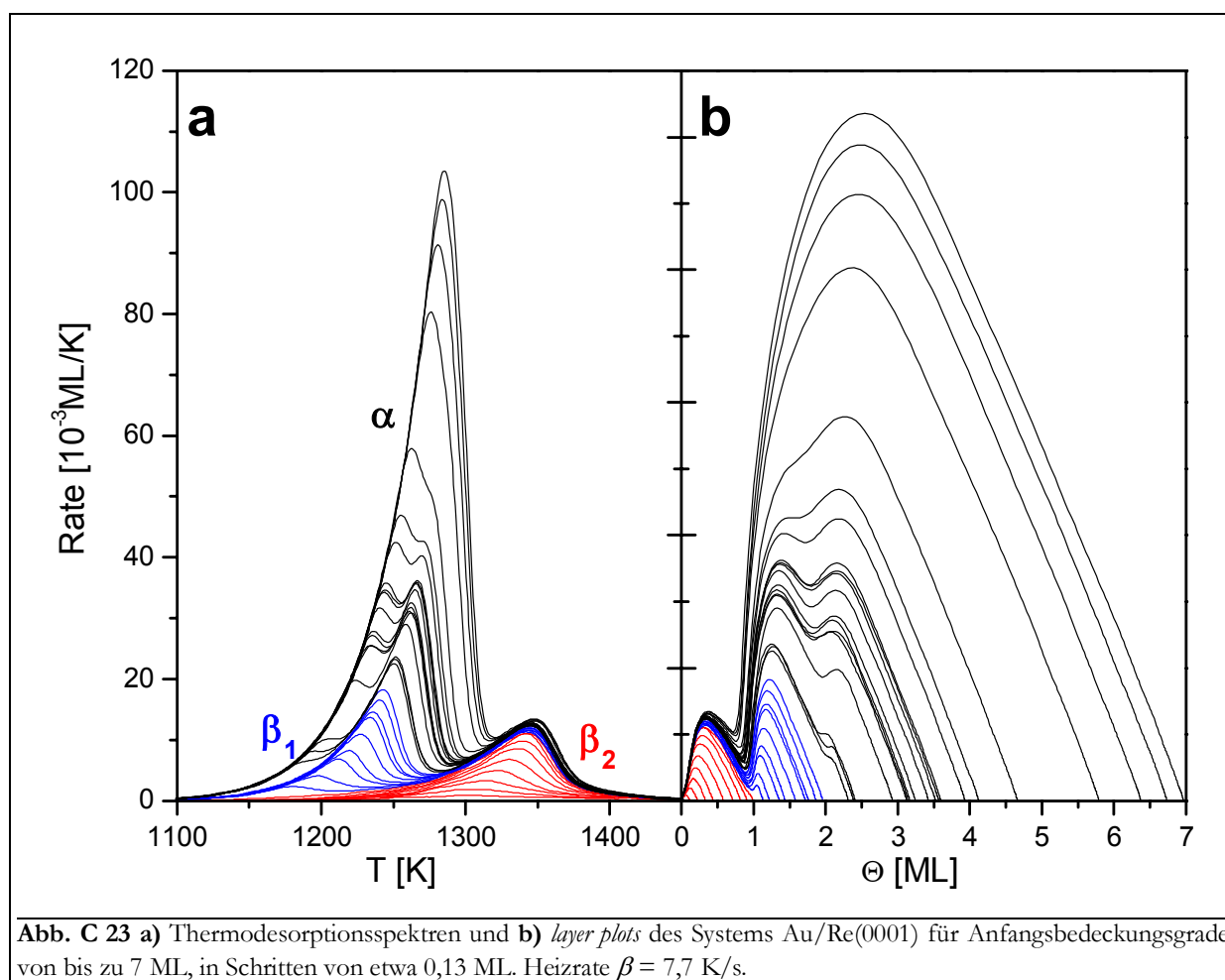


3. Das System Au/Re(0001)

3.1. Thermodesorptionsspektroskopie

3.1.1. Spektrenformanalyse

Zu Beginn der TD-Untersuchung des Systems Au/Re(0001) wurden Übersichtsspektren mit anfänglichen Bedeckungsgrad-Schrittweiten von etwa 0,13 ML von Proben gemessen, die Bedeckungsgrade bis zu 7 ML aufwiesen. Es wurde mit einer Heizrate von 7,7 K/s gearbeitet, um sowohl gute Intensitäten als auch eine gute Auflösung zu erhalten. In **Abb. C 23 a** ist die resultierende TD-Serie dargestellt.



Innerhalb der TD-Serie erkennt man drei Desorptionszustände, die mit α , β_1 und β_2 bezeichnet sind. Der Zustand bei tiefsten Temperaturen ist der **α -Zustand**, der sich ab 1100 K entwickelt. Alle Spektren, die zu diesem Zustand gehören, haben zu Beginn der Desorption einen gemeinsamen Verlauf in einer exponentiellen Anstiegsflanke. Die Maxima der einzelnen Spektren liegen auf bzw. sehr nahe bei der Flanke. Sofern nicht die β -Zustände entscheidenden Einfluß auf den weiteren Verlauf der Spektren nehmen, kommt es nach dem Passieren des Maximums zu einem steilen Abfall der Desorptionsrate.

In Kap. A 4.3 wurde beschrieben, wie aus den TD-Spektren *layer plots* berechnet werden können. Diese Transformation wurde für die TD-Serie durchgeführt. Das resultierende Spektrum ist

in **Abb. C 23 b** dargestellt. Die α -TD-Pfade zeichnen sich in einem weiten Bereich durch einen konstanten Anstieg aus. Dieser Bereich ist dem Beginn der Desorption zuzuordnen, also dem Teil der TD-Spektren, der durch die Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke charakterisiert ist. (In **Abb. C 23 b** liegt er auf der rechten Seite.)

Die Spektrienform des α -Zustandes kennzeichnet eine Desorptionsordnung von $n = 0$. Dies und der Umstand, daß der α -Zustand im Gegensatz zu den β -Zuständen nicht sättigt, läßt den Schluß zu, daß es sich um eine Desorption in Form einer Sublimation bzw. Multilagensdesorption handelt. Hierbei desorbieren die Teilchen aus einem unendlichen Vorrat und mit gleichen Bindungsenergien. Auf Grund der konstanten Desorptionsordnung von Null ist es möglich, die TD-Spektren mit dem natürlichen Logarithmus der Desorptionsrate über der reziproken Temperatur aufzutragen und aus der Steigung der erhaltenen Gerade (mit Gleichung (C1) - Polanyi-Wigner-Gleichung (A23) in logarithmierter Form) die Desorptionsenergie zu berechnen. Es konnte so eine E_{des} von 360 kJ/mol berechnet werden. Dieser Wert ist etwas geringer als die Literaturangaben zur Sublimationsenthalpie des Goldes von 366 kJ/mol [www_01] und 379,3 kJ/mol [LPS00/1].

Der α -Zustand hat bei einem Anfangsbedeckungsgrad von $\Theta_0 = 3$ ML sein Maximum bei 1225 K und 2,2 ML. Dies unterscheidet ihn von den α -Zuständen der Systeme Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001), bei denen jeweils der größte Anfangsbedeckungsgrad der β -Zustände erreicht wurde (Cu: 2 ML, Ag: 3 ML). Offenbar kommt es hier zu einer Wechselwirkung zwischen dem α - und dem β_1 -Zustand. Allerdings lassen sich auch bei Messungen mit kleinerer Heizrate und damit erhöhter Auflösung keine weiteren β -Zustände, etwa wie beim Silber, detektieren.

Zusätzlich zum Sublimationszustand α werden noch zwei weitere Zustände beobachtet, die der Desorption aus diskreten Goldlagen zugeordnet und deshalb mit β_1 und β_2 bezeichnet werden. Sie liegen bei höheren Temperaturen als der α -Zustand, wobei zu bemerken ist, daß der β_1 -Zustand näher am α - als am β_2 -Zustand liegt. Möglicherweise hat der β_1 -Zustand viel Ähnlichkeit mit dem α -Zustand. Beide **β -Zustände** sättigen, und zwar der β_1 -Zustand bei 2 ML und der β_2 -Zustand bei 1 ML. Dieses Verhalten wurde zur Eichung des Bedeckungsgrades der ersten Monolage benutzt.

Damit die β -Zustände eingehend untersucht werden können, wurden drei TD-Serien mit unterschiedlichen Heizraten aufgenommen (3,68 K/s; 7,7 K/s und 32,9 K/s). Dadurch konnte das Desorptionsgebiet um 65 K verschoben werden. Es wurde meistens mit sehr kleinen Schrittweiten (0,05 ML) im Anfangsbedeckungsgrad gearbeitet, um möglichst viele Informationen zu erhalten. Die drei TD-Serien sind mit den dazu gehörigen *layer plots* in **Abb. C 24** dargestellt. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Daten der Spektrenserien zusammengefaßt:

	β_1		β_2	
β [K/s]	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]	T_{max} [K]	Θ_{max} [ML]
3,68	1225	1,1	1320	0,28
7,7	1240	1,2	1340	0,28
32,9	1285	1,1	1385	0,3

Wie in **Abb. C 24** zu sehen, unterscheidet sich die Spektrienform des β_1 -Zustandes deutlich von der des β_2 -Zustandes. Ersterer zeichnet sich durch die Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke, ähnlich dem α -Zustand aus, die letzterem fehlt. Die Spektren des β_1 -Zustandes ver-

laufen fast bis zum Erreichen ihres Maximums in der exponentiellen Anstiegsflanke, um danach steil abzufallen und in den β_2 -Zustand überzugehen. Dieses Verhalten ist für eine Desorptionsordnung von Null kennzeichnend und kann einem zweidimensionalen Phasenübergang in der zweiten Adlage Gold zugeordnet werden, bei dem der Desorption von 2D-Gasteilchen der schnelle Übergang aus 2D-Inselteilchen vorgelagert ist, vgl. Kap. A 3.3.

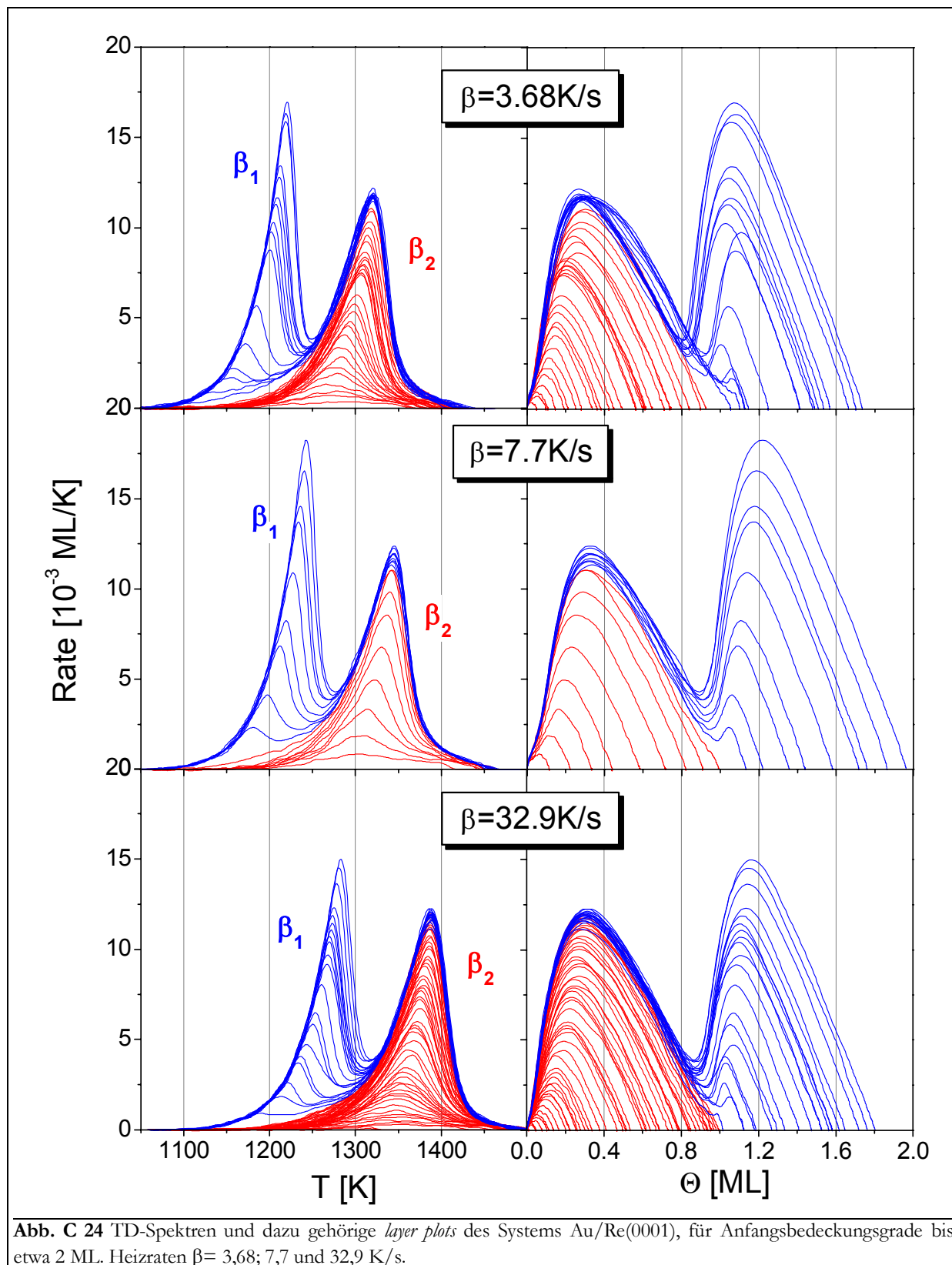


Abb. C 24 TD-Spektren und dazu gehörige *layer plots* des Systems Au/Re(0001), für Anfangsbedeckungsgrade bis etwa 2 ML. Heizraten $\beta = 3,68; 7,7$ und $32,9$ K/s.

Wie schon festgestellt wurde, hat der β_2 -Zustand eine von den anderen Zuständen stark abweichende Spektrenform. Es kommt hier nicht zur Ausbildung einer gemeinsamen Anstiegsflanke. Der Zustand kann als weitgehend symmetrisch bezeichnet werden. Die Temperaturmaxima der Spektren liegen auf Linien mit positivem Anstieg. Es können folgende Werte für die Verschiebung der Temperaturmaxima ΔT_{max} mit Erhöhung des Anfangsbedeckungsgrades von 0 auf 1 ML aus den Serien mit unterschiedlichen Heizraten aus **Abb. C 24** entnommen werden:

System	Au/Re(0001)			Au/Ru(0001)			Au/W(110)	Au/Mo(110)
β [K/s]	3,68	7,7	32,9	-	10	3,2	4,5	5,2
T_{max} [K]	1320	1340	1385	1320	1325	1270	1450	1335
ΔT_{max} [K]	50*	40	35	20	10	30*	20*	10
				[SBI91/1]	[HCH86/1] [Har87/d]	[NDM87/1]	[BBP75/1]	[Bau90/1] [PSE88/1]

Aus der Gegenüberstellung mit den Literaturwerten ist zu erkennen, daß es auch auf den glatten Oberflächen der Metalle Ru, W und Mo zum gleichen Verhalten des Au kommt. (Ebenso lassen sich Parallelen zur Desorption des Cu von der Re(0001)-Oberfläche mit $\beta = 31,8$ K/s ziehen, wo eine Maximaverschiebung von 40 K* auftritt.) Auch hier wird jeweils aus den Temperaturmaxima eine Linie mit positivem Anstieg gebildet. Die lineare Verschiebung der Maximatemperaturen kann ein Zeichen für eine Desorptionsordnung von $n = 1$ sein. Die Größe der Adsorbat-Wechselwirkungsenergie E_{ww} hätte dabei entscheidenden Einfluß darauf, daß die Maximatemperaturen nicht konstant bleiben. Dies wird auch von HARENDT [HCH86/1, Har87/d] konstatiert.

Die Linie, die durch die Maximaverschiebung der Serie mit 3,68 K/s gebildet wird, schneidet die Temperaturachse bei 1270 K. Im Gegensatz zu den Serien mit höherer Heizrate ist es hier allerdings so, daß die Maxima der Spektren bis zu einem Anfangsbedeckungsgrad von 0,2 ML bei 1280 K übereinanderliegen. Dieser Effekt tritt auch bei den in der Tabelle mit einem * gekennzeichneten Systemen auf, die mit kleiner Heizrate gemessen wurden.

Es erscheint als sicher, daß die Spektrenform (wie schon die der Systeme Cu;Ag/Re(0001)) durch den Phasenübergang der zweidimensionalen Verdampfung bestimmt wird, der auch beim β_1 -Zustand wirkt und in Kap. A 3.3 und Kap. A 3.4 beschrieben ist. Offenbar läuft die Desorption im vorliegenden Fall in einem Temperaturbereich ab, der oberhalb der kritischen Temperatur der Phasengrenze (Abb. A 12) liegt. Auch PAYNE et al. kommen nach Simulation der Gold-Desorption von der Mo(110)-Oberfläche zu diesem Schluß [PKP96/1]. Unterstützend kommt die Tatsache hinzu, daß sich die Spektrenform mit Verschiebung der Desorption zu tieferen Temperaturen (durch kleinere Heizraten) der der Cu/Re- bzw. Ag/Re-Systeme annähert (die eher durch die Desorption aus einem Phasengleichgewicht heraus gekennzeichnet sind).

Im Gegensatz dazu liegen bei der Au-Desorption von offenen Wolfram-Oberflächen die Temperaturmaxima konstant bei 1420 K (Au/W(111) [MSD91/1], Au/W(211) [KoB84/1]). Dies ist ein eindeutiges Kriterium für eine Desorptionsordnung von $n = 1$, die hier dadurch hervorgehoben wird, daß die Au-Adteilchen auf Grund der rauheren Oberflächenmorphologie nicht in der Weise miteinander wechselwirken können, daß es überhaupt zur 2D-Verdampfung kommen kann, vgl. auch Kap. 4.

Die *layer plots* aller drei Spektrenserien aus Abb. C 24 haben etwa die gleiche Form. Für den β_1 -Zustand ähnelt der Verlauf den bei den Systemen Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001) gefundenen, vgl. Kap. 1 und Kap. 2. Nach dem linearen Anstieg, der sich in dem Verlauf der TD-Spektren in der gemeinsamen Anstiegsflanke manifestiert, durchlaufen die TD-Pfade Maxima, die wie bei den

o. a. Systemen auf einer Linie liegen und die Phasengrenze der 2D-Verdampfung repräsentieren. Danach fallen sie schnell ab und gehen schließlich in den β_2 -Zustand über.

Der Anstieg der β_2 -TD-Pfade zu Beginn der Desorption ist ebenfalls relativ linear, jedoch läßt sich in allen drei Serien eine leichte Krümmung feststellen. Noch stärker ist diese für $\Theta_0 < 0,15$ ML ausgeprägt. Die Krümmung der TD-Pfade spiegelt die besondere Desorptionskinetik des Systems wider, die bereits beschrieben wurde. Die Maxima der β_2 -layer plots liegen ebenfalls auf gemeinsamen Linien. Diese schneiden die Θ -Achse bei 0,15 ML.

Wie bei Ag/Re(0001) und bei Cu/Re(0001) teilweise beobachtet, kommt es auch hier zu einem Weiterwachsen des β_2 -Zustandes im Bereich von 1 ML bis ca. 1,2 ML, was wiederum aus der gleichzeitigen Desorption von Teilchen aus der ersten und zweiten Lage in diesem Bereich resultiert.

In Kap. A 4.4 wurde beschrieben, wie man aus einer Serie von TD-Spektren Desorptionisothermen berechnet. Das Ergebnis der Transformationen der TD-Serien aus Abb. C 24 ist in Abb. C 25 dargestellt.

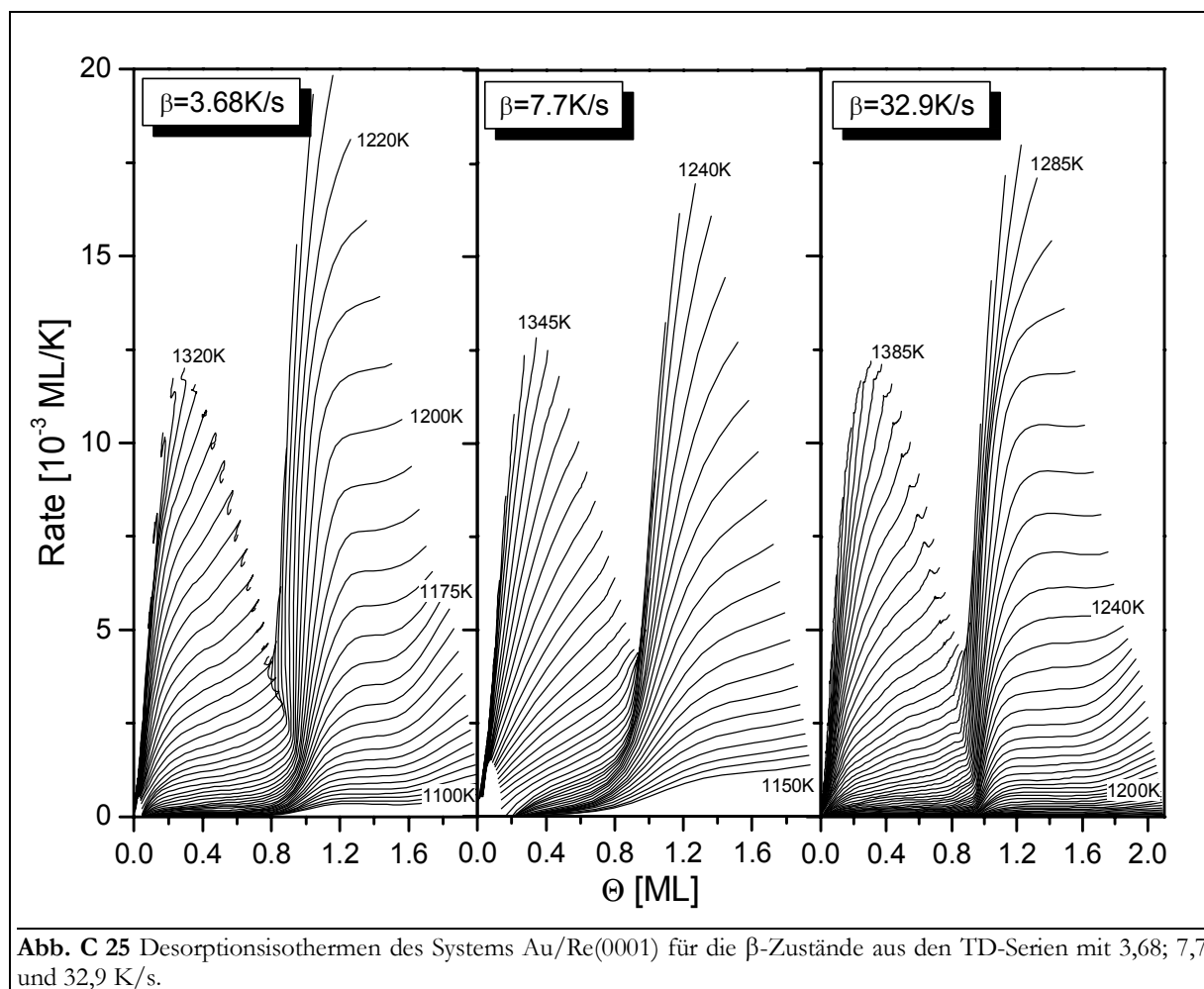


Abb. C 25 Desorptionisothermen des Systems Au/Re(0001) für die β -Zustände aus den TD-Serien mit 3,68; 7,7 und 32,9 K/s.

Im Gegensatz zur Desorption von Cu oder Ag von der Re(0001)-Oberfläche sind alle Isothermen des β_2 -Zustandes durch einen positiven Anstieg gekennzeichnet. Dies ist ein weiteres Anzeichen für die spezielle Desorptionskinetik dieses Zustandes und schließt eine Desorptionsordnung von $n = 0$ sicher aus. Aus den *order plots*, einer doppeltlogarithmischen Darstellung der Desorptionisothermen, läßt sich für diesen Bereich keine ganzzahlige Desorptionsordnung

bestimmen. Dies liegt an der Kompliziertheit der Desorption, die mit Gl. (A69) offenbar nicht vollständig beschrieben werden kann.

Der β_1 -Zustand (besonders der Serien mit 3,68 und 32,9 K/s) wird durch zwei Bereiche repräsentiert, in denen die Isothermen unterschiedliche Verläufe haben. Der erste Bereich erstreckt sich über Bedeckungsgrade von 1,2 bis 1,5 ML und bis zu Temperaturen etwa 20 K unterhalb der Maximumtemperatur. Hier zeigen die Isothermen einen horizontalen Verlauf, was die Desorption aus dem Gleichgewichtsgebiet der 2D-Verdampfung kennzeichnet. Außerhalb dieses Gebietes haben die Isothermen einen positiven Anstieg, der sich mit einer Desorptionsordnung von $n = 1$ in den *order plots* identifizieren läßt (wenn man von dem Gebiet mit $\Theta \approx 1$ ML absieht, in dem sich der Lagenübergang vollzieht).

Die gedachten Grenzlinien zwischen den beiden Bereichen stellen die Phasengrenze der 2D-Verdampfung dar, vgl. Kap. A 4.5 und Kap. 5. Im Gegensatz zur symmetrischen Form der Phasengrenzlinie nach einer einfachen thermodynamischen Näherung (BWA), s. Abb. A 12, ist der Verlauf dieser Phasengrenze stark asymmetrisch. Die kritische Bedeckung liegt hier nicht bei 0,5 ML, sondern bei etwa 0,35 ML. Hier spielen offenbar zusätzliche Phänomene eine Rolle. BAUER et al. beobachten denselben Verlauf der Phasengrenze für den Zustand der zweiten Lage des Systems Au/Mo(110). Sie schreiben diesen Effekt dem 2D-Übergang der Inselmorphologien von einer nadelartigen in eine isometrische Form beim Überschreiten des Bedeckungsgrades von 1,4 ML und den damit verbundenen elektronischen und kristallographischen Veränderungen zu [KoB84/2, PSB88/1, Bau90/1]. Solche strukturellen Übergänge werden auch von HILDNER et al. für Au/W(110) beobachtet [HJW97/1].

Der nicht abgebildete Bereich des α -Zustandes ist durch einen durchgängig horizontalen Verlauf der Desorptionsisothermen gekennzeichnet, was die Annahme der Desorptionsordnung von $n = 0$ unterstreicht und damit die Desorption als eine Art der Sublimation erklärt.

3.1.2. Desorptionsenergie

Analog zur Berechnung der Isothermen können auch Desorptionsisosteren erhalten werden. Dabei tragen alle Spektren von dem Bedeckungsgrad, der der einzelnen Isotherme zugeordnet

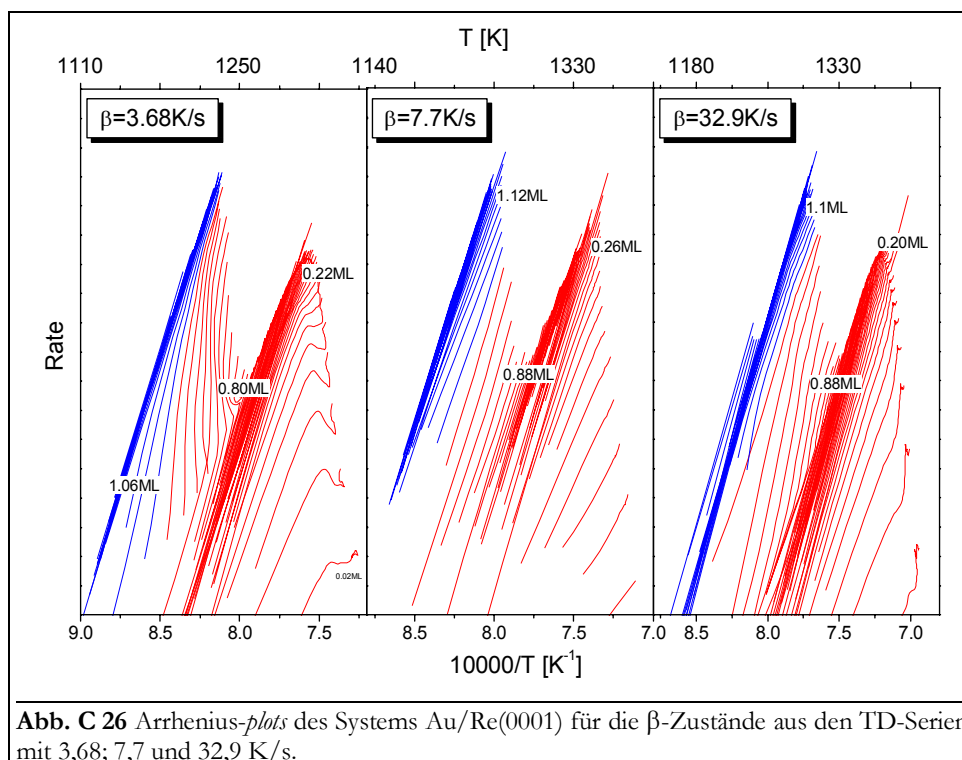


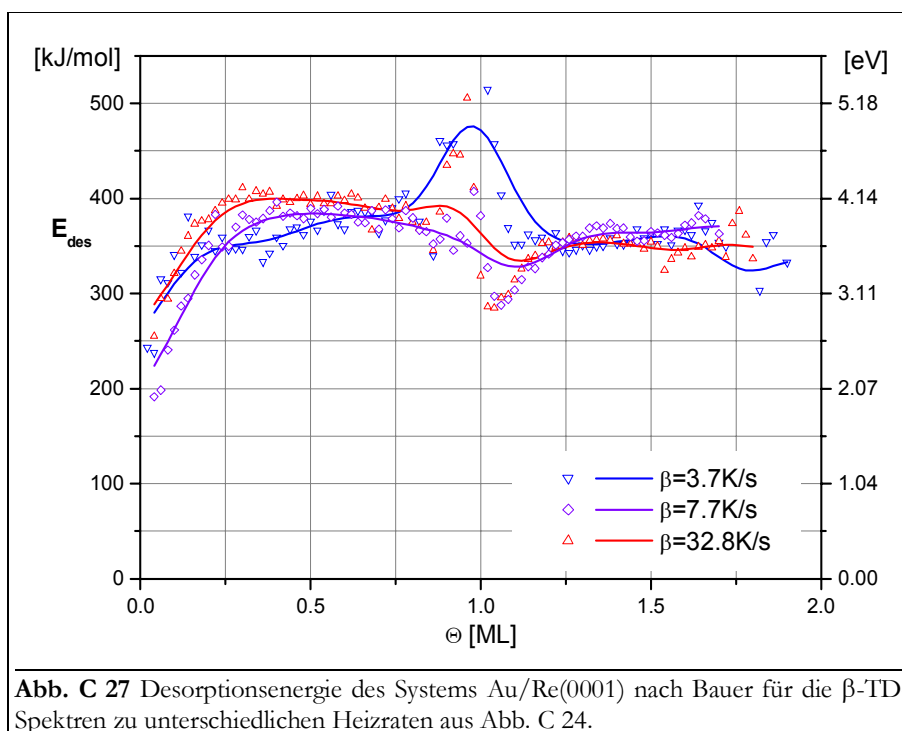
Abb. C 26 Arrhenius-plots des Systems Au/Re(0001) für die β -Zustände aus den TD-Serien mit 3,68; 7,7 und 32,9 K/s.

wird, zum Verlauf der Isostere bei. Stellt man derartige Graphen logarithmisch in der Desorptionsrate und reziprok in der Temperatur dar, so erhält man Arrhenius-*plots*, die im einfachsten Fall einen linearen Verlauf aufweisen sollten. Diesen kann wiederum die Desorptionsenergie nach Gl. (A75) (bzw. Gl. (A76) für Lebenszeitisosteren) entnommen werden. Ein repräsentativer Satz von Arrhenius-*plots* für die drei gemessenen TD-Serien ist in **Abb. C 26** dargestellt.

Auffällig ist als erstes, daß die Mehrzahl der Graphen tatsächlich linear ist, was auf eine einheitliche Desorptionskinetik hinweist. Eine Ausnahme bilden zwei Bereiche der TD-Serie mit $\beta = 3,68 \text{ K/s}$, und zwar mit $\Theta < 0,2 \text{ ML}$ und $0,8 \text{ ML} < \Theta < 0,9 \text{ ML}$. Diese Bereiche sind durch Steigungswechsel gekennzeichnet, die ein Hinweis auf die Nähe der Phasengrenze der 2D-Verdampfung sein könnten.

Weiterhin ist zu bemerken, daß die Arrhenius-*plots* aller drei Serien von etwa 1,2 ML an einen jeweils gemeinsamen Verlauf haben. Dies ist wohl ein Kennzeichen für die Desorption aus dem Gleichgewichtsgebiet der 2D-Verdampfung in der zweiten Lage. Ein solcher gemeinsamer Verlauf kann für den Bedeckungsgradbereich der ersten Lage nicht gefunden werden.

Wie o. a. ist es möglich, aus den Arrhenius-*plots* die Desorptionsenergie zu ermitteln. Nach dem Verfahren von SCHLATTERBECK, das sich auf Arbeiten von BAUER bezieht, werden auf numerischem Wege aus Lebenszeit-Arrhenius-*plots* E_{des} -Werte bestimmt. Nach diesem Verfahren wurden die drei TD-Serien ausgewertet. Der Verlauf der Desorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades ist in **Abb. C 27** wiedergegeben.



Zu **Beginn des Bedeckungsgradbereiches** (bis 0,25 ML) kommt es bei allen drei TD-Serien zu einem Anstieg der Desorptionsenergie, der bei ca. 250 bis 300 kJ/mol beginnt und bereits für die Au-Desorption von anderen Oberflächen beobachtet wurde: Au/Ru(0001) [KPS91/1, NOM87/1, Har87/d, HCH86/1], Au/W(110) [KoB86/1, BBP75/1], Au/Mo(110) [PSB88/1] (vgl. auch TDS-Literaturtabelle im Anhang). Hervorgerufen wird dies durch die zunehmende attraktive laterale Gesamt-Wechselwirkung der Gold-Atome auf Grund der zunehmenden Koordination.

Für die **TD-Spektren mit 3,68 K/s** steigt die Desorptionsenergie ab etwa 0,25 ML um ca. 80 kJ/mol bis auf einen Wert von 380 kJ/mol bei 0,75 ML fast linear an. Von diesem Punkt an

vergrößert sich der Anstieg, und es wird ein Wert von ca. 460 kJ/mol bei 1 ML erreicht. Diesen Verlauf kann man damit erklären, daß auf der Oberfläche hauptsächlich Teilchen in der 2D-Gasphase existieren, die mit größer werdendem Bedeckungsgrad immer mehr attraktive Wechselwirkungen ausbilden. Beim System Au/W(110), das auch mit kleiner Heizrate (4,3 K/s) vermessen wurde, konnte ein vergleichbarer Verlauf beobachtet werden [KoB86/1].

Demgegenüber stehen die Ergebnisse, die NIEMANTSVERDRIET et al. bei Messungen am System Au/Ru(0001) mit einer Heizrate von 3,2 K/s erhielten [NDM87/1]. Die Autoren geben ein Absinken der Desorptionsenergie im Bereich von 0 bis 0,7 ML von 400 auf 330 kJ/mol an und erklären dies mit repulsiven Adteilchenwechselwirkungen. Dies erscheint unwahrscheinlich, da auf Grund des Vergleiches mit dem System Au/Ru(0001) [MiW98/1] (und anderen, s. Literaturtabelle) auch Au-Atome auf der Ru-Oberfläche attraktive Wechselwirkungen ausbilden sollten. Eventuell könnte man allenfalls eine Verringerung der attraktiven Wechselwirkungen auf Grund von Verspannungen der Adlage annehmen.

Für die **TD-Serien mit höheren Heizraten** ist der Verlauf der Desorptionsenergie durch das Auftreten zusätzlicher Effekte im Verlauf der Desorptionsenergie der Serie mit 3,58 K/s gekennzeichnet. Zunächst kommt es zur Ausbildung eines Maximums bei 0,3 ML (380 kJ/mol für 7,7 K/s und 400 kJ/mol für 32,8 K/s), das ca. 50 kJ/mol über dem erwarteten Kurvenverlauf liegt. Die Ursache dafür kann nicht eindeutig geklärt werden. Auf jeden Fall scheinen entweder der Temperaturbereich der Desorption oder die Meßgeschwindigkeit eine Rolle zu spielen. Als zweite Besonderheit fällt auf, daß bei etwa 1 ML der Anstieg von E_{des} durch das Auftreten eines Minimums bei 1,05 ML begrenzt wird und E_{des} nur etwa 350 kJ/mol erreicht.

Ein etwa konstanter Verlauf der Desorptionsenergie wird für Au/Ru(0001) bei $\beta = 10$ K/s gefunden [KPS91/1, Har87/d, HCH86/1]. BAUER et al berichten über einen konstanten Verlauf mit einem starken Abfall der Desorptionsenergie ab 0,7 ML für Au/W(110) [BBP75/1] und für Au/Mo(110) [PSB88/1]. Der bedeckungsgradunabhängige Teil der Desorptionsenergie wird jeweils mit attraktiven Wechselwirkungen der Adteilchen in einer Lage erklärt und das Absinken mit Wechselwirkungen der Adteilchen aus verschiedenen Lagen.

Im **Bereich von 1 ML bis 2 ML** kommt es zunächst, wie o. a., bei höheren Heizraten zum Auftreten eines Minimums bei 1,05 ML. Dieses könnte durch einen ps-cp-Übergang hervorgerufen werden, der auftritt, sobald die zweite Adlage beginnt sich auszubilden. Bei der TD-Serie mit

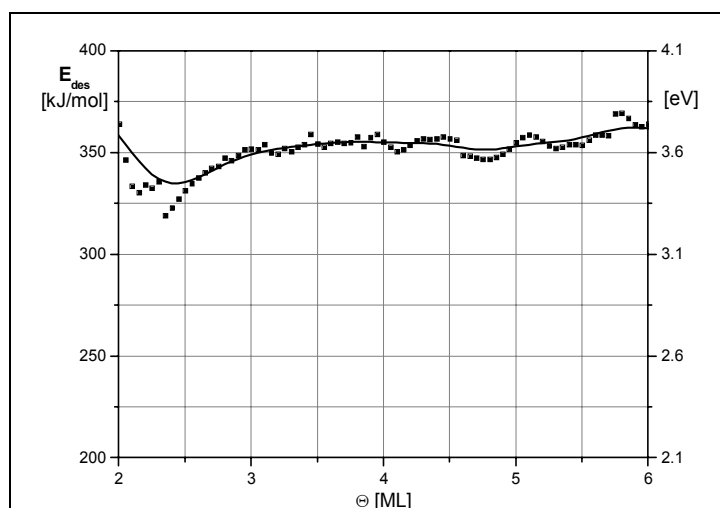


Abb. C 28 Desorptionsenergie des Systems Au/Re(0001) nach Bauer für den α -TD-Zustand

3,68 K/s könnte dieser Übergang deshalb nicht zur Ausbildung des Minimums führen, weil das System mehr Zeit hat zu relaxieren. Eventuell führt das System den Phasenübergang unter diesen Bedingungen erst bei 1,8 ML durch, was das Auftreten des Minimums bei diesem Bedeckungsgrad erklären würde. Ein temperatur- und bedeckungsgradabhängiger ps-cp-Übergang wurde beispielsweise von BAUER für die erste Lage des Systems Cu/Mo(110) beobachtet [Bau90/1].

Ab etwa 1,25 ML ist der Verlauf der Desorptionsenergie für alle TD-Serien unabhängig vom Bedek-

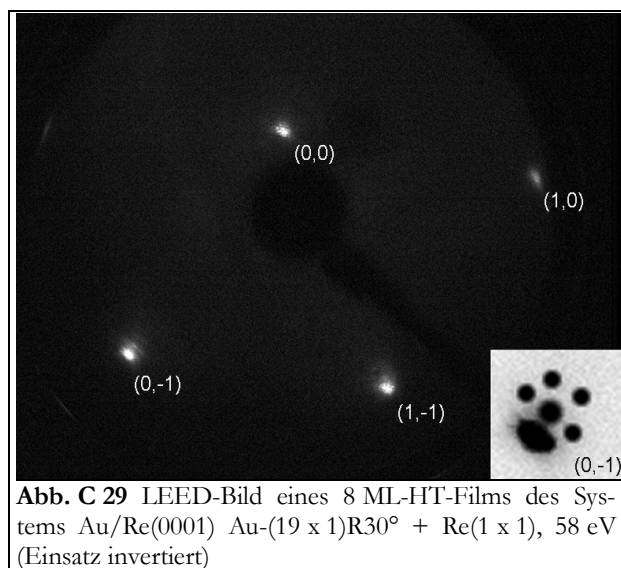
kungsgrad und liegt etwa bei 350 kJ/mol, wenn man von dem o. a. Minimum bei 1,8 ML absieht. Dies ist ein weiteres Kennzeichen für die Desorption aus dem Phasengleichgewicht der 2D-Verdampfung in der zweiten Lage.

Der Verlauf der Desorptionsenergie im Bereich ab 2 ML ist in **Abb. C 28** dargestellt. Zwischen 2 ML und 3 ML bildet sich ein Minimum aus, dessen physikalischer Hintergrund nicht eindeutig geklärt werden kann und ein Hinweis auf die Wechselwirkungen des α - mit dem β_1 -Zustand sein könnte. Ab 3 ML liegt der E_{des} -Wert praktisch konstant bei 355 ± 10 kJ/mol, was sich mit dem aus der Anstiegsflanke des α -Zustandes berechneten Wert von 360 kJ/mol deckt und etwas unterhalb der Sublimationsenthalpie des Goldes liegt (366 kJ/mol [www_01], 379,3 kJ/mol [LPS00/1]).

3.2. Beugung langsamer Elektronen

Am System Au/Re(0001) wurden auch LEED-Messungen durchgeführt, um strukturelle Informationen über Goldschichten verschiedener Dicke zu erhalten. Insbesondere interessierten hierbei mögliche Relaxationen auf Grund des *misfits* von +5,2 %.

Leider konnten für Bedeckungen bis in den Multilagenbereich weder für HT- (870 K) noch für LT-Filme (500 K) LEED-Überstrukturen beobachtet werden. Allerdings kam es bereits im Submonolagenbereich zu einer Aufhellung des Untergrundes. Dies deutet darauf hin, daß sich ungeordnete Strukturen ausbilden. Im vergleichbaren System Au/Ru(0001) wurde von HWANG et al. im Submonolagenbereich ein DLA-Wachstum von dendritischen Inseln beobachtet [HSG91/1, GGK93/1], vgl. Abb. C 51 a. Die sich ausbildenden Strukturen sind kleiner als die Kohärenzzone des Elektronenstrahls, so daß keine Überstruktureflexe entstehen können. WANDELDT et al. beobachten allerdings ab 1 ML Au/Ru(0001) die Ausbildung von hexagonalen Satelliten, die sich um die Grundgitterreflexe anordnen und gegenüber diesen azimuthal um 30° verdreht sind [KPS91/1]. Von HARENDT wurden ebenfalls solche Überstruktureflexe für Au/Ru(0001) gefunden, allerdings sind diese gegenüber dem Grundgitter nicht verdreht [Har87/d, HCH86/1].



Erst für einen 8 ML-Film konnte auch hier eine solche Überstruktur für das System Au/Re(0001) gefunden werden, siehe **Abb. C 29**. In diesem LEED-Bild sind mehrere Details zu erkennen. Einerseits sind die Re-Grundgitterreflexe als intensivste Struktur abgebildet. Zum anderen wird aber auch das Au-Grundgitter (dessen größerer Gitterparameter sich als kleinerer Abstand der Reflexe dokumentiert) abgebildet, um dessen Grundgitterreflexe hexagonale Satelliten sichtbar sind, die um 30° gegen das Re-Gitter verdreht sind.

Dieses LEED-Bild kann der Ausbildung einer uniaxialen Wellung der Oberfläche zugeordnet werden, wie sie z. B. von HILDNER et al. mittels STM-Untersuchungen am System Au/W(110) für einen

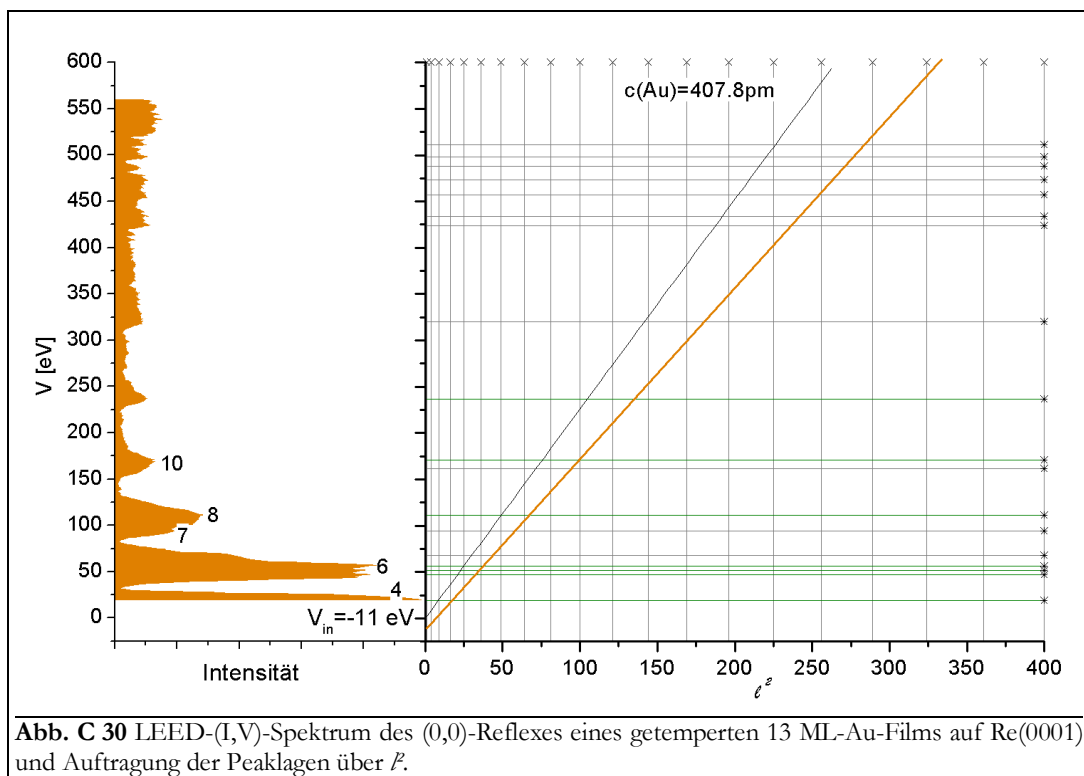
7,6 ML dicken Film gefunden wurde [HJW97/1], vgl. **Abb. C 54**. Die Abstände der Reflexe in der Überstruktur betragen ca. $1/19$ derer des Grundgitters des Re. Dies läßt den Schluß auf eine Anordnung der Adatome auf der Oberfläche zu, bei der immer noch 19 Re-Atome ein 18. Au-Atom einen äquivalenten Gitterplatz besetzt (wie man aus einem Vergleich der Gitterabstände auch erwarten würde: Re: Au = 18:19). Da sich die Relaxation in drei um 120° gegeneinander ver-

drehten Domänen anordnen kann, kommt es zur Ausbildung der Überstruktur in allen drei Domänen-Richtungen.

Nicht auszuschließen ist aber auch eine andere Interpretation, wonach es sich um eine zwei-dimensionale Rekonstruktion der Probe handelt (dl- oder Moiré-Strukturen) und weitere Reflexe auf Grund kleiner Inselgrößen bzw. systematischer Reflex-Auslöschungen nicht sichtbar sind.

Bei noch größeren Bedeckungsgraden verschwinden schließlich sowohl die Re-Grundgitter- als auch die Au-induzierten Überstrukturreflexe, und man erhält ein (1 x 1)-LEED-Bild des epitaktisch aufgewachsenen hexagonalen Goldfilms.

Ein Au-Film von 13 ML Dicke wurde auch mittels LEED-(I,V)-Messungen untersucht. In **Abb. C 30** ist das LEED-(I,V)-Spektrum zusammen einer Auftragung der Elektronenenergie der Bragg-Maxima über dem Quadrat der Beugungsordnung abgebildet.



Die Bragg-Maxima sind nur im unteren Energiebereich gut identifizierbar. Das kann ein Zeichen dafür sein, daß es sich um einen recht ungeordneten Film handelt. Nach Gl. (A87) sollten die Schnittpunkte der Peaklagen der Bragg-Maxima (Hauptmaxima: grün) mit den Quadraten der Beugungsordnung auf einer Linie liegen, aus deren Anstieg sich der mittlere Lagenabstand ergibt. Am kleineren Anstieg der Ausgleichsgerade der Schnittpunkte (orange Linie) erkennt man, daß sich ein kleinerer Wert als der der Au(111)-Fläche von 407,8 pm ergibt. Er beträgt 89 % davon, nämlich 365 pm und ist damit noch deutlich größer als der Atomabstand des Goldes von 288,4 pm. Dies belegt, daß es sich um einen mehr oder weniger offenen Film handelt. Für das innere Potential konnte der Darstellung ein Wert von -11 eV entnommen werden.

3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

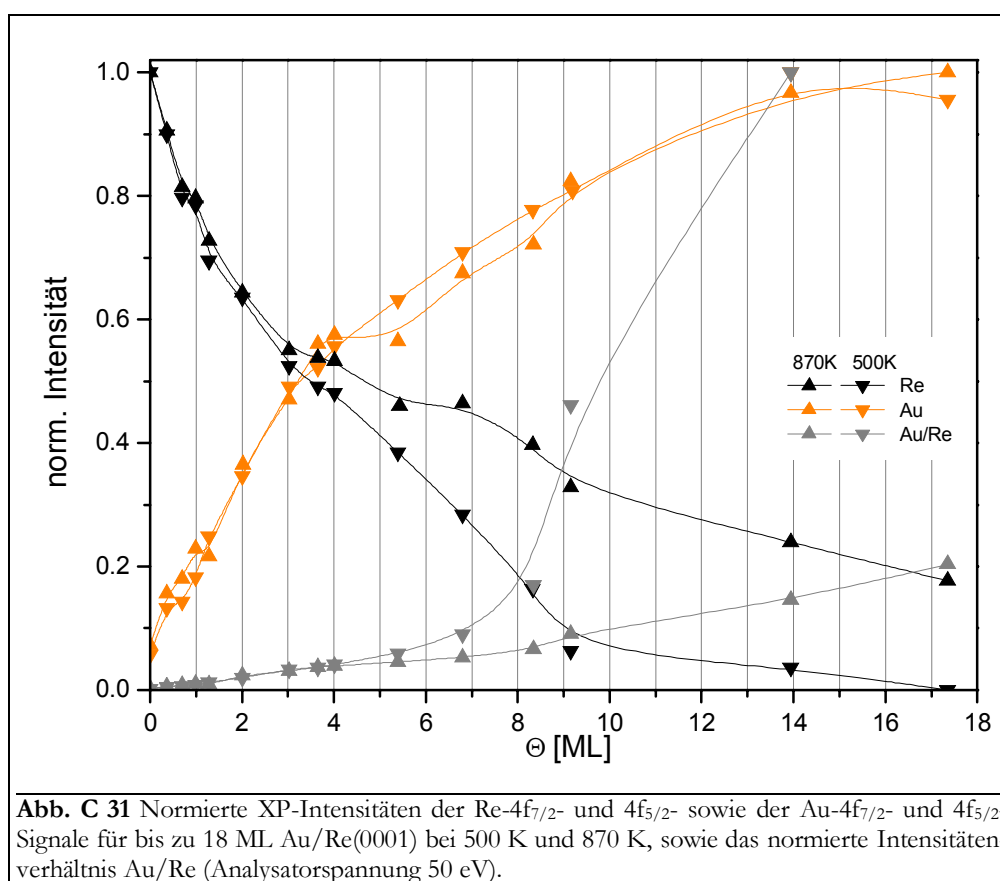
Am System Au/Re(0001) wurden XPS-Messungen durchgeführt, um mehr über die elektronischen Wechselwirkungen von Adsorbat und Substrat zu erfahren und um Aussagen über strukturelle Details (besonders im Supermono- und Multilagengebiet) zu gewinnen. Dazu wurden Goldfilme bis zu Bedeckungen von 18 ML aufgedampft. Die Re-4f- und die Au-4f-Emissionen der

Proben wurden nach ihrer Präparation bei 500 K (LT) sowie nach dem Erhitzen auf 870 K (HT) vermessen, vgl. Kap. B 4.3.1.

Betrachtet man die energetischen Lagen der Peakmaxima sowohl der Re- als auch der Au-Rumpfelektronen als Funktion des Bedeckungsgrades, so kommt es im Rahmen der Meßgenauigkeit bis zu $\Theta \approx 18$ ML nicht zu einer Verschiebung der Signale. Offenbar ist Au auf der Re-Oberfläche in ähnlicher Art und Weise gebunden, wie auf der Oberfläche eines Goldkristalls, und es treten vergleichbare elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat auf. Dieser Befund mag aus den vergleichbaren Elektronendichten der beiden Elemente resultieren, wie in Kap. A 2.6.1 beschrieben. (Bereits bei den Systemen Cu/Re (Kap. 1.3) oder Ag/Re (Kap. 2.3) wurde dies konstatiert.)

BZOWSKI et al. konnten beim System Au/Ru(0001) ebenso wie beim System Ag/Ru(0001) eine d-Band-Verschiebung um $-0,25$ eV bei einem gleichzeitigen Auftreten einer Vergrößerung der d-Band-Aufspaltung im Bereich von 0 bis 3 ML feststellen. Die so bei 3 ML erreichten Werte stellen zugleich die für die Volumenphase des Goldes charakteristischen Werte dar.

Erwartungsgemäß steigt die Intensität des Au-Signals mit zunehmendem Bedeckungsgrad an, während das Re-Signal an Intensität verliert. Zur genaueren Untersuchung der Details wurden in **Abb. C 31** die normierten integrierten Signalintensitäten als Funktion des Bedeckungsgrades sowie das normierte Verhältnis der Adsorbat- und Substratintensitäten dargestellt.



Im Bereich bis 3 ML kann ein annähernd identischer Verlauf der LT- (500 K) und HT-Signale (870 K) jeweils für Re und Au beobachtet werden. Beim Re-Signal kommt es bei $\Theta = 1$ ML zu einem Steigungswechsel, was auf die Ausbildung einer geschlossenen Lage hinweist, vgl. Kap. A 5.2.3. Offensichtlich sind die ersten 3 ML Au recht temperaturstabil, was für die Ausbildung von 3 Lagen sprechen würde. Dies deckt sich allerdings nicht mit den TDS-Ergebnissen, die im Gegensatz zum System Ag/Re(0001) anhand der beobachteten zwei β -Zustände auf das

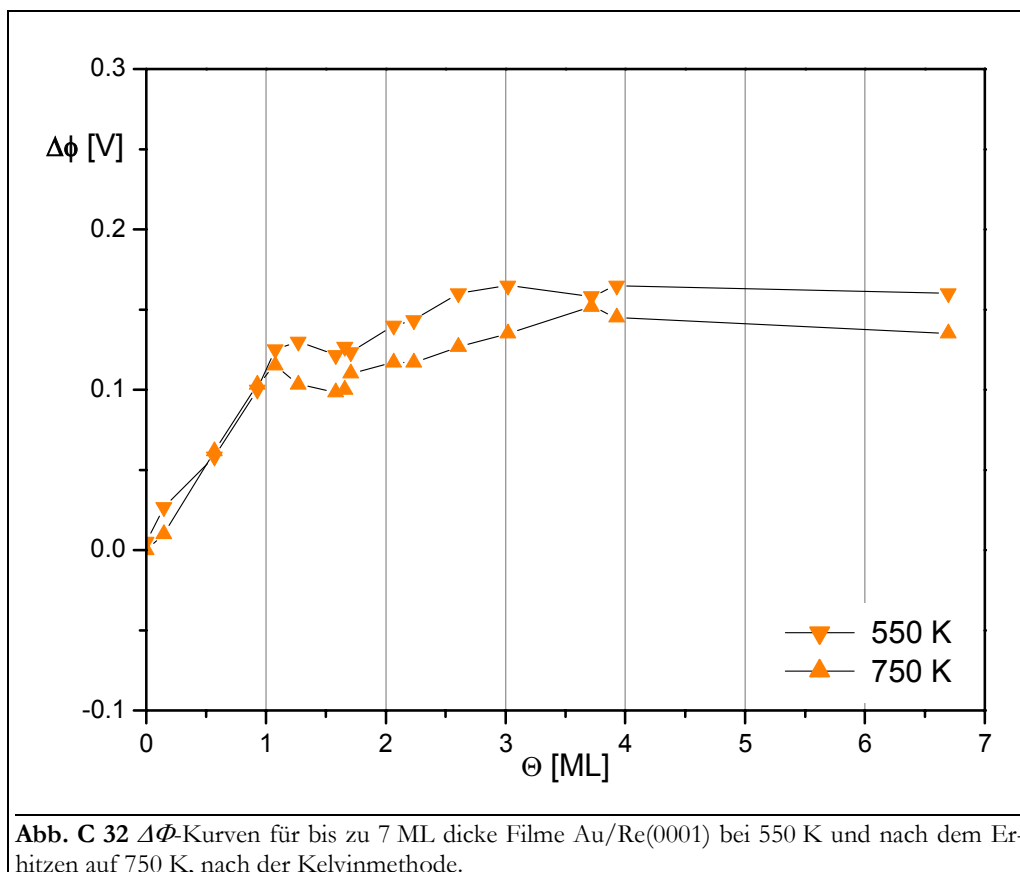
Vorhandensein von nur zwei Adsorbatlagen hinweisen. Es kann geschlußfolgert werden, daß es sich beim Wachstum in einem Bedeckungsgradbereich von $2 \text{ ML} < \Theta < 3 \text{ ML}$ entweder um ein zunächst noch relativ wohlgeordnetes und in gewissem Maße zweidimensional orientiertes Multilagenwachstum handelt oder um die Ausbildung einer dritten Au-Lage, die energetisch dem Multilagenzustand im TDS sehr ähnlich ist. Für die Systeme Au/Ru(0001) [Par88/1] und Au/W(110) [BPT77/1] wurden drei Knickpunkte in den Intensitäts(verhältnis)kurven beobachtet und der Ausbildung von abgeschlossenen Lagen zugeschrieben.

Im Bereich ab 3 ML ist der Verlauf der HT- und LT-Kurven des Au immer noch nahezu gleich. Das deutet darauf hin, daß sich die Effekte der vermehrten XP-Elektronenemission und des erhöhten Streuverhaltens des Au-Films aufheben. Im Gegensatz dazu ist das Re-HT-Signal in diesem Bereich deutlich stärker als das LT-Signal. Bei 10 ML besitzt das HT-Signal eine Intensität von 35 % gegenüber dem LT-Signal mit 5 %. Äquivalent zu den Ergebnissen beim Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001) weist dies darauf hin, daß es sich bei niedrigen Temperaturen um einen offenen Au-Film handelt, der beim Erhitzen kompakt und damit flacher wird und dadurch weniger Re-XP-Elektronen streut.

Ab ca. 14 ML scheinen die Au-Signale nicht weiter zuzunehmen. Das LT-Re-Signal ist bei diesem Bedeckungsgrad fast, bei 18 ML ganz auf Null abgesunken. Das läßt den Schluß zu, daß zumindest LT-Filme von diesem Bedeckungsgrad an ihr maximales Streupotential erreicht haben. (Das HT-Re-Signal hat bei 18 ML noch eine Intensität von etwa 15 %.)

3.4. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Von Messungen der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit werden Informationen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche und die elektronischen Wechselwirkungen von Au und Re erwartet. Zu diesem Zweck wurden bis zu 7 ML dicke Au-Filme sowohl bei 550 K (LT) als auch



nach dem Erhitzen auf 750 K (HT) untersucht. Die sich ergebenden $\Delta\Phi$ -Verläufe als Funktion des Bedeckungsgrades sind in **Abb. C 32** dargestellt.

Der Verlauf der $\Delta\Phi$ -Kurven ist im Bereich der ersten Lage für HT- und LT-Film identisch und bis zum Ende des Untersuchungsbereiches als qualitativ gleich anzusehen. Es kommt zunächst zu einem linearen Anstieg von $\Delta\Phi$ um etwa 120 meV und nach dem Durchlaufen eines kleinen Minimums bei ca. 1,5 ML zu einem erneuten Anstieg bis auf 150 meV bei 4 ML. Dieser Wert scheint den Sättigungswert der Austrittsarbeit darzustellen, da er auch bei 7 ML erhalten wird.

Wie aus den XPS-Untersuchungen hervorgeht, ist der Ladungstransfer zwischen Au und Re nur sehr gering. Für einen dicken Au-Film sollte sich also der $\Delta\Phi$ -Wert einer Au(111)-Oberfläche einstellen. Geht man von den Literaturwerten für die Austrittsarbeit der beteiligten Metalle aus (5,4 eV für Re [YAW00/1] und 5,45 eV [Moe68/1], bzw. 5,31 eV [Par88/1] für Au), so sollte die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit im Bereich von -290 meV bis +50 meV liegen. Der gefundene Meßwert liegt jedoch oberhalb dieses Bereiches. Wenn man aber die Streuung der Literaturangaben beachtet, erscheinen die gefundenen Meßwerte von 160 meV (LT = 550 K) bzw. 130 meV (HT = 750K) als durchaus noch sinnvoll.

Von einem Bedeckungsgrad von 1 ML an liegt die LT-Kurve für den gesamten restlichen Verlauf ca. 40 meV über der HT-Kurve (wie auch von BAUER et al. für Au/W(110) gefunden [BPT77/1]). Dies könnte entsprechend der Ag/Re(0001)-Ergebnisse mit der vermehrten Oberflächendiffusion auf bei erhöhten Temperaturen glatteren Oberflächen begründet werden. Im Bereich bis 1 ML könnte sich dieser Effekt gegen den der Aufrauung der Oberfläche auf Grund von sehr unregelmäßigen Inselformen (s. Kap. 2.1.1) aufheben. Dies konnte von HWANG et al. für das System Au/Ru(00001) bestätigt werden [HSG91/1]. Submonolagen-LT-Filme dieses Systems sind sehr fraktal und werden beim Erhitzen relativ kompakt, vgl. **Abb. C 56**. Die damit verbundene Erhöhung von $\Delta\Phi$ wird durch den Effekt der durch die zunehmenden Oberflächendiffusion ausgelösten $\Delta\Phi$ -Erniedrigung kompensiert.

Den gleichen Verlauf von $\Delta\Phi$ konnten BAUER et al. [BPT77/1, KoB85/2] für das System Au/W(110) messen. Auch hier kommt es zunächst zu einem mittleren Anstieg von $\Delta\Phi$ im Bereich bis 1 ML um 150 meV, der Ausbildung eines Minimums bei 1,5 ML und einem erneuten Anstieg auf 180 meV bei 4 ML. Das Minimum wird hier der größtmöglichen Rauigkeit der Probenoberfläche zugeschrieben, die gerade bei einer halb ausgebildeten Lage möglich ist.