

5. Der Phasenübergang der 2D-Verdampfung

Wie in Kap. A 3.3 bis Kap. A 3.5 beschrieben, kommt es bei Systemen von Edelmetall- (oder z. B. auch Edelgas-) Adsorbaten auf glatten Übergangsmetalloberflächen, wie fcc(111), hcp(0001) oder auch bcc(110) zum Prozeß der zweidimensionalen Verdampfung. Dabei bildet sich ein Phasengleichgewicht mit einer Phasengrenze zwischen einem Zweiphasen- (2) und einer Einphasengebiet (1) aus, s. Abb. A 12. Im Zweiphasengebiet koexistiert eine Phase, in der Teilchen zweidimensional in Inseln gebunden sind, mit einer Phase, deren Teilchen sich zweidimensional frei bewegen können.

Wie bereits in den Kap. 1.1, 2.1 und (weniger direkt) in Kap. 3.1 klar wurde, wirkt sich die Einstellung des Phasengleichgewichtes auf die Form der TD-Spektren aus. Da die Temperaturintervalle, in denen die Desorption bei den Systemen Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001) stattfindet, im Bereich des kritischen Punktes des Zweiphasengebietes liegen, ist es möglich, die kritischen Punkte und Teile der Verläufe der Phasengrenzen der betrachteten Systeme mittels TDS zu bestimmen.

Da die Methoden zur Gewinnung der kritischen Größen aus den TD-Spektren nicht trivial sind, ist es von großem Nutzen, die Meßdaten mehrerer Systeme gemeinsam auszuwerten. Aus diesem Grund soll im folgenden Kapitel für die drei untersuchten Edelmetall-auf-Rhenium-Systeme vergleichend dargestellt werden, wie Messung und Auswertung des Phasenübergangs der zweidimensionalen Verdampfung durchgeführt wurden. Insbesondere werden folgende Schwerpunkte behandelt:

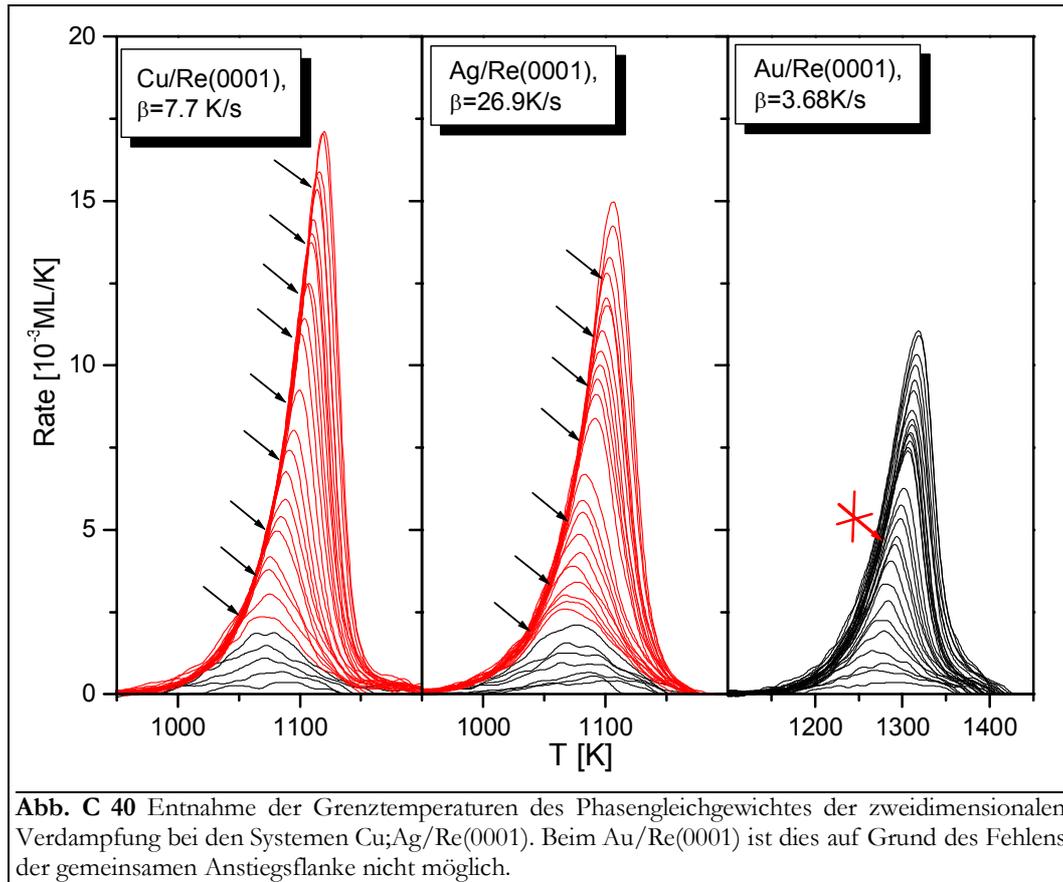
- Darstellung und Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Phasengrenze
- Messung der kritischen Größen, Berechnung der Adsorbat-Wechselwirkungsenergie E_{ww}
- Simulation des Verlaufs von E_{ww} und Vergleich mit E_{des}
- Ermittlung von realistischen Wechselwirkungsenergien E_{ww} (real), $V_{z,0}$
- Einfluß des ps-cp-Übergangs auf $V_{z,0}$

5.1. Messung der Phasengrenze

Der Verlauf der Phasengrenze kann auf unterschiedliche Art und Weise gemessen werden. Einerseits ist es möglich, durch Untersuchung der Morphologie des Films Rückschlüsse auf das Vorhandensein von Adteilchen in nur dem einen oder in beiden 2D-Bindungszuständen zu ziehen. Solche Untersuchungen können z. B. mit STM-Messungen (Au/Ru(0001) [GGK93/1], Ag/Pt(111) [RBK94/1], Ag/W(110) [JMN90/1]) oder auch $\Delta\Phi$ -Messungen (Ag/Ru(0001) [NSW95/1], Cu;Ag;Au/W(110) [KoB84/2, KoB85/1], Cu;Ag/Mo(110) [Kol87/1, Kol90/1]) vorgenommen werden.

Die Phasengrenze wird aber auch durch ihre Wirkung auf gleichzeitig ablaufende Prozesse wie die Thermodesorption bestimmt. Literaturbekannt sind unterschiedliche Methoden, aus TD-Serien die Phasengrenze zu bestimmen, etwa über Desorptionsisothermen oder Arrhenius-plots, s. Kap. A 4.5. Dort wird auch beschrieben, wie aus dem Verlauf der TD-Spektren bezüglich der gemeinsamen Anstiegsflanke die Lage der Phasengrenze im untersuchten Desorptionsbereich bestimmt werden kann.

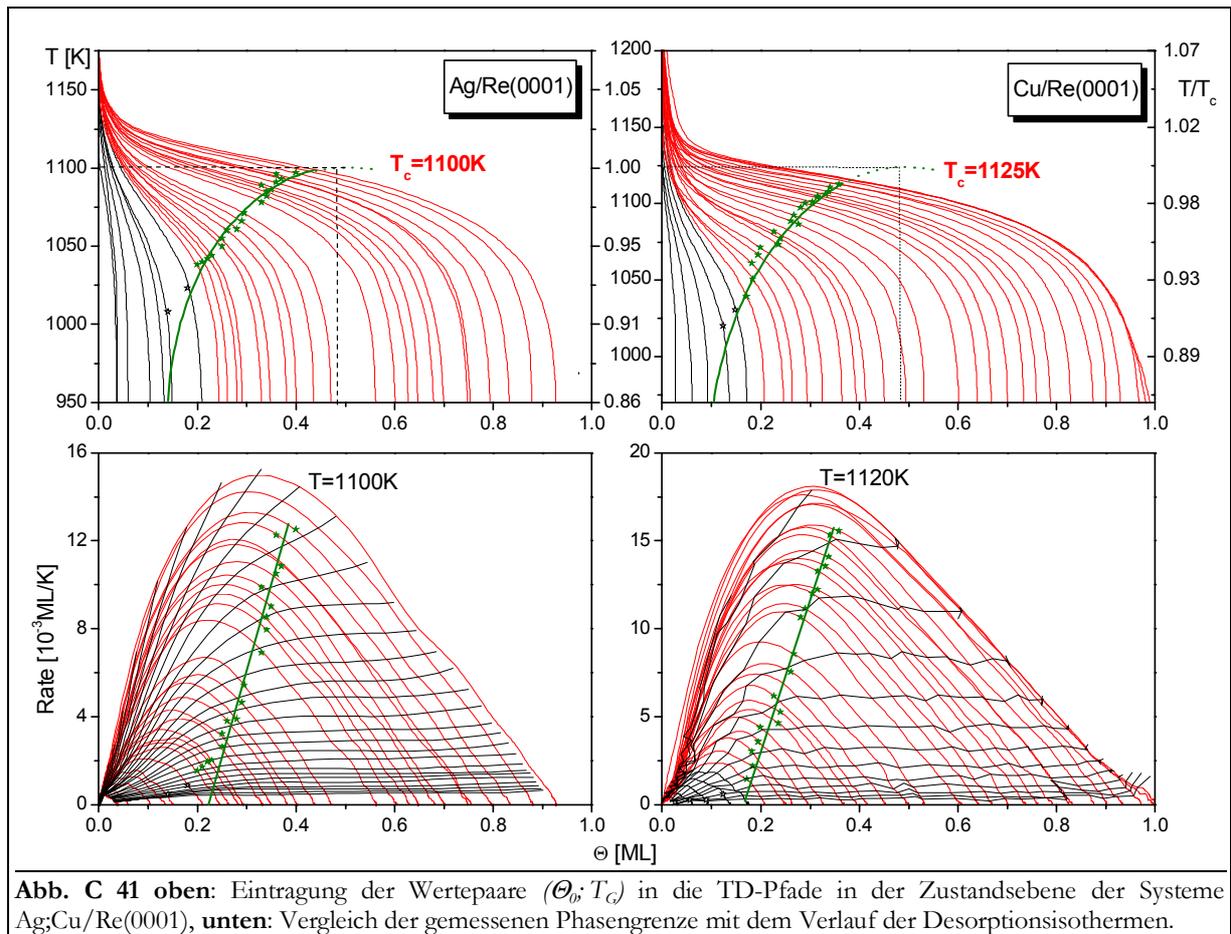
Es wurde in den vorangegangenen Kapiteln schon ausgeführt, daß die Desorption von Cu, Ag und Au auf der Re(0001)-Oberfläche in unterschiedlichen Temperaturbereichen erfolgt. Durch Variation der Heizrate gelingt es, diesen Temperaturbereich um bis zu 100 K zu verschieben. Beim Cu gelingt es sogar, die Desorption einmal aus dem Ein-, dann aus dem Zweiphasengebiet ablaufen zu lassen.



Um die Phasengrenze zu bestimmen, wurden für das Cu zwei TD-Serien LT ($\beta = 7,7 \text{ K/s}$) und HT ($\beta = 31,8 \text{ K/s}$), für das Ag zwei TD-Serien LT ($\beta = 4,1 \text{ K/s}$) und HT ($\beta = 26,9 \text{ K/s}$) sowie für das Au eine Serie LT ($3,68 \text{ K/s}$) zunächst mit der „**Flankenmethode**“ untersucht. Die Bestimmung der Phasengrenze war jedoch, bedingt durch die Spektrenform, nur bei der Cu-LT- und der Ag-HT-TD-Serie möglich, s. **Abb. C 40**. Die Pfeile geben die Punkte an, in denen die Spektren die gemeinsame Anstiegsflanke verlassen und damit die „Grenztemperatur“ T_G bestimmen, bei welcher das System aus dem Zweiphasen- in das Einphasengebiet übertritt [NSH84/1, Nag85/1, Nag86/1]). Beim System Au/Re(0001) ist diese Prozedur nicht anwendbar, da sich überhaupt keine gemeinsame Anstiegsflanke ausbildet. Man erhält so für jedes TD-Spektrum, das durch den zugehörigen Anfangsbedeckungsgrad Θ_0 gekennzeichnet ist, das Wertepaar $(\Theta_0; T_G)$.

Daraufhin werden die Spektren von der Hochtemperaturseite her integriert, um den Verlauf der TD-Pfade (vgl. Kap. A 4.3) in der Zustandsebene der Desorption des Systems $(\Theta; T)$ zu erhalten, s. **Abb. C 41 oben**. Auf diesen TD-Pfaden wird jeweils das Wertepaar $(\Theta_0; T_G)$ eingetragen. Dieses Wertepaar kann man zum Wertetripel $(\Theta_0; T_G; \Theta_C)$ erweitern, indem man die zu T_G gehörige Phasengrenzbedeckung Θ_C dem Diagramm entnimmt. Weiterhin kann man, wie in **Abb. C 41 oben** gezeigt, die Punkte zu einer Linie, die die Phasengrenze 2D-Gas/Koexistenzregion markiert, verbinden.

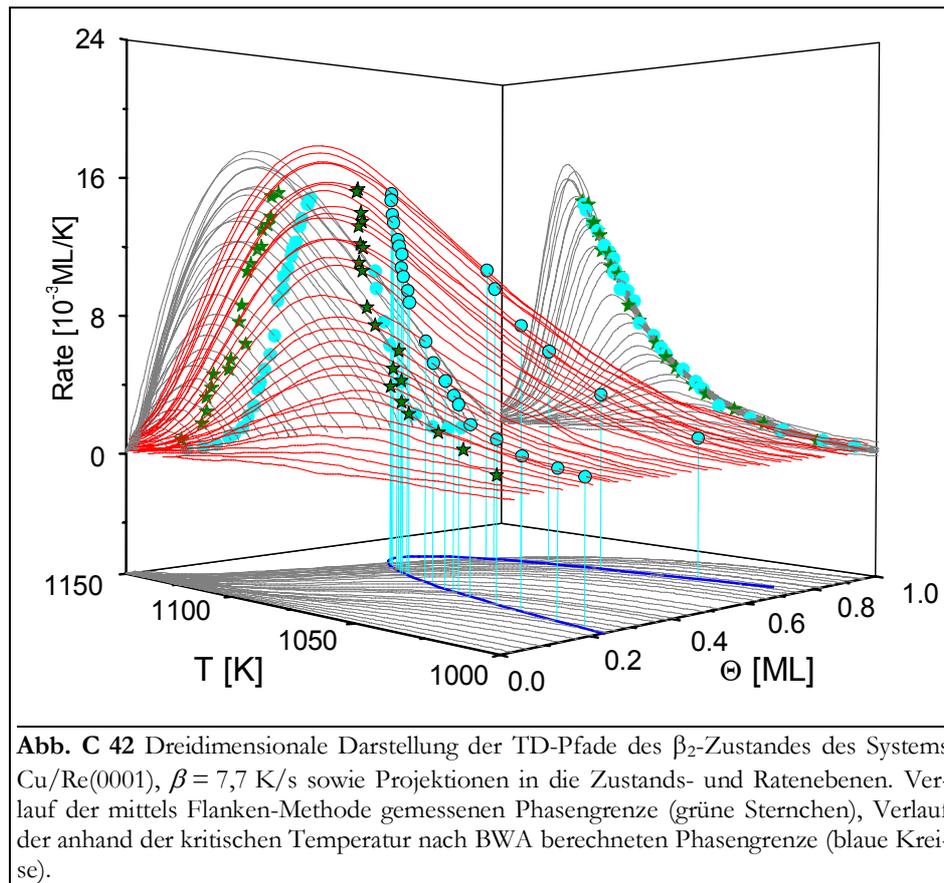
In einem solchen Phasendiagramm kann die Phasengrenzlinie nur bis zu dem Punkt bestimmt werden, an dem die Desorptionspfade die Phasengrenze durchschneiden. Um die kritische Temperatur T_C und den kritischen Bedeckungsgrad Θ_C zu erhalten, wird die Phasengrenze im Rahmen der Bragg-Williams-Näherung (Abb. A 12) als symmetrisch bezüglich Θ_C angenommen. Diese Kenntnis erlaubt es, den Kurvenverlauf dementsprechend zu extrapolieren, und man erhält das Maximum der Kurve, dessen Koordinaten die kritischen Werte sind.



In **Abb. C 42** ist der dreidimensionale Verlauf der LT-Cu-TD-Pfade dargestellt. In der Raten-ebene ($T; R$) sind die Ausbildung der gemeinsamen Anstiegsflanke und der Verlauf der durch die Punkte $(\Theta_\phi; T_c)$ gegebenen Phasengrenze zu erkennen. Diese Punkte wurden in ein 3D-Zustandsdiagramm übertragen (grüne Sternchen), bei dem die Rate R als Funktion der beiden Zustandsvariablen T und Θ aufgetragen ist. Auch der mit T_c und unter Anwendung der BWA gewonnene theoretische Verlauf der Phasengrenze wurde aus der Zustandsebene in die Desorptionsfläche projiziert. Sie begrenzt, trotz einer Abweichung von ca. 0,05 ML zu höheren Bedeckungsgraden, recht gut den Bereich der Desorptionsfläche, der T -abhängig exponentiell und Θ -abhängig linear ist. Dieser Bereich kennzeichnet das zweidimensionale Phasengleichgewicht. (Die Abweichung der gemessenen und berechneten Phasengrenze beruht darauf, daß sich die Systeme nicht vollkommen BWA-ideal verhalten. Abweichungen werden insbesondere durch Mehrkörperwechselwirkungen und Fehlstellen des Substratgitters hervorgerufen.)

Die simulierte Phasengrenze wurde von hier in die TD-Fläche sowie in die $(\Theta; R)$ - und die $(T; R)$ -Ebenen projiziert. Der Verlauf der $(\Theta; R)$ -Projektion der BWA-Phasengrenze ist in einem großen Teil des ansteigenden Astes ebenso linear wie der der gemessenen Grenzlinie.

Werden die Wertepaare $(T_c; \Theta_c)$ in die *layer plots* der Systeme, also in die Desorptionsebene $(\Theta; R)$ -Ebene eingetragen (Projektion in die Ratenebene $(\Theta; R)$), erhält man in einem weiten Bereich, nämlich zwischen 0,17 ML und 0,35 ML für das Kupfer sowie 0,22 ML und 0,35 ML für das Silber, einen linearen Verlauf der Phasengrenze, s. **Abb. C 41 unten**. Hier ist durch die besondere Auftragung der *layer plots* der eigentlich exponentielle Anstieg der Phasengrenzbedeckung Θ_c mit T (ebenso wie die Desorptionsrate im Gebiet mit $n = 0$) zu einer linearen Funktion gestreckt worden. Der konstante Anstieg der Phasengrenze kennzeichnet indirekt die Temperaturabhängigkeit von Θ_c und damit auch die des Phasengleichgewichtes zwischen dem Ein- und dem Zweiphasengebiet.



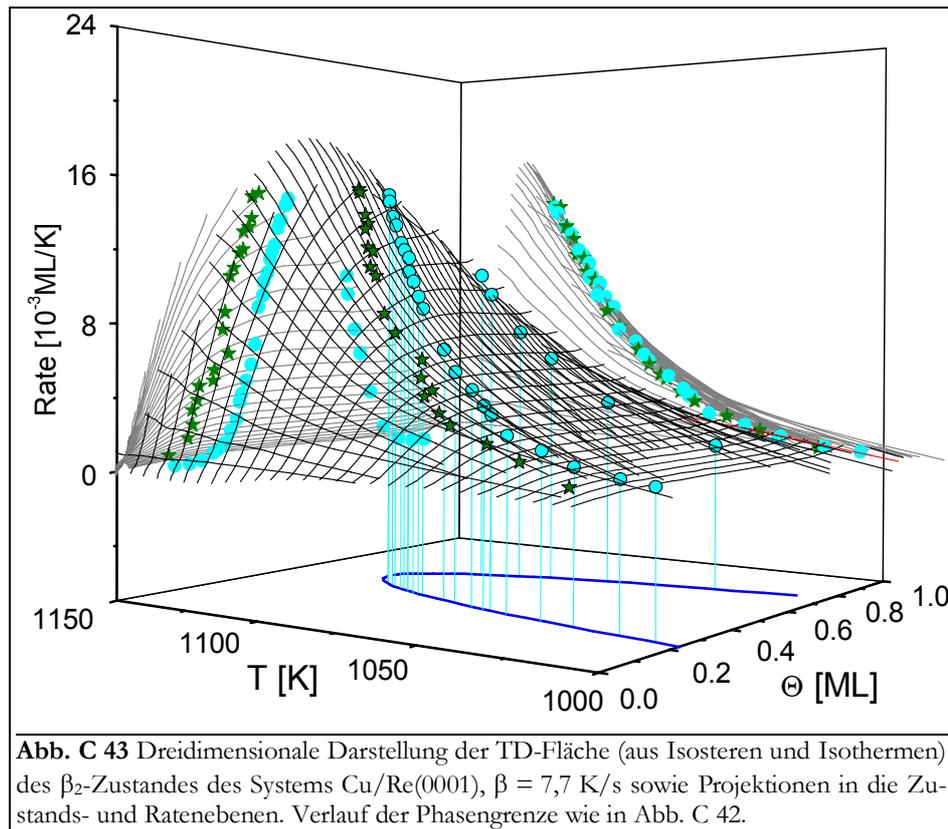
Werden in **Abb. C 42** die Punkte gleicher Temperatur bzw. gleichen Bedeckungsgrades verbunden, so erhält man die Desorptionsisothermen bzw. Desorptionsisosteren. In **Abb. C 43** ist die Desorptionsfläche durch die Isothermen und Isosteren gegeben, deren Projektionen in die entsprechenden Ebenen ebenfalls dargestellt sind.

Die Isothermen zeigen über einen weiten Bereich einen horizontalen Verlauf, wie er auch für andere Systeme gefunden wird [PaB87/1, NaH87/1, KrP88/1, Kre90/1, Kre90/2]. Ausgehend von der Vorstellung, daß die Teilchen nur aus der 2D-Gas-Phase heraus desorbieren, bleibt die Desorptionsordnung solange Null, wie Teilchen aus der kondensierten Phase mit einer hohen Geschwindigkeit in 2D-Gasteilchen überführt werden, also das Phasengleichgewicht eingestellt bleibt. Im Bereich davor und danach ist ein starker Anstieg der Isothermen zu verzeichnen, der der Desorption aus dem Einphasengebiet zuzuordnen ist [EGC86/1]. Die Übergangspunkte von diesem starken Anstieg zum horizontalen Verlauf kennzeichnen also die Phasengrenze.

Die Desorptionsisothermen sind auch in **Abb. C 41 unten** dargestellt. Hier wird die gute Übereinstimmung des Verlaufes der mittels der Flankenmethode gewonnenen Phasengrenze für den Übergang ins Mischphasengebiet mit den Anstiegswechseln der Isothermen deutlich.

Für den Teil der Phasengrenze mit $\Theta > 0,5$ ML lassen sich leider keine genauen Aussagen treffen, da dieser Bereich durch das Desorptionsexperiment nicht erfaßt wird. Allerdings liegt der Übergang vermutlich außerhalb des Desorptionsbereiches, da kein erneuter Anstieg der Isothermen zu verzeichnen ist. (Lediglich ab 0,9 ML kann ein geringer Anstieg vermutet werden.)

Als ein für die durchgeführte Messung charakteristischer Wert wurde der tiefste Bedeckungsgrad Θ_{G0} bestimmt, bei welchem die Phasengrenze mittels TD-Spektroskopie betrachtet werden kann. Das ist der Anfangsbedeckungsgrad, bis zu dem die TD-Pfade ausschließlich im Einphasengebiet liegen bzw. überhaupt noch nicht in der gemeinsamen Anstiegsflanke laufen.



Diese Grenzbedeckung kann aus der Zustandsebene der Systeme nur relativ ungenau bestimmt werden. Durch den linearen Verlauf von Θ_c in der Ratenebene ($\Theta; R$) läßt sich hier Θ_{c0} jedoch sehr einfach bestimmen. Extrapoliert man nämlich den linearen Teil der Phasengrenze auf die Θ -Achse, so erhält man mit großer Genauigkeit den Wert von Θ_{c0} . Aber auch aus den Isosteren aus **Abb. C 43** kann Θ_{c0} sehr genau entnommen werden. Es ist der Parameter derjenigen Isostere, die als erste den gemeinsamen Verlauf der Isosteren höherer Bedeckungen verläßt. Für die beiden Systeme Cu;Ag/Re(0001) ergeben sich folgende Meßwerte:

	Cu	Ag
T_c [K]	1125	1100
Θ_c [ML]	0,48	0,48
Θ_{c0} [ML]	0,16	0,22

Vergleichswerte anderer Systeme sind der Literaturtabelle im Anhang zu entnehmen. Die Literaturwerte der kritischen Temperaturen liegen für Kupfer im selben Temperaturbereich, soweit sie durch TDS-Methoden bestimmt wurden. Die aus $\Delta\Phi$ -Messungen erhaltenen Werte sind demgegenüber ca. 80 bis 150 K geringer. Für Silber liegen die T_c -Werte, die aus $\Delta\Phi$ -Messungen und aus TDS-Methoden gewonnenen wurden, im selben Bereich. Das kann daher rühren, daß Ag-TD-Serien untersucht wurden, die in einem zu niedrigen Temperaturbereich lagen. (Bei der Flankenmethode wirkt sich dies z. B. als methodischer Fehler aus, da die TD-Spektren die gemeinsame Anstiegsflanke gar nicht auf Grund des Phasenüberganges, sondern wegen der Leerung des TD-Zustandes verlassen).

Parallelen zum 3D-Schmelzvorgang ergeben sich insofern, als daß man gar nicht genau festlegen kann, ob die 2D-freibeweglichen Teilchen einen 2D-gasförmigen oder 2D-flüssigem Aggre-

gatzustand besitzen. Auch letzterer kann mit der BWA beschrieben werden, und man erhält ähnliche Zusammenhänge wie in Kap. A 3.4, Gl. (A53). Es muß jedoch beachtet werden, daß an der Oberfläche andere Koordinationsverhältnisse als im Volumen bestehen. Näherungsweise kann man die Situation beschreiben, wenn man statt der für das Volumen des hcp-Kristalls charakteristische Koordinationszahl 12 die Zahl 9 für die (0001)-Oberfläche verwendet. Dies bedeutet, daß die kritischen Temperaturen im zweidimensionalen Fall etwa $\frac{3}{4}$ so groß sein sollten wie im dreidimensionalen.

	Cu	Ag	Au
$\frac{3}{4}$ Sp. [K] (Kap. A 1.6)	1018	926	1002
T_c [K]	1125	1100	(1137)

Die Θ_c -Literaturwerte für die Vergleichssysteme (Cu;Ag;Au/Mo(110) u. ä., s. Literaturtabelle) liegen durchweg bei niedrigeren Bedeckungsgraden (0,2 bis 0,35 ML). Ursache dafür ist vermutlich das hier gewählte methodische Vorgehen. Während bei der durchgeführten Auswertung der symmetrische Verlauf der Phasengrenze (laut BWA) angenommen wurde, wird bei anderen Autoren Θ_c entweder durch andere Näherungen (z. B. QCA) bestimmt oder sogar gemessen.

Aus den T_c -Werten kann nunmehr nach Gl. (A53) die zweidimensionale Paar-Wechselwirkungsenergie laut BWA (bzw. entsprechend Gl. (C3) nach der Quasichemischen Näherung) berechnet werden:

$$E_{ww}^{BWA} = \frac{4}{c} \cdot RT_c \quad (C2)$$

$$E_{ww}^{QCA} = 2RT \cdot \ln\left(\frac{c}{c-2}\right). \quad (C3)$$

		Cu	Ag
E_{ww} [kJ/mol]	BWA	6,23	6,09
	QCA	7,58	7,41

5.2. Simulation des Verlaufes der Desorptionswärme

Die Gleichungen (A61) und (A62) beschreiben den Verlauf der Desorptionsraten für das Einphasen- sowie das Zweiphasengebiet (1 bzw. 2). Die zweiten Exponentialterme kennzeichnen dabei den lateralen Anteil der Desorptionsenergie.

$$E_{des,lat1} = -RT \ln(1 - \Theta) - c\Theta E_{ww} \quad (C4)$$

$$E_{des,lat2} = -0,5c E_{ww} \quad (C5)$$

Der Übergang zwischen den beiden Gleichungen ist durch die Phasengrenze in der Zustands-ebene des Systems ($\Theta; T$) Abb. A 12 und Gl. (A53) gegeben. Die sich aus den drei Gleichungen zusammensetzende Gesamtfunktion ist also abhängig von den Variablen Bedeckungsgrad und Temperatur sowie vom Parameter interne Wechselwirkungsenergie E_{ww} .

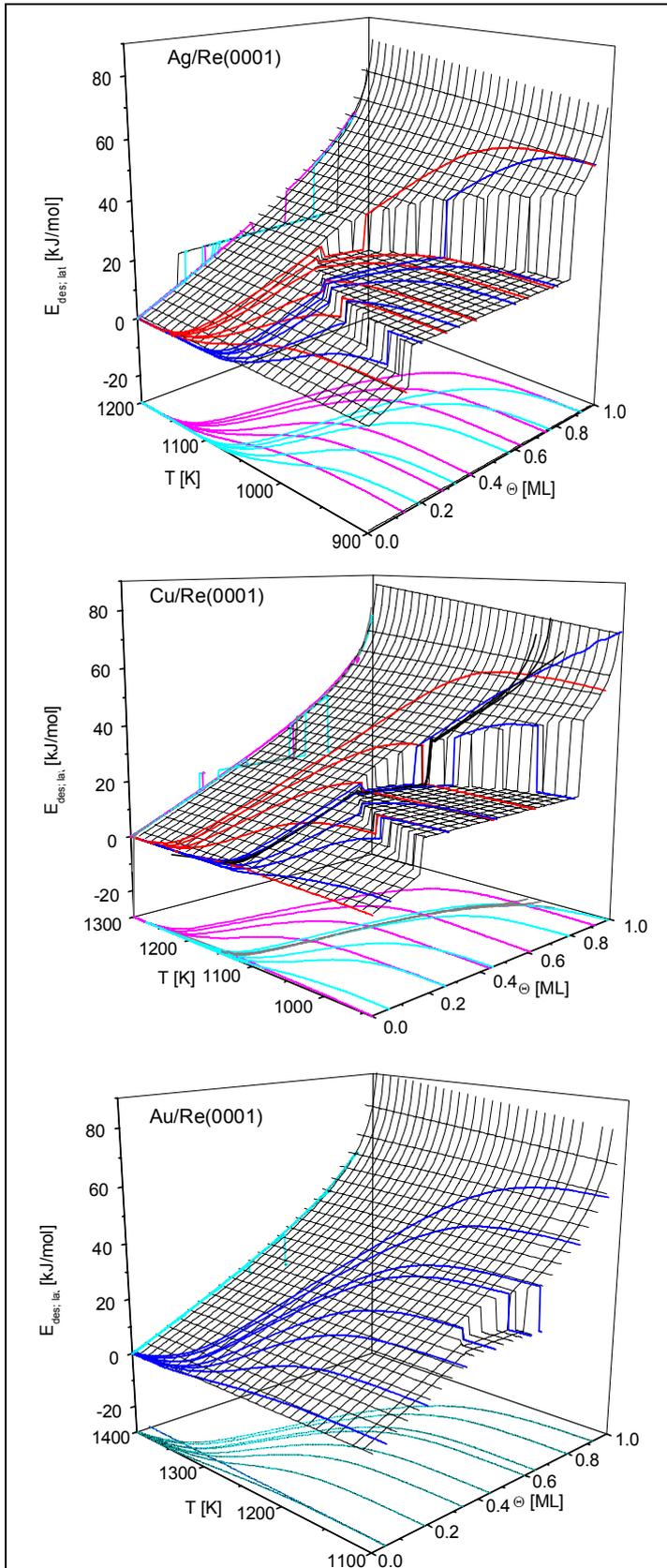


Abb. C 44 Dreidimensionale Darstellung des lateralen Beitrages zur Desorptionsenergie für die Systeme Ag;Cu;Au/Re(0001) und ausgewählte TD-Pfade der Serien LT-, HT-Ag, LT-, HT-Cu, LT-Au (HT: rot, LT: blau).

Dies wird in **Abb. C 44** deutlich. Hier ist die BWA-Potentialfläche von $E_{des,lat}$ für die drei Metalle mit den LT- und HT-Pfaden von Ag und Cu sowie den LT-Pfaden von Au dargestellt. Für Gold wurde ein E_{WW} -Wert von 6,3 kJ/mol willkürlich angenommen. Dieser ist zwar etwas größer als die Werte für Ag und Cu, aber dennoch mit ihnen vergleichbar. Er spiegelt die größere Au_2 -Molekülbindungsenergie gegenüber Cu_2 und Ag_2 wider (s. Kap. A 1.6) und liegt im Rahmen der Literaturwerte (s. Anhang). Daraus ergibt sich (nach BWA) für Au eine kritische Temperatur von 1137 K, die unterhalb des Desorptionsbereiches des Goldes liegt. (Bis zu $T_c = 1200$ K bzw. $E_{WW} = 6,65$ kJ/mol werden die wichtigen Teile der TD-Pfade des Au nicht vom Zweiphasengebiet beeinflusst.)

Aus der Projektion in die Zustandsebene kann man wiederum die relative Lage der TD-Pfade entnehmen. Die zur T -Achse parallelen Abschnitte liegen außerhalb des jeweiligen Desorptionsbereiches.

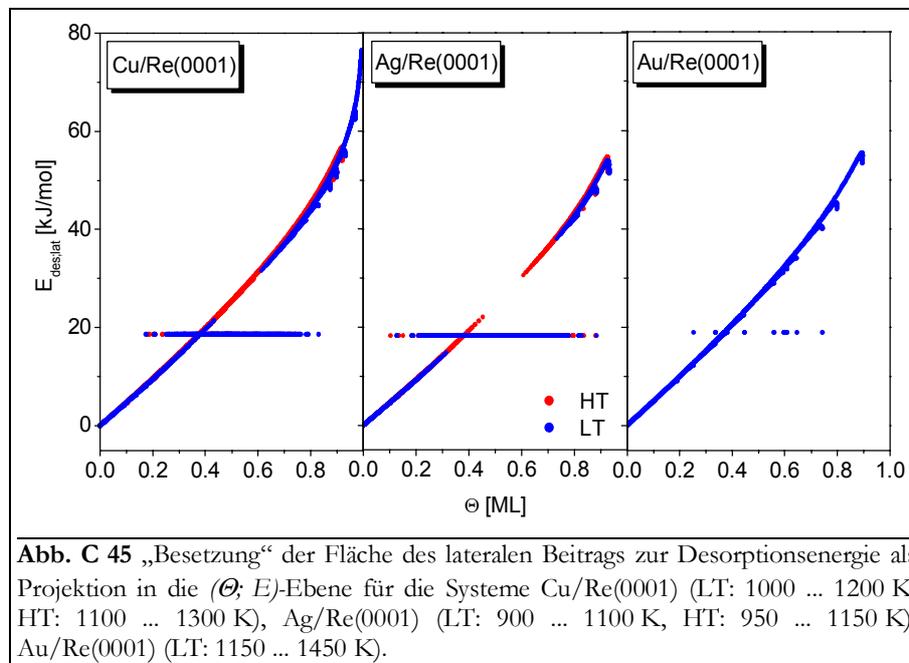
Es ist jeweils das Gebiet dargestellt, in dem sich die Desorption über die LT- und die HT-TD-Pfade vollzieht. Erwartungsgemäß ergeben sich für die Energiefläche wiederum zwei Bereiche. Im Einphasengebiet 1 steigt $E_{des,lat}$ hauptsächlich wegen der vermehrten attraktiven Wechselwirkungen bei hohen Bedeckungsgraden aber auch durch die Wirkung des Konfigurationsterms in Gl. (C4) mit dem Bedeckungsgrad an. Beim Vergleich der drei Systeme ändert sich die Funktion von $E_{des,lat}$ mit dem Bedeckungsgrad um so stärker, je größer E_{WW} ist.

Der zweite Bereich liegt innerhalb der Phasengrenze und repräsentiert damit das Gebiet 2 des Phasengleichgewichtes. Er zeichnet sich durch einen horizontalen Verlauf von $E_{des,lat}$ aus, der unabhängig vom

Bedeckungsgrad ist und um so höher liegt, je größer E_{des} ist.

Da sich die kritischen Temperaturen der drei Metalle nur wenig voneinander unterscheiden, liegt das Zweiphasengebiet in allen drei Fällen bei etwa gleichen Temperaturen. Der Desorptionsbereich von Cu, Ag und Au unterscheidet sich jedoch merklich. Daraus resultiert, daß sich Desorptions- und Zweiphasenbereich beim Silber stark, beim Kupfer für die LT-Pfade ebenfalls stark und für die HT-Pfade schwach sowie beim Gold gar nicht überschneiden. Für das Kupfer-System sind zusätzlich drei LT-Pfade mit $1 \text{ ML} < \Theta_0 < 2 \text{ ML}$ eingezeichnet, die das Zweiphasengebiet ebenfalls kaum tangieren.

Aus der Projektion in die $(\Theta; E)$ -Ebene aus Abb. C 44, die in **Abb. C 45** eingezeichnet ist, kann man erkennen, wie sich der Energieverlauf für die einzelnen TD-Pfade auf die Θ -Abhängigkeit der Desorptionsenergie E_{des} auswirkt. Für Silber gibt es viele TD-Pfade (der LT- und HT-TD-Serien), die zum horizontalen Verlauf der Desorptionsenergie beitragen, der sich über einen weiten Bedeckungsgradbereich erstreckt. Ebenso verhält es sich mit der Cu-LT-TD-Serie. Fast alle TD-Pfade der Cu-HT-TD-Serie und der Au-LT-TD-Serie bewirken einen Anstieg der Desorptionsenergie im gesamten Bedeckungsgradbereich.



Um den Θ -Verlauf der gemessenen Desorptionsenergie simulieren zu können, müssen die Erkenntnisse der bisherigen Betrachtungen an die Form der Auswertung der TDS adaptiert werden. Dies ist bei den Gleichungen (A61) und (A62) bereits geschehen, da sie in der Form der Polanyi-Wigner-Gleichung (A23) dargestellt wurden. Wendet man zur Ermittlung der Desorptionsenergie aus den TD-Spektren ein integrales Verfahren (etwa nach BAUER oder KING) an, so entnimmt man die E_{des} aus dem Anstieg der Desorptionsisosteren (Arrhenius-plots). Diese werden aus einer Serie von TD-Spektren gebildet.

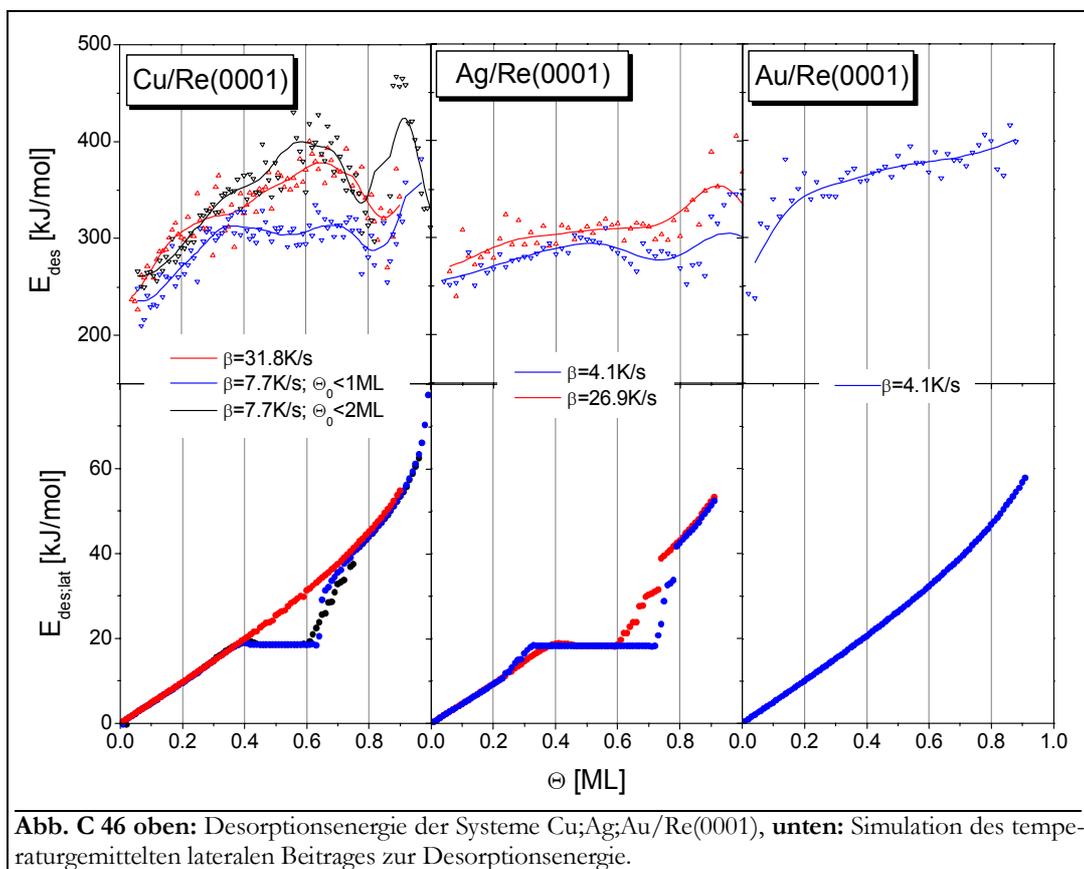
Überträgt man dieses Verfahren auf den vorliegenden Fall, so besteht der erste Schritt darin, die Desorptionstrajektorien in die Zustandsebene des Systems einzutragen, wie es in Abb. C 44 geschehen ist. Danach muß der Energieverlauf und dessen „Besetzung“ mit HT- bzw. LT-Pfaden der verschiedenen Systeme durch die o. a. Projektion über die Energiefläche in die $(E; \Theta)$ -Ebene ermittelt werden.

Um ein Resultat zu erhalten, das sich mit den Meßergebnissen vergleichen läßt, reicht dies allerdings nicht aus. In **Abb. C 45** ist nämlich der Energieverlauf für jeden einzelnen Pfad eingetra-

gen. Wie o. a. wird jedoch bei einer integralen Auswertung jeder Arrhenius-plot linear angepaßt und aus der entsprechenden Steigung die Energie bestimmt. Da es sich bei Arrhenius-plots um Auftragungen einer Funktion (der logarithmierten Rate) über der Temperatur handelt, wird so ein „Temperatur-Mittelwert“ der Desorptionsenergie erhalten, der nur dann genau ist, wenn die Desorptionsenergie selbst keine Funktion der Temperatur ist.

Zur Bestimmung des Energieverlaufes mit dem Bedeckungsgrad, der zur Bauerschen Auswertung äquivalent ist, muß über die Energie-Pfade $E_{des,lat}(\Theta, T)$ aus Abb. C 44 isoster gemittelt werden. Dabei werden zu jedem Bedeckungsgradwert die Energiewerte aller dort vorhandenen Pfade aufsummiert und dann durch die Anzahl der Pfade geteilt.

In **Abb. C 46** ist das Ergebnis dieser Prozedur (jeweils unten) den Meßergebnissen (jeweils oben) gegenübergestellt. Augenscheinlich ähneln sich die Verläufe von Desorptionsenergie und temperaturgemitteltem Beitrag.



Erwartungsgemäß ergibt sich in den Simulationen für den **Bereich bis 0,3 ML** etwa der gleiche Kurvenverlauf für alle drei betrachteten Systeme. Er entspricht in allen Fällen einer Desorption erster Ordnung aus dem Einphasengebiet. Die Steigung der entsprechenden Kurven ist zur lateralen Wechselwirkungsenergie E_{WW} der Adteilchen proportional und unterscheidet sich deshalb nur marginal. Der Verlauf entspricht dem Anstieg der gemessenen E_{des} -Kurven.

Der **Bedeckungsgradbereich von 0,3 ML bis 0,8 ML** ist durch einen stark voneinander abweichenden Verlauf der Kurven gekennzeichnet. Die aus den LT-TD-Pfaden des Cu erhaltenen Kurven sind von 0,4 bis etwa 0,6 ML konstant und steigen dann um etwa 45 kJ/mol an. Dieser Kurvenverlauf spiegelt das Wechseln der Desorptionsordnung von 1 nach 0 und wieder nach 1 wider, also den Übergang vom Ein- ins Zweiphasen- und wieder ins Einphasengebiet des zweidimensionalen Systems. Die Kurve der HT-Pfade zeigt in diesem Θ -Bereich einen relativ konstanten Anstieg ($n = 1$, Einphasengebiet). Dabei besteht die größte Abweichung zwischen HT-

und LT-Pfaden der Simulationskurven bei 0,6 ML mit etwa 25 kJ/mol. Der größte Unterschied zwischen LT- und HT-Pfaden der Meßwerte beträgt dagegen (ebenfalls bei 0,6 ML) etwa 60 kJ/mol.

Die in **Abb. C 46** schwarz eingezeichneten Simulationskurven von E_{des} der Cu-LT-Pfade mit $\Theta_0 = 0 \dots 2$ ML zeigen im Gegensatz zu den Meßwerten nicht den gleichen, konstant ansteigenden Verlauf wie die HT-Kurve, sondern weisen einen Verlauf auf, der zur LT-Kurve äquivalent ist. Wie in **Abb. C 44** zu sehen ist, durchschneiden alle diese Energie-Pfade das Gebiet des Phasengleichgewichtes etwa an der gleichen Stelle, nämlich im Temperaturbereich um T_C . Das Desorptionsverhalten reagiert offenbar sehr empfindlich auf die Lage der kritischen Parameter. Räumt man eine geringe Ungenauigkeit von T_C aber vor allen Dingen auch von Θ_C ein, so könnte es leicht möglich sein, daß die 2 ML-LT-Energie-Pfade aus dem Zweiphasengebiet heraus ins Einphasengebiet verschoben werden könnten. Dies würde einen Energieverlauf im mittleren Bedeckungsgradbereich in Form der HT-Energie-Pfade hervorrufen.

$E_{des,lat}$ von Ag ist sowohl für LT-Kurven (0,3 bis 0,7 ML) als auch für HT-Kurven (0,4 bis 0,6 ML) der Simulation durch einen horizontalen Verlauf gekennzeichnet. Dieses Verhalten findet sich, wie o. a., in ähnlicher Weise in den Cu-LT-Pfaden wieder und reproduziert sehr schön den Verlauf der experimentell bestimmten Desorptionsenergie des Silbers. Dabei fällt auf, daß es sowohl in der Simulation als auch in den Meßwerten der HT-Kurven etwa 0,1 ML früher zu einem Anstieg der Energie kommt als bei den LT-Kurven, was auf die Verschiebung des Temperaturbereiches der Desorption in Richtung Einphasengebiet (zu höheren Temperaturen) hinweist. Die Gesamtsteigerung der Energie liegt in diesem Gebiet für den Simulationsverlauf und ebenso für die experimentelle Desorptionsenergie bei 20 kJ/mol. Von PAYNE et al. konnten auf anderem Wege für das System Ag/Mo(110) ein äquivalenter Energieverlauf gefunden werden [PaK89/1].

Beim Gold sind die Simulations- und Meßkurven durch einen annähernd konstanten Anstieg gekennzeichnet. Ursache ist die Desorption aus dem Einphasengebiet. Die Gesamtsteigerung der Energie in diesem Gebiet liegt für die Simulationskurve bei 35 kJ/mol und die Desorptionsenergiekurve bei 40 kJ/mol. Beide stimmen somit gut überein.

Der **Bereich ab 0,8 ML** ist, wie bereits der Anfangsbereich, durch ein Anwachsen der Energie gekennzeichnet, das wiederum mit der Desorption aus dem Einphasengebiet erklärt werden kann. Allerdings ist der Funktionsverlauf hier nicht mehr linear. Dies hängt mit der Wirkung des Entropieterms in Gl. (C4) zusammen. (Die Entropie des Gesamtsystems steigt hier nämlich auf Grund der stärkeren Verdünnung der Adsorbatschichtlöcher (dem Pendant zu einzelnen Adatomen im unteren Bedeckungsgradbereich) stark an.)

Bei den Desorptionsenergieverläufen des Kupfers bildet sich allerdings bei etwa 0,85 ML ein Minimum aus, das zunächst im Rahmen der (BWA-) Näherung nicht erklärt werden kann. Seinen Ursprung hat dieses Minimum wahrscheinlich in einer weiteren 2D-Phasenumwandlung. Es handelt sich um den (Ordnungs-Ordnungs-) ps-cp-Übergang. Die Cu-Adteilchen verteilen sich nämlich bis zu einem bestimmten Bedeckungsgrad pseudomorph auf den vom Substrat vorgegebenen Adsorptionsplätzen an. Dieser bestimmte Bedeckungsgrad beträgt 0,87 ML (bezogen auf 1 ML bei einer dichten Packung der Adteilchen (cp), auf die der Begriff Monolage normiert ist). Bedingt durch den negativen *misfit* Cu-Re sind die Adteilchen dabei etwas expandiert auf dem Substratgitter angeordnet. Bei weiterem Ansteigen des Bedeckungsgrades verdichtet sich die Schicht, bis bei $\Theta = 1$ ML die dicht gepackte (cp-) Anordnung der Teilchen erreicht ist. Es ist nicht auszuschließen, daß dieser Effekt bereits lokal und zwar in großen Inseln auftritt, womit auch die Ausbildung des Minimums ab etwa 0,7 ML zu erklären wäre.

Das Absinken der experimentellen Desorptionsenergie als Folge des ps-cp-Übergangs deutet auf Veränderungen bzw. ein Absinken des ζ -Potentials V_ζ hin. Dieses Potential wurde bisher als additiver Anteil der Desorptionsenergie (Gl. (A61) und (A62)) als konstant angenommen (Index 0 in $V_{\zeta 0}$). In **Abb. C 47** sind nun die Verläufe von V_ζ als Funktion des Bedeckungsgrades für die

verschiedenen TD-Serien dargestellt. Berechnet wurden diese Verläufe, indem von der experimentellen Desorptionsenergie $E_{des}(\Theta)$ die simulierte laterale Wechselwirkungsenergie $E_{des,lat}(\Theta)$ subtrahiert wurde. (Letztere mußte allerdings mit einem Faktor multipliziert werden, s. u.)

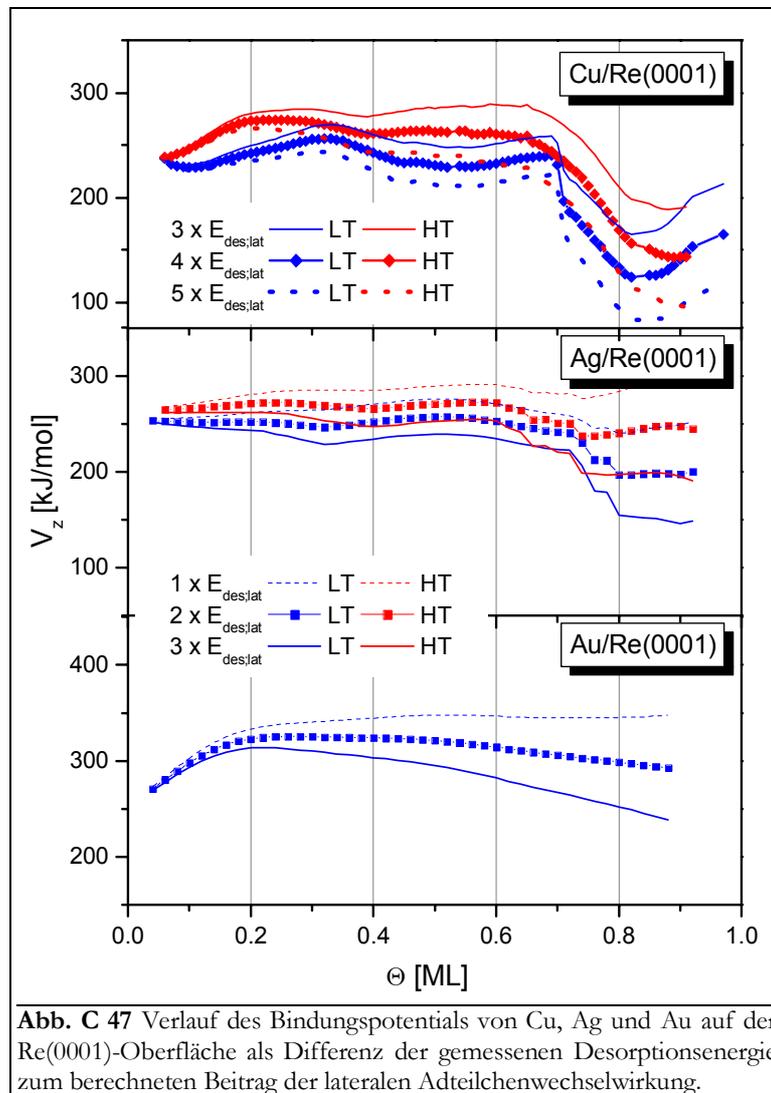


Abb. C 47 Verlauf des Bindungspotentials von Cu, Ag und Au auf der Re(0001)-Oberfläche als Differenz der gemessenen Desorptionsenergie zum berechneten Beitrag der lateralen Adteilchenwechselwirkung.

Für das Kupfer erkennt man den zunächst konstanten Verlauf der HT- und LT-Kurven bis 0,7 ML. Danach fällt V_z um ca. 80 kJ/mol ab. Dieser Abfall kann tatsächlich größenordnungsmäßig dem ps-cp-Übergang zugeordnet werden.

Beim Silber und beim Gold tritt dieser ps-cp-Phasenübergang im Submonolagenbereich noch nicht auf, sondern erst innerhalb der zweiten Lage. Auf Grund dessen kommt es auch in den Spektren nicht zur Ausbildung des Minimums. Bei diesen Systemen ist der *misfit* positiv, die Teilchen sind bei $\Theta = 1$ ML pseudomorph (und dabei komprimiert) auf dem Substrat angeordnet. Würde der ps-cp-Übergang bereits bei $\Theta < 1$ ML auftreten, würde sich der Abstand zwischen den Adteilchen vergrößern und der Bedeckungsgrad der ersten Lage verringern, d. h. Teilchen müßten in die zweite Lage übertreten. (Es könnte eventuell die um ca. 30 bis 50 kJ/mol niedrigere Desorptionsenergie beim Übergang von der ersten in die zweite Lage (vgl. auch Abb. C 17 und Abb. C 27) ein Hinweis auf den Effekt der V_z -Erniedrigung sein.)

Beim $\tilde{\epsilon}$ -Potential handelt es sich nicht nur um eine Wechselwirkung zwischen einzelnen Adsorbat- und Substratteilchen. Einen viel größeren Beitrag liefert bei Metall-auf-Metall-Systemen der Energiegewinn der Wechselwirkung der Wellenfunktion des Adsorbatteilchens mit der Ge-

samtwellenfunktion des Substrates (einschließlich der bereits vorhandenen Adsorbatinseln). Diese Wechselwirkung ist sehr stark davon abhängig, wie gut die Adteilchen optimale Substratplätze besetzen. Weichen sie von dieser Lage ab, so ergibt sich eine Schwächung der oben beschriebenen Wechselwirkung und damit eine Verringerung von V_{ξ} . Nach RODRIGUEZ et al. kann es bei unterschiedlichen Elektronendichten von Adsorbat und Substrat nur dann zum optimalen *charge transfer* kommen, wenn auch optimale Gitterplätze besetzt sind [RoG92/1].

GOLLISH berechnete die folgenden Bindungspotentiale für die wichtigsten Adsorptionsplätze der Systeme Cu;Ag;Au/W(110) [Gol86/1]. Beim System Cu/W(110) ergeben sich daraus Energiedifferenzen zwischen den Adsorptionsplätzen von 19 bis 72 kJ/mol.

V_{ξ^0} [kJ/mol]	Cu	Ag	Au
Mulde	328	309	352
on top	256	245	270
Brücke	309	294	328

Wie bereits o. a. ist festzustellen, daß die berechnete lateralen Wechselwirkungsenergiebeträge nicht ausreichen, um die bedeckungsgradabhängigen Potentialverläufe $V_{\xi}(\Theta)$ aus **Abb. C 47** zu erzeugen. Im Falle des Kupfers mußten sie mit einem Faktor von etwa 3 bis 4 und beim Silber und Gold immerhin mit 1 bis 2 multipliziert werden, um einen horizontalen Verlauf von V_{ξ} zu erhalten. Durch die Multiplikation ergeben sich nun „realistische Werte“ für die laterale Wechselwirkungsenergie. Alle Schwankungen konnten auch damit nicht reproduziert werden, speziell die Überhöhung der Energie im anfänglichen Bedeckungsgradbereich des Goldes für TD-Serien mit hohen Heizraten kann nicht geklärt werden. Sieht man davon jedoch ab, ergeben sich aus den Rechnungen die energetischen Systemeigenschaften ξ -Potential bei pseudomorpher Anordnung der Adteilchen V_{ξ^0} , Änderung von V_{ξ^0} beim Übergang von einer pseudomorphen in eine dichtgepackte Anordnung $\Delta V_{\xi}(\text{ps-cp})$, realistische laterale Wechselwirkungsenergie $E_{ww}(\text{real})$:

	Cu	Ag	Au
V_{ξ^0} [kJ/mol]	270	260	310
$\Delta V_{\xi}(\text{ps-cp})$ [kJ/mol]	-80	-40	-25
$E_{ww}(\text{real})$ [kJ/mol]	19	8	10

Daß durch die Bragg-Williams-Näherung die laterale Wechselwirkungsenergie E_{ww} zu klein wiedergegeben wird, ist bekannt [Hil62/b, Cla70/b]. Offenbar wirkt sich die komprimierte Anordnung der pseudomorphen Ag- bzw. Au-Schicht weniger stark auf die Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander aus, als die expandierte Anordnung der ebenfalls pseudomorphen Cu-Schicht. Dies dokumentiert sich in den größeren Beträgen von $\Delta V_{\xi}(\text{ps-cp})$ und $E_{ww}(\text{real})$ des Kupfers im Vergleich zum Ag und Au. Erklärt werden könnten die größeren Werte von $E_{ww}(\text{real})$ gegenüber E_{ww} mit der unsymmetrischen Form des Paar-Wechselwirkungspotentials (welches die bisher als konstant (mit dem Teilchenabstand) angenommene laterale Wechselwirkungsenergie ersetzt), das für Kompressionen einen steileren Verlauf hat als für Expansionen, vgl. auch qualitativ Abb. A 3 und [GBD01/1]. Ähnliche Werte für $E_{ww}(\text{real})$ wurden für Cu/Mo(110): 16,6 kJ/mol [PKP96/1], Ag/Re(0001): 10,8 kJ/mol [PLM02/1] und Au/Ru(0001): 11 kJ/mol [MiW98/1] gefunden. Nach BAUER kommt es beim System Cu/W(110) zu einer *misfit*-induzierten Erniedrigung von T_C um 7 % [Bau90/1].