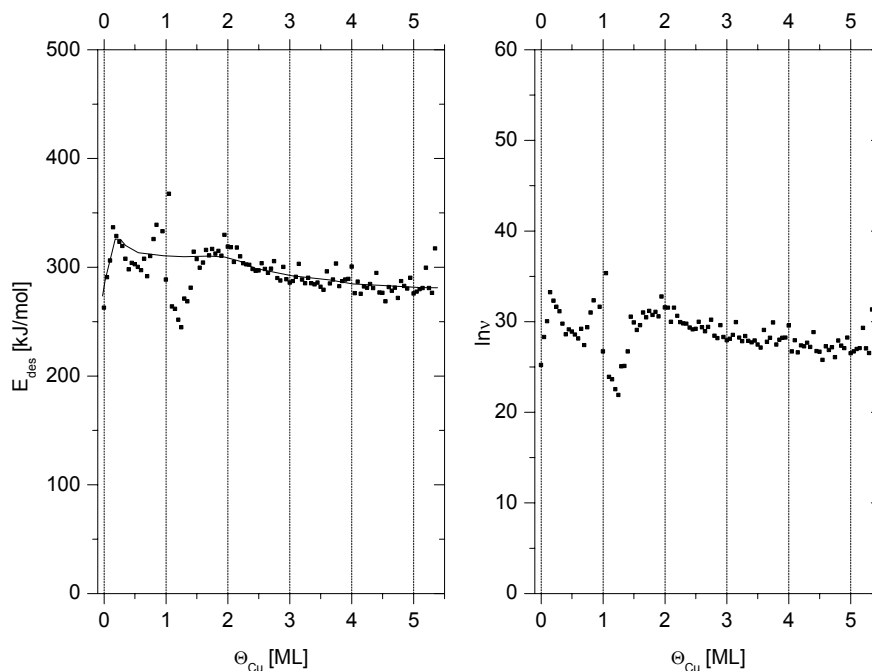
Auch bei diesem System wurde zusätzlich eine energetische Auswertung nach dem Verfahren von Bauer et al. [BAU75] (Kap. 4.1.1) durchgeführt. Abbildung 6.3.3 zeigt den Verlauf der mit dieser Methode bestimmten Desorptionsenergie bis zu einer Bedeckung von 5,5 ML. Weiterhin enthält diese Abbildung eine Darstellung des gleichzeitig erhaltenen Frequenzfaktors aufgetragen als natürlichen Logarithmus gegen die Kupferbedeckung.

Für sehr kleine Bedeckungen bis 0,23 ML beobachten wir zunächst einen leichten Anstieg der Desorptionsenergie von 260 auf 335 kJ/mol. Dieser ist auf attraktive Wechselwirkungen der Adsorbatteilchen untereinander zurückzuführen. Die Adsorption an bereits bestehenden Inseln scheint also energetisch günstiger zu sein, als die Adsorption eines einzelnen Teilchens auf der freien Terrasse. Anschließend kommt es zu einer leichten Abnahme der Desorptionsenergie auf ca. 300 kJ/mol. Ab einer Bedeckung von 0,4 ML steigt sie wieder an und erreicht ein Maximum nach 1 ML bei ca. 350 kJ/mol. Im Bedeckungsgradbereich von 1 ML bis 2 ML nimmt die Desorptionsenergie zunächst ab. Das Minimum liegt nach 1,2 ML bei 250 kJ/mol. Bis ca. 1,7 ML steigt sie wieder an und erreicht einen Wert von ca. 310 kJ/mol. Abgesehen von der leichten Abnahme der Desorptionsenergie im Bedeckungsbereich von 0,23 ML bis 0,4 ML ist der Verlauf der Energie bis 2 ML ähnlich dem, wie ihn bereits Wagner et al. [WAG99] am gleichen System gefunden haben.

Die Zunahme der Energie bis zu einer Bedeckung von 1 ML und der darauffolgende Abfall rührt vermutlich von der Bildung von Gitterfehlpassungs-Strukturen her. Kupfer bildet

nach Wagner et al. [WAG03] eine pseudomorphe erste Lage. Da die Kupferatome kleiner als die Rheniumatome sind (der nach Gleichung 2.4 bestimmte Gittermisfit beträgt  $f = -6,75\%$ ), weist die pseudomorphe Kupferlage im Vergleich zu einer Kupferlage, die mit ihren eigenen Gitterparametern aufwächst, eine um ca. 17 % geringere Dichte auf. Demnach sollte die Wechselwirkung in der pseudomorphen 1. Lage eher attraktiv als repulsiv sein, was den Anstieg der Desorptionsenergie erklärt. Mit zunehmender Bedeckung können weitere Kupferatome in die erste Lage eingebaut werden, jedoch erhöht sich dadurch die Gitterspannung, und es kommt zu einem Abfall der Energie. Die erneute Zunahme der Energie im Bedeckungsgradbereich bis 1,7 ML ist auf attraktive Wechselwirkung der Kupferatome der zweiten Lage zurückzuführen.

Ab 2 ML nimmt die Energie wieder leicht ab und verläuft anschließend nahezu konstant weiter bei  $282 \pm 30$  kJ/mol. Der mit Hilfe dieser Methode bestimmte Wert des  $\alpha$ -Zustandes liegt deutlich unter dem Wert der Sublimationsenthalpie.



**Abb. 6.3.3:** Energetische Auswertung der TD-Serie aus Abb. 6.3.1, links ist die Desorptionsenergie, rechts der natürliche Logarithmus des Frequenzfaktors gegen die Kupferbedeckung aufgetragen

Bei dieser Spektrenserie liefert die Auswertung nach Bauer nur bedingt ein befriedigendes Ergebnis. „Schlechte“ Spektren wurden zur Auswertung zwar nicht berücksichtigt, jedoch führt die logarithmische Auftragung zu extremen Werten. Nach Bauer et al. [BAU75] sollte sich der Energieverlauf noch genauer bestimmen lassen, wenn der Monolagenzustand von den Multilagen-Spektren subtrahiert wird.

Der bedeckungsabhängige Verlauf des Frequenzfaktors ist ähnlich dem der Desorptionsenergie. Die aus der Auswertung erhaltenen Werte des Frequenzfaktors liegen innerhalb der ersten Monolage im Mittel in der Größenordnung von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

### 6.3.2 Rastertunnelmikroskopie (RTM)

Zur Untersuchung von Keimbildung und Wachstum von Kupfer auf Rhenium(0001) wurden rastertunnelmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden bis zu 1,5 ML dicke Kupferfilme bei verschiedenen Präparationstemperaturen (300 K, 400 K, 700 K und 900 K) hergestellt. Die Messung selbst erfolgte bei Raumtemperatur. Alle nachfolgend gezeigten RTM-Bilder sind weder gefiltert noch in einer anderen Art bearbeitet worden.

Für die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen wurde der Probenaufbau wie in Kapitel 5 beschrieben leicht modifiziert. Das W/Re-Thermoelement wurde am Probenhalter angebracht. Auf Grund der zuvor durchgeführten Temperatureichung, bei denen ein Thermoelement am Probenhalter und ein weiteres direkt am Kristall befestigt war, konnte die Präparationstemperatur für die RTM-Messung mit einem Fehler von ca. 30 K bestimmt werden. Die aktuelle Bedeckung wurde wie oben bereits erwähnt auf Grund der linearen Aufdampfrate aus der Aufdampfzeit und mittels der zuvor durchgeführten Monolagenkalibrierung bestimmt. Diese stimmte gut mit den aus den RTM-Aufnahmen abgeschätzten Bedeckungen (Aus zählen der mit Cu bedeckten Fläche) überein. Die Aufdampf rate betrug 5ML/min.

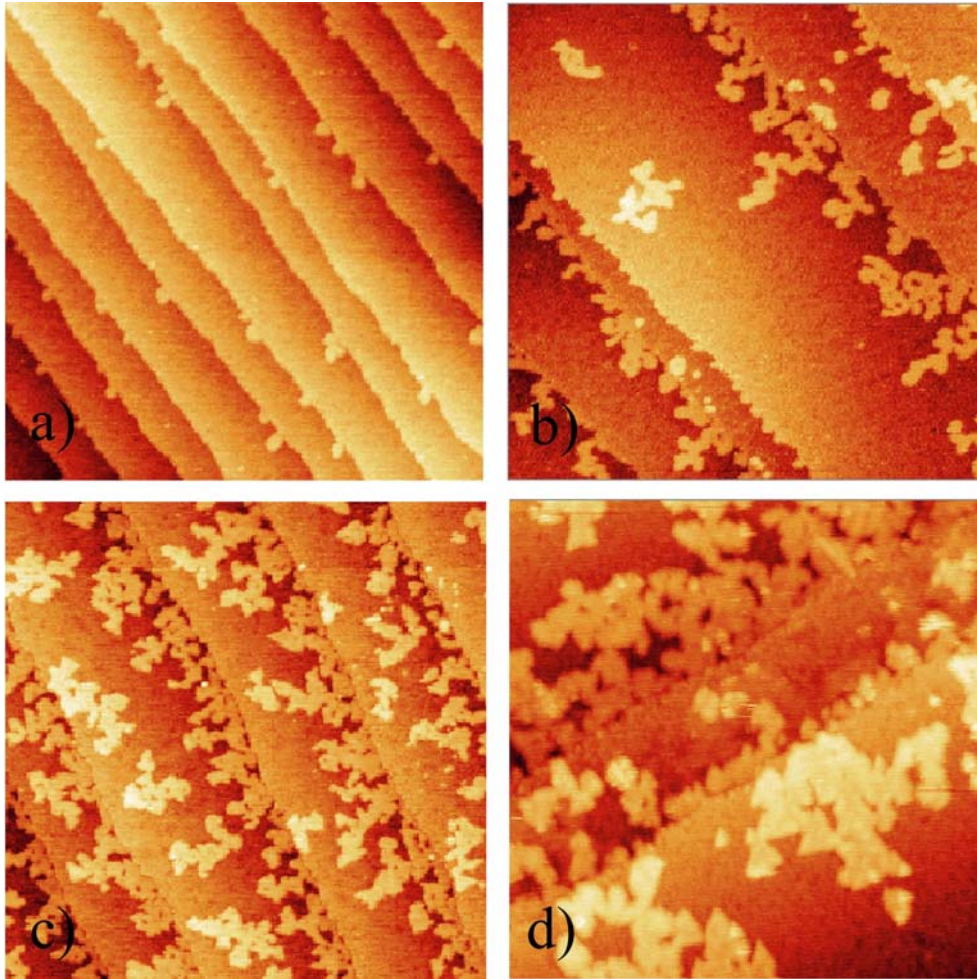
#### Der Submonolagenbereich

Abbildung 6.3.4 a) bis d) zeigt RTM-Aufnahmen für unterschiedliche Cu-Bedeckungen im Submonolagenbereich aufgenommen nach Präparation bei Raumtemperatur.

Für sehr kleine Bedeckungen (0,05 ML) beobachten wir fast ausschließlich heterogene Keimbildung. Die Stufenkanten werden von kleinen zweidimensionalen kompakten Aggregationskeimen des Kupfers dekoriert, die zum Teil auf die Terrassenflächen hinaus weiterwachsen. Das Fehlen von Aggregationskeimen auf den Terrassenflächen ist vermutlich auf die schon bei Raumtemperatur angeregte Oberflächendiffusion zurückzuführen, wie sie für verschiedene bimetallische Systeme ([RÖD93], [BRU94], [BOT92], [HE90]) sogar schon unterhalb von Raumtemperatur beobachtet wurde.

Mit zunehmender Kupferdeposition werden die Inseln, die die Stufenkanten berühren, größer und wachsen auf die freien Terrassen hinaus. Danach werden auch einzelne autonome Inseln auf den Terrassen beobachtet. Inseln in der Nähe von absteigenden Stufenkanten sind ein Hinweis für die Existenz einer effektiven Schwoebelbarriere (siehe Kapitel. 2.1.4 [SCH69]). Da der Kristall eine vergleichsweise geringe Stufenbreite von durchschnittlich 50 Å bis 300 Å aufweist, koaleszieren die Inseln an den Stufenkanten mit denen auf der Terrassenfläche bereits bei relativ kleinen Bedeckungen. Wie in Abbildung 6.3.4 c) zu erkennen ist, liegen auf sehr schmalen Stufen kaum noch separate Kupferinseln auf der Terrassenfläche vor. Im

untersuchten Bedeckungsgradbereich bis 0,44 ML ist das Wachstum bei Raumtemperatur-Bedingungen monoatomar. Die Inseln weisen keine messbare Korrugation auf.



**Abb. 6.3.4:** RTM-Aufnahmen der bimetallicen Cu/Re(0001)-Oberfläche für unterschiedliche Cu-Bedeckungen im Submonolagen-Bereich ( $T_{\text{ads}} = 300 \text{ K}$ )

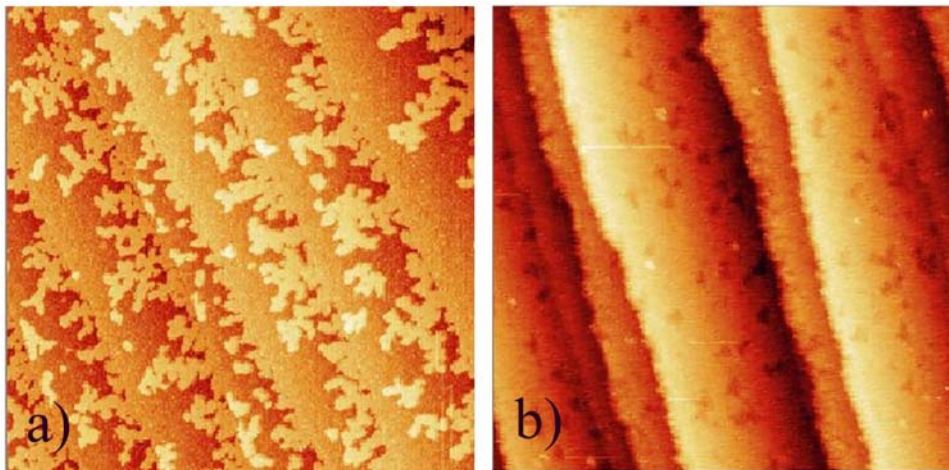
- a)  $\Theta_{\text{Cu}} = 0.05 \text{ ML}$ ,  $1784 \text{ \AA} \times 1784 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U = 3 \text{ mV}$ ;  
 b)  $\Theta_{\text{Cu}} = 0.11 \text{ ML}$ ,  $1189 \text{ \AA} \times 1189 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.28 \text{ nA}$ ,  $U = 80 \text{ mV}$ ;  
 c)  $\Theta_{\text{Cu}} = 0.44 \text{ ML}$ ,  $738 \text{ \AA} \times 738 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.21 \text{ nA}$ ,  $U = 3 \text{ mV}$ ;  
 d)  $\Theta_{\text{Cu}} = 0.44 \text{ ML}$ ,  $448 \text{ \AA} \times 448 \text{ \AA}$ ,  $0.12 \text{ nA}$ ,  $U = 11 \text{ mV}$

Die Inseln besitzen eine eher kompakte als dendritische Struktur. Eine Vorzugsrichtung des Wachstums ist nicht erkennbar. Bei höherer Auflösung erkennt man zum Teil auch dreieckige Gebilde, die die dreizählige Symmetrie der (0001)-Oberfläche widerspiegeln. Wie in Abbildung 6.3.4 d) zu erkennen, weisen die einzelnen Dreiecke die gleiche Orientierung auf. Ähnliche Strukturen wurden auch beim System Cu/Ru(0001) [PÖT91/2] gefunden. Die Autoren erklären diese Defektstrukturen mit der Besetzung von hcp- und fcc-Domänen durch die Adatome. Die Größe dieser dreieckigen Strukturen scheint auf maximal  $36 \text{ \AA}$  pro Dreiecksseite begrenzt zu sein. Demnach handelt es sich um relativ instabile Gebilde. Nach Pötschke und Behm [PÖT91/2] zerfallen größere Domänen und bilden ein neues Netzwerk dieser dreieckigen Strukturen.



Wie in einer weiteren Abbildung Abb. 6.3.5 b) zu erkennen, verdichtet sich bei höheren Substrattemperaturen die Kupferschicht. Diese Abbildung zeigt RTM-Bilder aufgenommen nach Deposition von 0,3 ML Kupfer bei 300 K bzw. nach längerem Tempern der gleichen Probe bei 700 K. Die ursprünglich kleinen zweidimensionalen Gebilde sind zusammengeflossen und bilden nun einen relativ zusammenhängenden kompakten Film. Die sehr kleinen dunklen Bereiche (20 – 35 Å) auf den breiten Terrassen sind zurückzuführen auf unbedeckte Substratbereiche. Diese kleinen Poren erscheinen nur auf den relativ breiten Terrassen (mittlere Terrassenbreite ca. 250 Å). Anscheinend sind manche Terrassen mit Kupfer mehr oder weniger komplett bedeckt werden, während auf anderen Terrassen nur geringfügige bzw. gar keine Kupferadsorption beobachtet wird. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Systemen Ag/Re(0001) [PAR96/97], Co/Re(0001) [PAR96] und Co/Cu(111) [FIG93] gefunden. Die Tatsache, dass nur jede zweite Stufe mit Kupfer bedeckt ist, unterstreicht die hohe Mobilität der Kupferatome bei 700 K. Die Adatome können fast ungehindert die Diffusionsbarrieren an den absteigenden Stufen (siehe Kap. 2.1.4) überwinden und auf die benachbarten Terrassen gelangen. Dass nur auf jeder zweiten Terrasse sich Inseln bilden, erklären Parschau und Mitarbeiter [PAR96/97], wie in Kapitel 6.3.4 noch ausführlich diskutiert, mit der bevorzugten Besetzung von hcp-Kantenplätzen. Sind die Stufen der (0001)-Oberfläche monoatomar, so weist nur jede zweite Stufe diese Art von Kantenplätzen auf, während auf der benachbarten Terrasse die Kantenplätze eine fcc-Symmetrie, mit einer etwas geringeren Koordination, aufweisen. Das Adatom bevorzugt wegen der höheren Koordination den hcp-Kantenplatz, so dass zunächst die Stufenkanten dieser Terrassen dekoriert werden und erst einmal das weitere zweidimensionale Inselwachstum überwiegend auf diesen Stufen erfolgt.

Der bei 700 K Temperaturen präparierte Kupferfilm ist relativ glatt und weist keine beobachtbaren misfit-Dislokations-Strukturen auf. Die Korrugation beträgt ca. 0,4 Å.

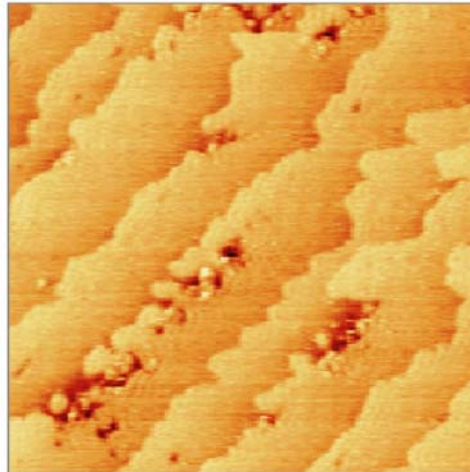


**Abb. 6.3.5:** RTM-Aufnahme, der bei unterschiedlichen Temperaturen präparierten Probe;  $\Theta_{\text{Cu}} = 0,3 \text{ ML}$   
 a)  $T = 300 \text{ K}$ ,  $1192 \text{ \AA} \times 1192 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U = 8 \text{ mV}$ ;  
 b)  $T = 700 \text{ K}$ ,  $709 \text{ \AA} \times 709 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.28 \text{ nA}$ ,  $U = 9 \text{ mV}$

Auf Grund von experimentellen Schwierigkeiten war es leider nicht möglich, im Submonolagenbereich noch höhere Kupferbedeckungen als 0,44 ML zu untersuchen. Wie jedoch die vorliegenden RTM-Aufnahmen zeigen, wird das Wachstum sehr stark von den äußeren Parametern wie Präparationstemperatur und Aufdampftrate bestimmt. Vieles deutet darauf hin, dass sich bei ausreichend hoher Präparationstemperatur (ca. 700 K) eine relativ geschlossene erste Kupferlage bildet, bevor dann dreidimensionales Wachstum einsetzt.

### Der Bi- bzw. Multilagenbereich

Abbildung 6.3.6 zeigt die RTM-Aufnahme eines 1,2 ML dicken Kupferfilms präpariert bei 400 K. Dieses Bild zeigt nur noch wenig Bereiche der Rhenium-Oberfläche, die von Kupfer noch nicht bedeckt sind (sehr dunkle Areale). Die erste Kupfer-Lage wird also komplett geschlossen.



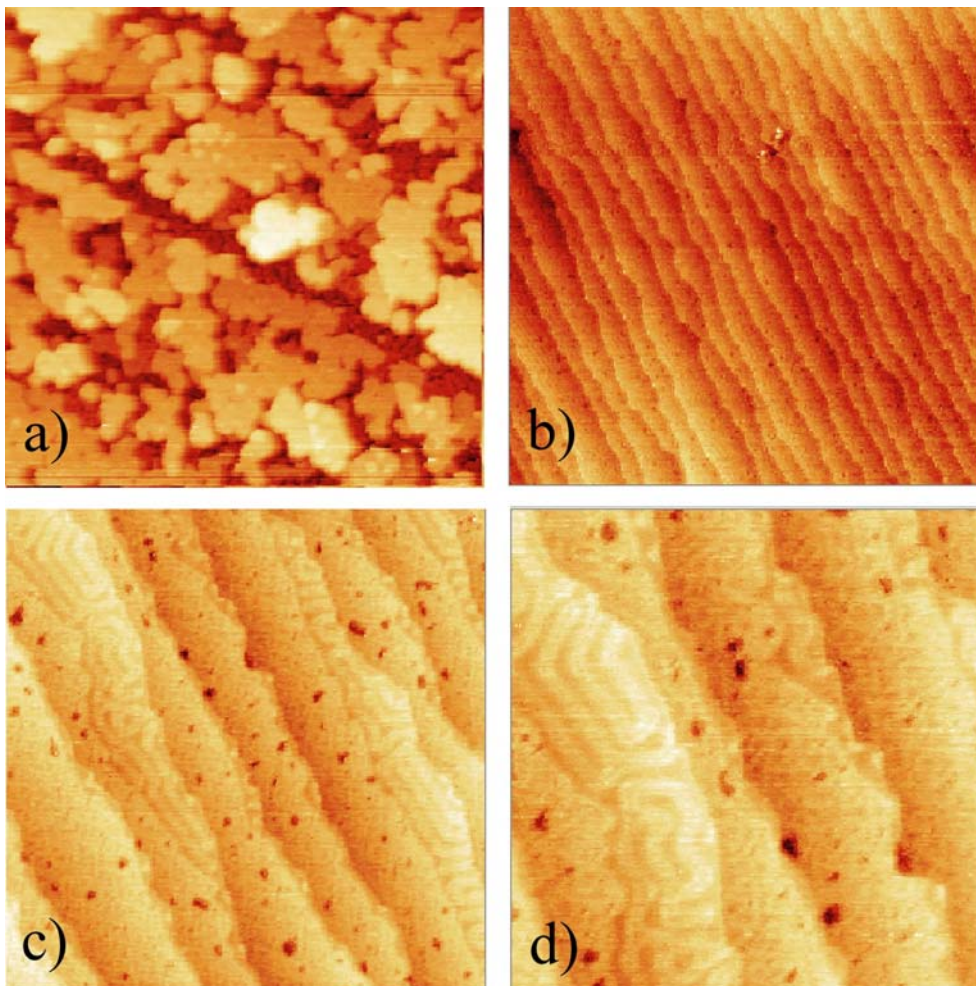
**Abb. 6.3.6:** RTM-Aufnahme eines 1,2 ML dicken Cu-Films nach Deposition bei 400 K;  $1192 \text{ \AA} \times 1192 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.57 \text{ nA}$ ,  $U = 6 \text{ mV}$  (dunkle Stellen: Re, sehr helle Bereiche: Inseln der zweiten Lage)

Inseln der zweiten Lage sind kompakt und befinden sich ausschließlich an den Stufenkanten. Vier weitere Aufnahmen zeigen einen 1,5 ML dicken Kupferfilm, der bei 350 K hergestellt und später mehrere Minuten bei 900 K getempert wurde.

Nach Präparation bei 350 K weist der Film in dem hier untersuchten makroskopischen Bereich der Kristalloberfläche dreidimensionales Wachstum auf (Abb. 6. 3.7 a)). Mindestens 3 Lagen sind gleichzeitig geöffnet. Die einzelnen Terrassen sind allerdings nur undeutlich erkennbar. Die dreidimensionalen Inseln weisen eine kompakte aber keine einheitliche Struktur auf. Durch Erhöhung der Substrattemperatur zerfließen diese Inseln. Es bildet sich ein relativ glatter Film, bei dem die einzelnen Terrassen wieder deutlich zu erkennen sind (Abb. 6.3.7 b)).

Wie die RTM-Aufnahmen mit höherer Auflösung zeigen (Abb. 6.3.7 c) und d)), ist die erste Lage Kupfer annähernd komplett geschlossen. Es lassen sich Kupfer-Gebiete zweier unterschiedlicher Wachstumsmoden unterscheiden. Die wenigen dunklen Punkte, die nur bei

dem einen Strukturtyp vorhanden sind, rühren vom noch unbedeckten Rhenium her. Die relativ glatte Struktur wird der ersten Monolage zugeordnet. Die Korrugation zwischen diesem und dem zweiten Strukturtyp beträgt ca. 1 Å. Letzterer weist mäanderartige Muster auf. Im Gegensatz zum Wachstum innerhalb der ersten Lage zeigen diese Inseln des zweiten Strukturtyps, die der zweiten Monolage zugeordnet werden können, eine charakteristische Korrugation, die sich in der Bildung leicht erhöhter Streifen äußert. Zum Teil sind auch Doppelstreifen erkennbar. Diese weisen eine Periodizität von ca. 38 Å auf. Nur bedingt ist eine Vorzugsrichtung dieser Streifen zu erkennen. Wie weiter unten noch ausführlich diskutiert (Kap. 6.3.4), kann diese Art von Struktur ähnlich wie bei dem Cu/Ru-System ([GÜN95], [HWA92/1], [PÖT91/2], [PÖT91/1]) mit dem Übergang von hcp- und fcc-Bereichen in der zweiten Cu-Lage erklärt werden. Die Distanz von 38 Å korrespondiert mit dem Abstand von 15 Kupfer-Atomen der zweiten Lage, die sich über 14 Substrat-Grundgitterplätze verteilen.



**Abb. 6.3.7:** RTM-Bilder der bimetallicen Cu/Re(0001)-Oberfläche aufgenommen nach Deposition von  $\Theta_{\text{Cu}} = 1,5$  ML;  
a)  $T_{\text{ads}} = 300$  K,  $886 \text{ \AA} \times 886 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.12$  nA,  $U = 4$  mV;  
anschließend wurde die Probe 10 min bei 900 K getempert  
b)  $3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.24$  nA, 4 mV;  
c)  $1043 \text{ \AA} \times 1043 \text{ \AA}$ ,  $I = 0.20$  nA, 3 mV;  
d)  $596 \text{ \AA} \times 596 \text{ \AA}$ , 0.20 nA, 3 mV

Auf Grund der experimentellen Gegebenheiten war es leider nicht möglich, weitere Bedeckungen zu untersuchen. Besonders interessant wären auch RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung gewesen, die wir leider nie erreicht haben. Wie die bisherigen Ergebnisse, speziell die der RTM-Untersuchungen zeigen, weist das System Cu/Re(0001) viele Ähnlichkeiten mit den bereits sehr intensiv untersuchten bimetallic Systemen Ag/Re(0001) und Cu/Ru(0001) auf, mit denen wir unser System in der später folgenden Diskussion auch vergleichen werden.

### 6.3.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Trotz intensiver Bemühungen konnte keinerlei LEED-Überstruktur der Kupfer-Filme festgestellt werden.

LEED-Bilder im untersuchten Bedeckungsgradbereich bis  $\Theta_{\text{Cu}} = 5$  ML zeigten lediglich die Re-Grundgitterreflexe, die mit zunehmender Bedeckung diffuser wurden.

Wagner ([WAG03/99]), der ebenfalls Untersuchungen am System Cu/Re(0001) durchgeführt hat, konnte eine (14 x 14)-Überstruktur im Bedeckungsbereich von 0,8 ML bis 4 ML nach Deposition bei Raumtemperatur nachweisen. Dabei bilden sich hexagonale Satelliten um die Rhenium-Reflexe. Demnach bildet Kupfer bereits ab Bedeckungen  $\Theta_{\text{Cu}} > 0,8$  ML mehr oder weniger große homogene Lagen bzw. Inseln, welche die charakteristische Kupfer-Gitterkonstante aufweisen. Ähnliche Überstrukturen wurden bereits bei den Systemen Au/Re(0001) [WAG03], Au/Ru(0001) [HAR87], Cu/Ru(0001) [CHR80] beobachtet. Die von Wagner [WAG03] gefundene (14 x 14)-Überstruktur kann mit einer uniaxialen Anordnung von 15 Kupferatomen über 14 Rheniumatomen erklärt werden. Erst ab Bedeckungen  $\Theta_{\text{Cu}} > 8$  ML beobachtet Wagner [WAG03] die Ausbildung der (1 x 1)-Struktur des Grundgitters von Kupfer.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Wagner fanden He und Mitarbeiter [HE90] für einen 2,2 ML dicken Film eine (10 x 1)-Überstruktur. In diesem Fall kommt es zu einer Wellung der Lage vorzugsweise in der (01-10)-Richtung, und die Periodizität beträgt nur 10 Atome. Für den Submonolagenbereich beobachten die Autoren eine (2 x 2)- Überstruktur. Dies scheint auf den ersten Blick recht ungewöhnlich zu sein. Wie wir selbst gefunden haben, bildet beispielsweise auch Sauerstoff solche Überstrukturen. Es ist also nicht ausgeschlossen, dass die von He und Mitarbeiter beobachtete (2 x 2)-Überstruktur auf Restgaseinflüsse zurückzuführen ist.

### 6.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zum System Kupfer/Rhenium(0001)

Abschließend werden in diesem Kapitel die erhaltenen Ergebnisse zum bimetallicen Cu/Re-System zusammengefasst und diskutiert. Dabei interessieren besonders die strukturellen und morphologischen Eigenschaften. Das von Behm und Mitarbeitern mittels RTM bereits sehr gut untersuchte System Cu/Ru(0001) weist eine sehr große Ähnlichkeit mit unserem System auf. Nachfolgend werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede beider bimetallicer Systeme herausgearbeitet. Eine ausführliche Diskussion der energetischen und kinetischen Verhältnisse an diesem System erfolgt im Vergleich zum bimetallicen System Au/Re(0001) in Kapitel 6.4.

Im Thermodesorptionsspektrum werden insgesamt drei TD-Zustände beobachtet, wobei der  $\beta_1$ -Zustand nicht sehr gut aufgelöst werden konnte. Der  $\beta_2$ -Zustand, der von der Desorption aus der ersten Monolage herrührt, weist ein Desorptionsmaximum bei  $T_{\max} = 1114$  K auf. Ein weiterer Desorptionszustand  $\beta_1$  auf der Tieftemperaturseite des  $\beta_2$ -Zustandes, der der Desorption aus der zweiten Adsorbatlage entspricht, wird größtenteils überlagert vom Multilagenzustand. Der  $\beta_1$ -Zustand weist nach einer Anfangsbedeckung von 3,4 ML ein Desorptionsmaximum bei 1058 K auf. Der  $\alpha$ -Zustand mit einem Desorptionsmaximum von  $T_{\max} = 1077$  K ( $\Theta_{\text{Cu}} = 11$  ML) entspricht der Desorption aus der Multilage.

Die Desorption des  $\beta_2$ -Zustandes erfolgt nach einer Kinetik 0. Ordnung. Für den  $\alpha$ -Zustand beobachtet man zwar eine Verschiebung der Temperatur am Desorptionsmaximum mit zunehmender Bedeckung, jedoch ist keine gemeinsame Anstiegsflanke erkennbar. Auf Grund der Beeinflussung durch den  $\beta_1$ -Zustand lässt sich die genaue Kinetik des  $\alpha$ -Zustandes schwer aus den TD-Spektren bestimmen. Da es sich bei der Desorption aus der Multilage jedoch um eine Desorption unabhängiger Teilchen handelt, wird eine Kinetik 0. Ordnung angenommen. Nach Redhead wurde die Desorptionsenergie mit 333 kJ/mol für den  $\alpha$ -Zustand und 291 kJ/mol für den  $\beta_2$ -Zustand bestimmt. Erstere liegt im Bereich der Sublimationsenthalpie von Kupfer.

Wie die RTM-Ergebnisse zeigen, ist das Wachstum von Kupfer sehr stark von den Präparationsbedingungen abhängig. Während sich bei tiefen Temperaturen relativ kleine kompakte und zum Teil fraktale Strukturen ausbilden, fließen diese bei höheren Temperaturen zusammen, und es bildet sich ein mehr oder weniger homogener Film. Bei hohen Präparationstemperaturen wird die erste Monolage annähernd komplett geschlossen, bevor die zweite Lage beginnt aufzuwachsen. Sowohl im Submonolagenbereich als auch in der zweiten Lage werden misfit-Dislokations-Strukturen beobachtet. Diese äußern sich in der Bildung von annähernd dreieckigen Gebilden im Submonolagenbereich und mäanderartigen Strukturen im Bilagen-Bereich. Diese Strukturen sind möglicherweise für die Ausbildung eines (14 x 14)-LEED-Musters verantwortlich, wie es von Wagner [WAG03] an diesem bimetallicen System beobachtet wurde.



### 6.3.4.1 Struktur und Wachstum

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, wird für das System Cu/Re keine Legierungsbildung beobachtet, wenn die Komponenten direkt miteinander vermischt und anschließend erhitzt werden. Da auch Wagner [WAG03] in seinen Untersuchungen an diesem System keinen Hinweis auf eine starke chemische Wechselwirkung gefunden hat, können wir eine Legierungsbildung zwischen Kupfer und Rhenium während unserer gesamten Untersuchungen ausschließen.

Nach Bauer [BAU58] lässt sich das makroskopische Wachstum entsprechend den Überlegungen in Kapitel 2.1 vorhersagen. Unter Berücksichtigung von Gleichung 6.1 und den Werten der Oberflächenenergien von Rhenium mit  $3,6 \text{ J/m}^2$  und Kupfer mit  $1,82 \text{ J/m}^2$  erhalten wir für die Grenzflächenenergie  $\sigma_{A,S}$  einen Wert von  $0,3 \text{ J/m}^2$ . Mit Gleichung 2.1 erhält man dann für den Bauerschen Energieterm  $\Delta = -1,48 \text{ J/m}^2$ . Unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen sollte das Wachstum demnach Lage für Lage (Frank van der Merwe- Wachstum) erfolgen, wobei nach Komplettierung der ersten Lage das Adsorbat auch weiter inselartig aufwachsen kann (Stranski-Krastanov-Mechanismus). Kupfer weist mit  $255,6 \text{ pm}$  einen etwas kleineren Atomabstand als Rhenium mit  $274,1 \text{ pm}$  auf. Dies äußert sich unter anderem auch in dem relativ geringen Wert der Grenzflächenenergie  $\sigma_{A,S}$ . Der nach Gleichung 2.4 bestimmte Gittermisfit beträgt  $f = -6,75 \%$ . Nach den Überlegungen in Kapitel 2 sollte das Wachstum zumindestens in der ersten Adsorbatlage pseudomorph erfolgen.

#### Der Submonolagenbereich

Nach Deposition bei Raumtemperatur beobachten wir für sehr kleine Bedeckungen fast ausschließlich heterogene Keimbildung. Dies spricht für eine hohe Mobilität der Kupferatome und starke attraktive Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen. Nach He und Mitarbeitern [HE90], die nach Deposition bei  $115 \text{ K}$  eine geordnete  $(10 \times 1)$  Kupfer-LEED-Überstruktur nachgewiesen haben, kommt es bei dem hier untersuchten bimetallic System bereits bei Temperaturen weit unterhalb von Raumtemperatur zu einer erhöhten Oberflächendiffusion. Grund dafür ist unter anderem auch die geringe Korrugation der (0001)-Oberfläche von Rhenium. Bei ausreichend hohen Temperaturen stellen die Terrassen annähernd glatte Flächen da, auf denen sich die Kupferatome frei bewegen können, bis sie dann in den Potentialmulden der Stufenkanten regelrecht gefangen werden. Mit zunehmender Bedeckung werden die Stufenkanten komplett dekoriert, dabei ragen die Äste der fraktalen Strukturen weit auf die Terrassenfläche hinaus. Vereinzelt werden auch Inseln auf der freien Terrassenfläche beobachtet. Letztere müssen nicht unbedingt aus homogenen, sondern können auch aus heterogenen Keimbildungszentren entstanden sein. Da die heterogenen Keime an den Stufenkanten mit zunehmender Bedeckung sich auf die Terrassen ausdehnen, ist es auch vorstellbar, dass ein ursprünglich heterogen gebildeter Keim wächst, bis sich ein stabiler weit auf die Terrassenfläche hinausragender Inselast gebildet hat. Durch Abdiffundieren von einzelnen Atomgruppen kann sich diese Insel jedoch teilen, und es bildet sich eine weitere Insel auf der freien Terrassenfläche. Auf Grund der ausgedehnten relativ

schmalen und weit auf die Terrassen herauswachsende Äste der an den Stufenkanten heterogen gebildeten Inseln ist dieser Prozess sehr wahrscheinlich. Ausschließlich heterogene Keimbildung wurde auch beim Wachstum der anderen Edelmetalle Gold und Silber auf Ru(0001) bzw. Re(0001) gefunden: RTM-Aufnahmen vom System Ag/Re(0001) [PAR97] zeigen selbst bei Bedeckungen von ca. 0,3 ML, aufgedampft bei 300 K, keine einzelnen Inseln auf den Terrassen. Die Inselnform ist der unseren sehr ähnlich. Beim System Au/Ru(0001) [PÖT91/1] wird nur im Bereich großer Stufendichten ausschließlich heterogene Keimbildung beobachtet. Die Inselnform hingegen unterscheidet sich etwas von der unseren. Gold bildet nämlich in diesem Oberflächenbereich fingerähnliche Strukturen, wobei diese offenbar eine bevorzugte Richtung einnehmen. Auf sehr großen Terrassen kommt es auch zur Inselbildung auf den freien Terrassenflächen. Diese Strukturen haben die typisch dendritische Gestalt, wie es bereits für verschiedene andere bimetallische Systeme beobachtet wurde wie z.B. Ag/Pt(111) ([BRU94], HOH96), [RÖD95]) und Au/Pd(111) [GLE97].

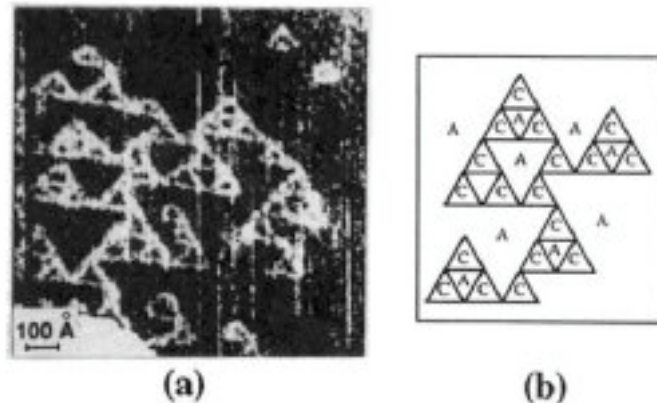
Ab einem mittleren Bedeckungsgradbereich bilden sich dann relativ kompakte zweidimensionale Strukturen. Wie Abbildung 6.3.8 zeigt, wurden ähnliche Strukturen bereits beim System Cu/Ru(0001) [PÖT91/1] beobachtet.



**Abb. 6.3.8:** RTM-Bild der Cu/Ru(0001)-Oberfläche nach Deposition von  $\Theta_{\text{Cu}} < 0,5$  ML bei RT ( $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$ ,  $I = 1,6 \text{ nA}$ ,  $U = 20 \text{ mV}$ ) [PÖT91/1]

Diese kompakten Strukturen weisen zum Teil eine dreieckige Gestalt auf. Auch diese Strukturen wurden bereits beim System Cu/Ru(0001) [PÖT91/2] im Submonolagenbereich gefunden. Pötschke und Mitarbeiter erklären diese Strukturen, deren Bildung durch die Gitterfehlpassung von Adsorbat und Substrat hervorgerufen wird, mit der Besetzung von hcp- und fcc-Bereichen durch Kupferatome. Abbildung 6.3.9 zeigt ein RTM-Bild dieser dreieckigen Strukturen beim System Cu/Ru(0001) und daneben das schematische Modell, welches die hcp- und fcc-Bereiche kennzeichnet. Nach Pötschke und Mitarbeitern weisen die Dreiecke immer dieselbe Orientierung auf, wobei ihre Seiten mit der dicht gepackten (100)-Richtung der Substratome zusammenfallen. Die durchschnittliche Kantenlänge dieser

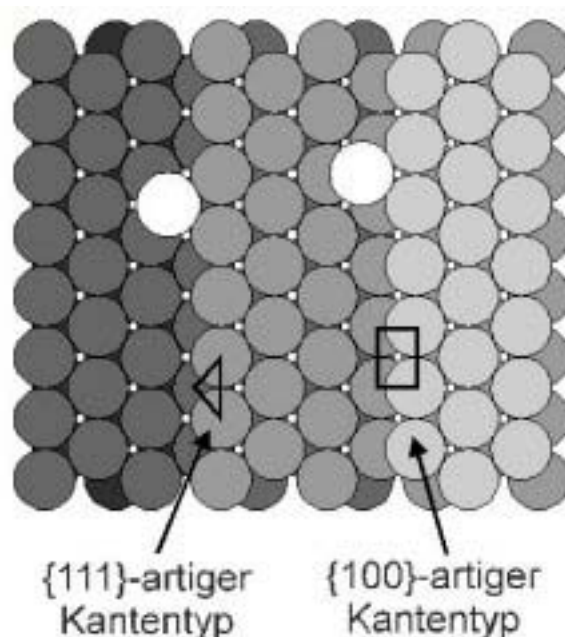
Strukturen geben Sie mit 50 Å bis 100 Å an, wobei eine Länge von 150 Å nie überschritten wurde. Größere Strukturen sind instabil, zerfallen und bilden ein neues Netzwerk kleinerer dreieckiger Gebilde. Vergleichsweise dazu fanden wir eine maximale Kantenlänge von 36 Å. Demnach ist diese Art von misfit-Dislokations-Strukturen auf Rhenium weniger stabil als auf der vergleichenden Ruthenium-Oberfläche. Grund dafür ist vermutlich der größere Gittermisfit des Cu/Re-Systems mit  $-6,75\%$ . Dieser ist mit  $-3,55\%$  für das System Cu/Ru etwas kleiner (Atomabstand (Ru) = 265 pm (www.webelements.com)).



**Abb. 6.3.9:** Defektstrukturen in der ersten Cu-Schicht auf Ru(0001) ( $\Theta_{\text{Cu}} = 1,3 \text{ ML}$ ,  $T_{\text{ann}} = 520 \text{ K}$ ) [PÖT91/2]  
 a) RTM-Bild (1100 Å x 1100 Å) zeigt die charakteristischen dreieckigen Strukturen  
 b) Schematisches Modell, welches die hcp- (A) und fcc-Bereiche (B) kennzeichnet

Bei erhöhten Substrattemperaturen koaleszieren die Inseln und bilden einen kompakten Kupferfilm. Wie auch bei den Systemen Ag/Re(0001) [PAR96/97], Co/Re(0001) [PAR96] und Co/Cu(111) [FIG93] gefunden, beobachten wir für eine Cu-Bedeckung von 0,3 ML nach Tempern bei 700 K (Abb. 6.3.5) Inselbildung auf jeder zweiten Terrasse. Parschau und Mitarbeiter [PAR96/97] erklären dieses Verhalten mit der bevorzugten Besetzung von hcp-Kantenplätzen. Wie aus Abbildung 6.3.10 hervorgeht, liefern monoatomare Stufen der (0001)-Oberfläche auf Grund der Stapelfolge des hcp-Kristalls abwechselnd dreifach-koodinierte Adsorptionsplätze mit einer  $\{111\}$ -artigen Mikrofacettierung (hcp-Symmetrie) der Kantenatome bezüglich der darunter liegenden Atomschicht, bzw. an der nächsthöheren Stufe eine  $\{100\}$ -artige Kantengeometrie (fcc-Symmetrie). Das Adatom bevorzugt wegen der höheren Koordination den hcp-Kantenplatz (111-Mikrofacettierung), so dass zunächst die Stufenkanten dieser Terrassen dekoriert werden und erst einmal das weitere zweidimensionale Inselwachstum überwiegend auf diesen Stufen erfolgt.





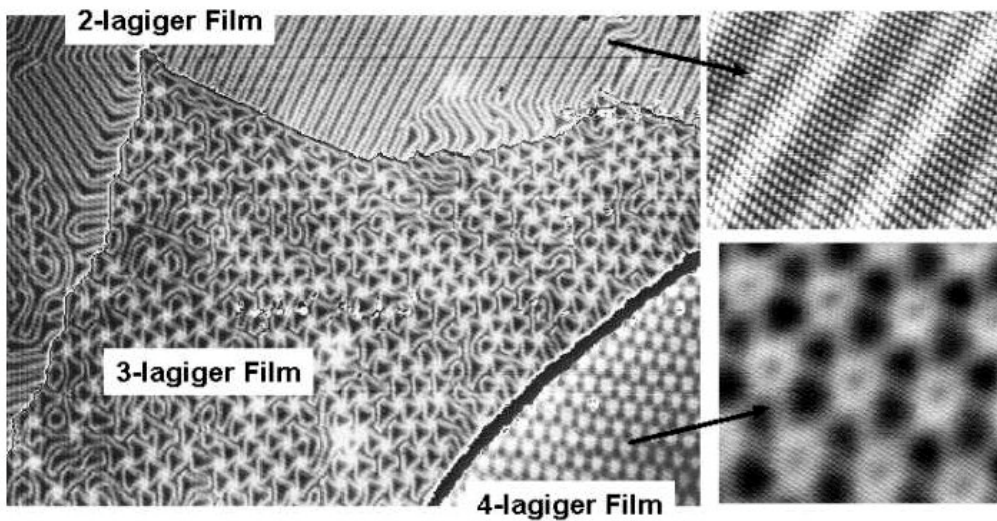
**Abb. 6.3.10:** Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse an benachbarten Terrassen der Re(0001)-Oberfläche. Monoatome Stufen weisen abwechselnd Kantenplätze mit einer {111}-artigen (hcp-Symmetrie) bzw. {100}-artigen Mikrofacettierung (fcc-Symmetrie) auf [PAR96].

Auf der vergleichbaren Ru(0001)-Oberfläche konnten Günther et al. [GÜN95] mittels atomar aufgelöster RTM-Aufnahmen zeigen, dass ein 1 ML dicker Cu-Film, präpariert bei 500 K eine pseudomorphe Anordnung der Kupferatome aufweist. Damit bestätigen sie die Ergebnisse anderer Autoren ([ZAJ00], [PARK87], [KAL91], [AMM97]), die mit Hilfe weiterer Messmethoden erhalten wurden. Ein ähnliches Verhalten nehmen wir auch für das Cu/Re(0001)-System an. Wir konnten zwar kein atomar aufgelöstes RTM-Bild erhalten, jedoch weist der bei erhöhter Temperatur präparierte Kupferfilm nur eine geringe Korrugation auf und Dislokations-Strukturen sind nicht erkennbar. Ein weiteres Indiz ist das Fehlen einer LEED-Überstruktur im Submonolagenbereich.

### Der Bi- und Multilagenbereich

Aus den RTM-Messungen geht hervor, dass nach Deposition von  $\Theta_{\text{Cu}} = 1,2$  ML bei 300 K die Re-Oberfläche nahezu komplett mit Kupfer bedeckt ist. Wie unsere RTM-Aufnahmen weiterhin zeigen, tendiert Kupfer für größere Bedeckungen ( $\Theta_{\text{Cu}} = 1,5$  ML) nach Deposition bei Raumtemperatur zur Bildung von dreidimensionalen Inseln. Diese haben eine sehr kompakte Struktur. Ähnliche Beobachtungen haben auch Pötschke et al. [PÖT91/1] und Wolter et al. [WOL97] gemacht. Diese dreidimensionalen, mehrere Lagen hohen Inseln sind allerdings thermodynamisch nicht stabil. Durch Erhöhung der Proben temperatur zerfließen diese Inseln, und es bildet sich ein relativ glatter Film. Im Bilagen-Bereich beobachten wir einen zweiten Strukturtyp, der ein mäanderartiges Muster aufweist. Auch dieser Strukturtyp wurde bereits beim System Cu/Ru(0001) in RTM-Aufnahmen nachgewiesen ([PÖT91/1],

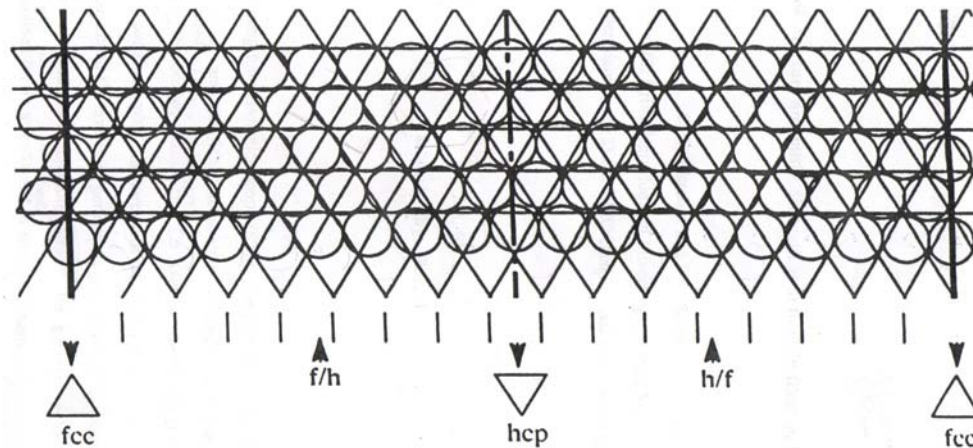
[PÖT91/2], [GÜN95]). Abbildung 6.3.11 zeigt von Günther et al. [GÜN95] erhaltene RTM-Aufnahmen eines 3 ML dicken Kupferfilms, welcher bis 660 K erhitzt worden ist.



**Abb. 6.3.11:** RTM-Bild der Cu/Ru(0001)-Oberfläche nach Deposition von  $\Theta_{\text{Cu}} \approx 3$  ML und anschließenden Erhitzen ([GÜN95], [www. Uni-ulm.de]); die linke Abbildung weist ein Größenausschnitt von 193 nm x 115 nm auf

In dieser Abbildung sind drei unterschiedliche Bereiche erkennbar, die mit verschiedenen lokalen Filmdicken identifiziert werden. Der untere und mittlere Bereich wird Gebieten der vierten bzw. dritten Lage zugeordnet. Diese werden weiter unten noch genauer diskutiert. Der obere Bereich stellt Inseln der zweiten Lage dar. Zu erkennen sind Doppelstreifen, die eine Vorzugsrichtung aufweisen, nämlich in die (120)-Richtung, also orthogonal zur dichtest gepackten Gitterrichtung. Ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so ausgeprägtes Verhalten fanden wir beim System Cu/Re(0001). Nur bedingt beobachten wir eine großflächige Ausbildung dieser Doppelstreifen mit Vorzugsrichtung. Dies kann zum einen an der Kristallbeschaffenheit liegen. Unser Kristall weist eine erhebliche Anzahl von Stufen auf, die durchschnittliche Terrassenbreite beträgt zwischen 50 Å und 100 Å, so dass von Stufenkanten unbeeinflusst diese Art von misfit-Dislokation-Struktur nur räumlich begrenzt wachsen kann. Andererseits wurden nur Untersuchungen bis zu einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Cu}} = 1,5$  ML vorgenommen. Es ist also auch möglich, dass mit zunehmender Bedeckung diese Strukturen wachsen und sich erst bei hohen Bedeckungen ausgeprägte Vorzugsrichtungen ausbilden. Das Doppelstreifenmuster ist ähnlich dem, wie es auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche beobachtet wurde ([WÖL89], [BAR90]). Die Bildung dieses sogenannten Herringbone-Musters erklären die Autoren mit einer uniaxialen Kontraktion der obersten Schicht mit einem periodischen Übergang zwischen fcc- und hcp- besetzten Bereichen. Analog kann man auch die Entstehung der Doppelstreifen bei den Systemen Cu/Ru(0001) und Cu/Re(0001) erklären. Zur Veranschaulichung dient Abbildung 6.3.12. Dargestellt ist eine Aufsicht auf die Besetzung der ersten und zweiten Kupferlage auf Ru(0001) [PÖT91/1]. In diesem Modell sind die Kupferatome der zweiten Lage entlang der (100)-Richtung derart angeordnet, dass 18 Cu-Atome der zweiten Lage auf 17 Cu-Atome der ersten Lage, die den Gitterparameter

von Ruthenium aufweisen, verteilt sind. Dabei wechseln sich hcp- und fcc-Bereiche periodisch ab. In den Übergangsregionen besetzen die Cu-Atome der zweiten Lage brückenähnliche Plätze, weshalb diese im Vergleich zu den Muldenplätzen etwas aus der Ebene herausragen.



**Abb. 6.3.12:** Modell der uniaxial relaxierten zweiten Cu-Schicht auf Ru(0001) [PÖT91/1], die um  $120^\circ$  zueinander angeordnete Linien stellen die erste Cu-Lage, die weißen Kreise die zweite Cu-Lage dar

Überträgt man diese Überlegungen auf das System Cu/Re(0001), so sollten (unter Berücksichtigung der Gitterparameter von Cu und Re) 15 Cu-Atome der zweiten Lage über 14 Cu-Atomen der ersten Lage angeordnet sein, wobei letztere die Gitterparameter von Re aufweist. Tatsächlich weisen diese Doppelstreifen eine Periodizität von  $38 \text{ \AA}$  auf, was einer Anordnung von 15 Kupferatomen bzw. 14 Re-Atomen entspricht. Diese Periodizität bestätigen auch die von Wagner [WAG03] an diesem System erhaltenen LEED-Überstrukturen.

Höhere Kupfer-Bedeckungen ( $\Theta_{\text{Cu}} > 1,5 \text{ ML}$ ) wurden von uns mittels RTM noch nicht untersucht. Jedoch erwarten wir auch für diesen Bedeckungsbereich ein ähnliches Verhalten wie auf Ru(0001). Mit Erhöhung der Schichtdicke nehmen im Kristall die Spannungen, die durch den Gittermisfit hervorgerufen werden, immer weiter zu. Dementsprechend kommt es innerhalb der dritten Monolage z.B. beim System Cu/Ru(0001) [GÜN95] zu einem triangular relaxiertem Wachstum. Erst die vierte Lage ist komplett relaxiert, und Kupfer wächst mit dem ihm eigenen Gitterparameter auf. Für einen  $3,3 \text{ ML}$  dicken Cu-Film beobachtete Wagner [WAG03] beim System Cu/Re(0001) das Auftreten weiterer LEED-Strukturen. Ammer et al. [AMM97] führt diese Art von LEED-Muster auf das Auftreten dreieckiger misfit-Dislokations-Strukturen zurück, wie sie mittels RTM für einen drei Monolagen dicken Film auf Ru(0001) [GÜN95] gefunden wurden.

Abschließend noch einige Überlegungen zum Multilagen-Filmwachstum.

Da wir im TD-Spektrum die Ausbildung eines weiteren Zustandes noch vor Sättigung des Monolagenzustandes beobachten, müssen wir annehmen, dass die erste Lage Kupfer noch

nicht komplett geschlossen ist, bevor die zweite Lage beginnt aufzuwachsen. Wie oben bereits angeführt, wird aber die erste Monolage bei weiterer geringfügiger Deposition komplettiert. Im TD-Spektrum ist dann ein zweiter Lagen-Zustand  $\beta_1$  zu erkennen, der der Desorption aus der zweiten Cu-Lage zugeschrieben wird. Wagner, [WAG03], der diesen TD-Zustand besser auflösen konnte, stellte fest, dass er bei einem Anfangsbedeckungsgrad sättigt, der doppelt so groß ist wie der, bei dem der Monolagenzustand sättigt. Erst nach Sättigung des  $\beta_1$ -Zustandes beobachtet er das Anwachsen des Multilagenzustandes. Dies spricht für ein Stranski-Krastanov-Wachstum ( $SK_2$ -Modus), bei dem zunächst nacheinander zwei Lagen Kupfer aufwachsen. Nach einer mehr oder weniger deutlichen Komplettierung dieser Lagen setzt Inselbildung ein. Auch die Ergebnisse der XPS- und AES- Intensitätsmessungen von Wagner [WAG03] lassen auf einen solchen Wachstumsmodus schließen. Die Komplettierung einer weiteren dritten Lage kann man auf Grund der bisher zu diesem System erhaltenen Ergebnisse nicht ausschließen. Auf der vergleichbaren W(110)-Oberfläche ist nach Reshöft et al. [RES99] eine dritte relaxierte Lage metastabil. Dreidimensionale Kristallite existieren bereits, bevor die dritte Lage komplett geschlossen ist. Ähnlich verhält es sich auch beim System Cu/Ru(0001) ([ZAJ00], [PÖT91/1]). Für beide Systeme wurde von den Autoren ein  $SK_2$ -Wachstum vorgeschlagen. Da der Misfit beim bimetallic System W/Cu mit  $-6,75\%$  genauso groß ist wie beim System Cu/Re, ist anzunehmen, dass sich unser System ähnlich verhält.