

Teilprojekt B3:

Bestimmung von Wachstums- und Strukturparametern von einkristallinen Metall- und Legierungsfilmen

Die in der auslaufenden Förderperiode durchgeführten Arbeiten wurden in starkem Maße von experimentell-apparativen Randbedingungen bestimmt, deren Kenntnis für die Bewertung der nachfolgend präsentierten Resultate wichtig ist. Dies betrifft in erster Linie unser Rastertunnelmikroskop, das in den zurückliegenden drei Jahren insgesamt höchstens 6 Monate problemlos arbeitete und ansonsten funktionsuntüchtig war bzw. sich zur Reparatur bei der Herstellerfirma befand. Aus diesem Grunde waren wir gezwungen, auf die anderen in der Arbeitsgruppe verfügbaren Methoden auszuweichen und diese so weiterzuentwickeln und zu vervollkommen, daß mit ihnen zahlreiche projektrelevante Aussagen erhalten werden konnten. Dies gilt speziell für Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), aber auch für Austrittspotential ($\Delta\Phi$)-Messungen und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).

Der vorliegende Bericht ist in *drei* Bereiche gegliedert. Nach dieser allgemeinen kurzen Beschreibung der Ziele wird in einem ersten methodisch geprägten Abschnitt etwas zur Anwendung und Auswertung der Thermodesorptionsspektroskopie gesagt. Der zweite Teil enthält die Ergebnisse, die wir an **reinen**, d.h. nicht legierten Aufdampffilmen gewonnen haben, wobei eine weitere Unterteilung in die (kristallographisch eher homogene) (0001)- und in die (stark anisotrope) (10-10)-Orientierung des Rhenium-Substrats erfolgt. Diese Substratorientierung nimmt - wie sich gezeigt hat - einen gravierenden Einfluß auf die Eigenschaften der Schichtsysteme. Der dritte Abschnitt ist schließlich der Legierungsbildung gewidmet. Auch er kann wiederum zweifach unterteilt werden, nämlich in die Beschreibung der Filme, die nur aus *einer* Aufdampfkomponente bestehen (welche mit dem Substratmaterial legiert), und solcher, die *ohne* Beteiligung des Substrates durch simultanes oder sukzessives Aufbringen *zweier* Metalle unmittelbar auf der Oberfläche gebildet werden.

1. Weiterentwicklungen in der thermischen Desorptionsspektroskopie von Metallfilmen

Die thermische Desorptionsspektroskopie ist eine seit langem praktizierte Methode, vor allem im Bereich der Gasadsorptionsuntersuchungen, um Aussagen über Art und Zahl von Bindungszuständen sowie über deren Wechselwirkungen und ihre Desorptionskinetik zu erhalten. Eine Anwendung auf Metalldesorption stellt nun besonders hohe Ansprüche an das Experiment, weil die Desorptionstemperaturen i.a. bei über 1000°C liegen und der Dampfstrom der desorbierenden Teilchen stark gerichtet ist. Demzufolge gibt es nur wenige

Gruppen, die sich intensiv mit Hochtemperaturdesorption von Metallen beschäftigt haben; bahnbrechend sind hier insbesondere die Arbeiten von E. Bauer und seiner Schule /1/. In mehreren Dissertationen und Diplomarbeiten haben wir die Meßtechnik der Thermodesorptionsspektroskopie erheblich verbessert /Sch98/ /Wag98/, was z.T. aufwendige Konstruktionsmaßnahmen bei Probenhalter und Partialdruck-Meßgerät, aber auch bei der Auswahl der Thermoelemente sowie der Thermospannungsmessung und -regelung erforderlich machte. Überaus wertvolle Erkenntnisse konnten bei der vergleichenden Anwendung verschiedener TD-Auswerteverfahren (nach Bauer et al. /1/, nach King /2/, nach Habenschaden-Küppers /3/ oder auch nach Redhead /4/) gesammelt werden, wobei die Möglichkeiten, die der Personalcomputer mittlerweile bietet, ausgelotet wurden. Zum Grundsätzlichen: Die Desorptionsrate R_{des} (die sich in der zeitabhängigen MS-Signalhöhe widerspiegelt) hängt ab von der Temperatur T und vom Bedeckungsgrad Θ ; der entsprechende Zusammenhang heißt Polanyi-Wigner-Gleichung:

$$R_{des}(\Theta, T) = \frac{\nu(\Theta, T)}{\beta} \Theta^n \exp\left(-\frac{Q_{des}(\Theta, T)}{RT}\right)$$

(Q_{des} repräsentiert die Desorptionsenergie, $\beta = dT/dt$ die Heizrate, n die Ordnung der Desorption). Alle drei Größen hängen voneinander ab, und es ist mit Hilfe geeigneter Plot-Programme möglich, den entsprechenden funktionalen Zusammenhang auch tatsächlich graphisch darzustellen. Dazu müssen allerdings die Desorptionsrate und die jeweilige momentane Bedeckung durch numerische Integration für sukzessive ansteigende Temperaturen berechnet werden. Wir haben derartige Berechnungen anhand unserer Daten, die wir für das Kupfer-Rhenium(0001)-Desorptionssystem, aber auch für andere Systeme gemessen haben (s.u.), angestellt und diesbezüglich ausgewertet; die entsprechende Arbeit wurde kürzlich in Surface Science publiziert /WaC00/. Der erhaltene Graph $R(\Theta, T)$ ist als Abb. 1 dargestellt. Die Projektionen dieser dreidimensionalen Darstellung in die $R(T)$ -Ebene sind die bekannten Thermodesorptionsspektren (rechte Seite), mit dem Anfangsbedeckungsgrad Θ_0 als Parameter, in die $R(\Theta)$ -Ebene mit Θ_0 als Parameter die sogenannten Layer-Plots (linke Seite), und die Projektion in die „Bodenfläche“ liefert die $\Theta(T)$ -Darstellung, ebenfalls mit der Anfangsbedeckung Θ_0 als Parameter. Zur weiteren Auswertung und Diskussion der Daten verweisen wir auf die entsprechenden Publikationen zum Cu/Re(0001)-System. Dort ist auch im Detail beschrieben, wie sich aus den Graphen unmittelbar Aussagen über zweidimensionale Phasengleichgewichte, die das System während der Desorption durchläuft, gewinnen lassen.

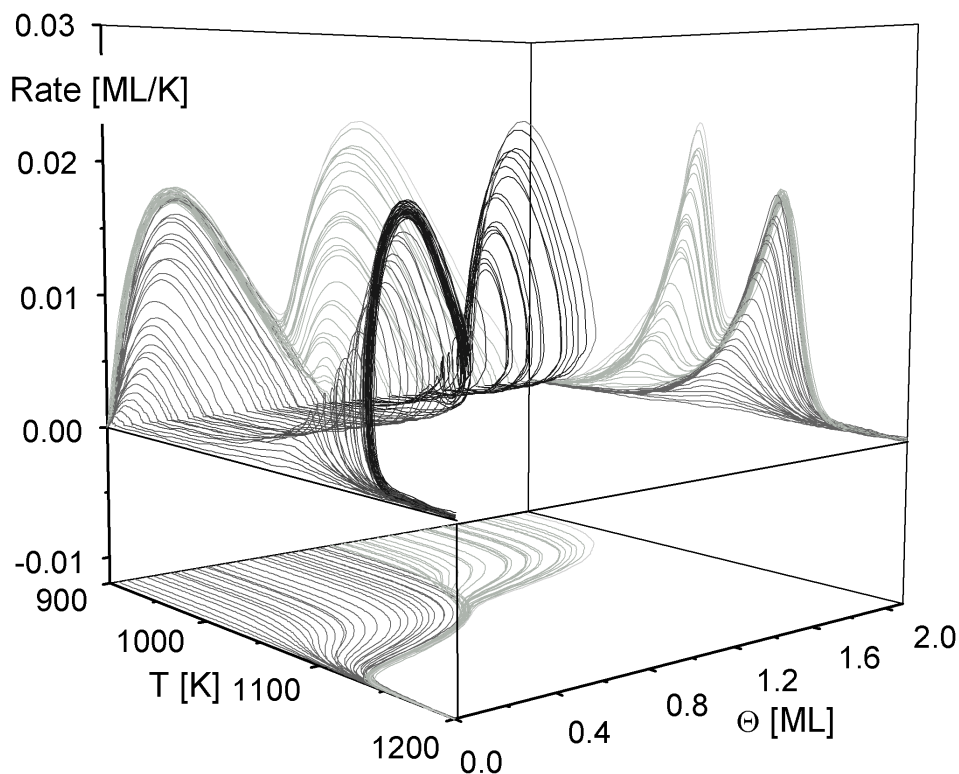


Abb.1 Dreidimensionale Darstellung der Desorptionsrate R in Abhängigkeit von den Zustandsvariablen Temperatur T und Bedeckungsgrad Θ für das System Cu/Re(0001). Die Heizrate betrug 7.7 K/s.

Die Desorption erfolgt aus dem 2D-Gas; solange eine 2D Kondensatphase existiert, müssen die Atome erst in die 2D-Gasphase übertreten, bevor sie desorbieren können, was zwanglos zu einer nullten Ordnung führt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Analyse der Spektren im Hinblick auf die Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie und der Kinetik. Gerade in der Kinetik können sich wichtige Oberflächenprozesse wie z.B. Diffusionsschritte widerspiegeln. Das liefert z.B. Hinweise auf Interdiffusionen und Legierungsbildungen. Zur Ermittlung der Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie werden bei der sogenannten Totalanalyse die Spektren in Isosteren umgerechnet und gemäß der logarithmierten Form der Polanyi-Wigner-Gleichung ausgewertet. Dabei gibt es die beiden äquivalenten Verfahren nach Bauer /1/ bzw. nach King /2/ sowie die Methode von Habenschaden und Küppers /3/, welche lediglich die Anstiegsflanke der TD-Kurve zur Auswertung heranzieht. Die Ergebnisse dieser Auswertungen wurden seinerzeit für das Ag/Re(0001)-System /SPC98/ und für Cu/Re(0001) /WSC99/ einander gegenübergestellt und zeigen sehr analoge Verläufe.

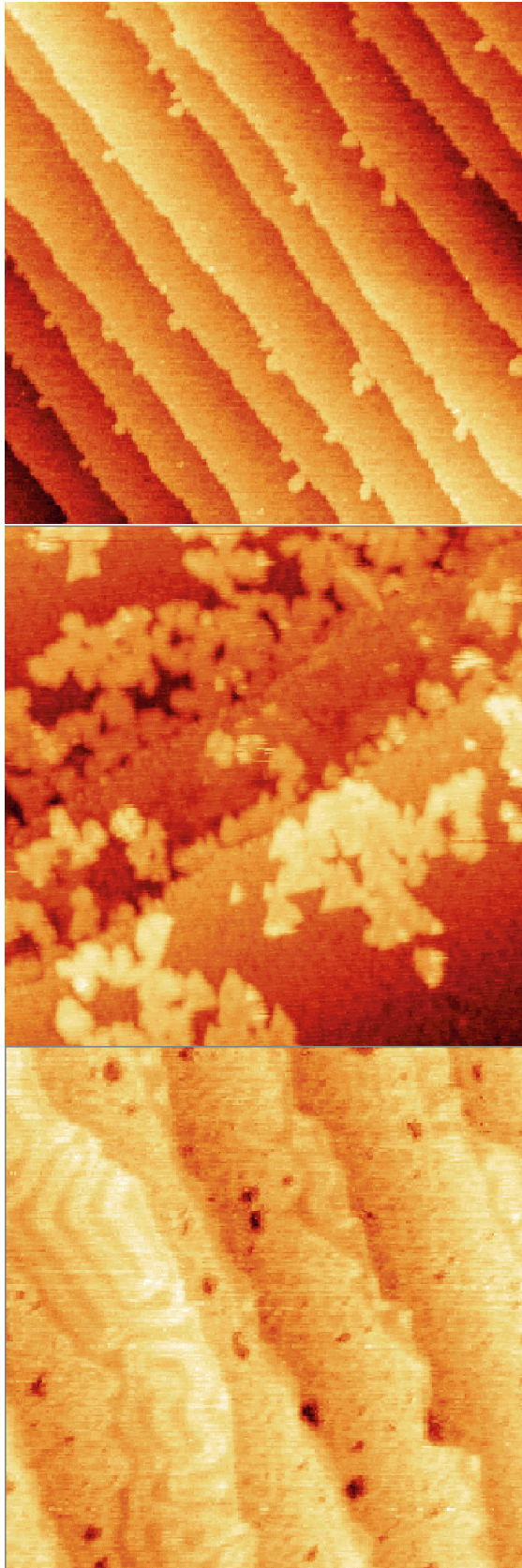
2. Charakterisierung von einkomponentigen Aufdampfschichten auf Rheniumoberflächen ohne Legierungsbildung

Einen besonderen thematischen Schwerpunkt unserer Arbeiten bildeten Untersuchungen zur Abhängigkeit des Metallfilmwachstums von der kristallographischen Struktur der Unterlage. Wir haben dazu die für derartige Messungen besonders gut geeigneten Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold verwendet und diese auf a) eine glatte hexagonale Re(0001)-Oberfläche, b) auf eine stark gestufte Re(0001)-Oberfläche und schließlich c) auf eine anisotrope, aber homogene Re(10-10)-Einkristalloberfläche aufgedampft und Keimbildung, Morphologie und Wachstumsmechanismus in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad, also von der Schichtdicke, und von der Substrattemperatur untersucht. In der Anfangsphase, als unser Mikroskop noch funktionierte, war es möglich, auch noch STM-Bilder zu erhalten und die Filmmorphologie im Realraum abzubilden; später war es nur noch möglich, mittels niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) Beugungsbilder zu erhalten und damit sowie mit Hilfe von TDS- und XPS-Messungen eher indirekte Aussagen über Filmmorphologie und -wachstum zu gewinnen. Die diesbezüglichen Ergebnisse zum System Ag/Re(0001) wurden z.T. bereits im letzten Bericht dargestellt und sollen hier übergangen werden; wir weisen lediglich auf die beiden inzwischen erschienenen Publikationen zu diesem System hin /PSC97/ /SPC98/. Statt dessen werden hier neue STM-Resultate zu Keimbildung und Morphologie von Cu-Filmen auf unterschiedlich stark gestuften Re(0001)-Oberflächen präsentiert /MoC01/ sowie die parallel dazu gewonnenen Thermodesorptionsdaten /WSC99/, die interessante Korrelationen zwischen Morphologie und Energetik bzw. Desorptionskinetik erkennen lassen.

a) Kupfer auf einer „glatten“ Re(0001)-Oberfläche.

Ähnlich wie beim System Ag/Re(0001) erfolgt auch hier im wesentlichen heterogene Keimbildung an Stufenkanten und Defekten, wie die STM-Daten erkennen lassen. In Abb. 2 ist – auf einem etwas gestuften Bereich - die beginnende Keimbildung des Kupfers erkennbar, die an den Stufenkanten einsetzt; die Bedeckung beträgt hier lediglich 5% einer Monolage. Wesentlich ausgeprägter sind die Wachstumsstrukturen bereits bei einer Bedeckung von fast 0.5 Monolagen, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Hier deutet sich auch bereits die Epitaxie des Cu an, d.h. sein durch die Orientierung des Substrats beeinflusstes Wachstum, was an den z.T. ziemlich regulären Dreiecksstrukturen der Kupferinseln deutlich wird. Eine Publikation dieser STM-Ergebnisse ist in Vorbereitung /MoC01/.

Bei höheren Kupferbedeckungen und nach dem Tempern finden wir interessante mäanderartige Muster, die ebenfalls von epitaktischen Wachstumsstrukturen herrühren; sie



sind in Abb. 4 für eine nominelle Schichtdicke von etwa 1.5 Monolagen gezeigt. Da Kupfer einen deutlich kleineren Gitterparameter hat als Rhenium, können offenbar bereits bei einem Bilagensystem Gitterfehlpassungsstrukturen auftreten, die sich allerdings nur nach sorgfältigem Tempern beobachten lassen. Im LEED-Beugungsbild führt das zu entsprechenden Mustern mit hexagonalen Satelliten, die in Abb. 5 dargestellt sind. Die Situation ist offenbar derjenigen, die auch beim Silber gefunden wurde /PSC97/ völlig analog: Dort konnten mittels STM die dreieckigen bzw. hexagonalen misfit-Dislokationsdomänen direkt sichtbar gemacht werden. Beim Cu besteht insofern ein interessanter Unterschied, als Cu *kleiner* ist als Re und daher die Überwindung der Gitterfehlpassung anders erfolgen muß als beim Silber, das größer ist als Re. Leider war es wegen des Ausfalls des Mikroskops in dieser Zeit nicht möglich, die genaue Realraum-Morphologie der Kupfer-Domänen sichtbar zu machen.

b) Kupfer auf stark gestuften Rhenium(0001)-Oberflächen

Im Rahmen unserer Wachstumsexperimente haben wir Kupfer auch auf eine Re-Oberfläche aufgedampft, die viel stärker gestuft war, d.h. im Gegensatz zu der oben gezeigten **glatten** Fläche Terrassen mit Breiten von höchstens 30

Cu auf Re(0001). oben (Abb. 2): 0.05 ML, $1784 \text{ \AA} \times 1784 \text{ \AA}$, $I = 0.3 \text{ nA}$, $U = 3 \text{ mV}$, $RT = 300 \text{ K}$:
mitte: (Abb.3): 0.44 ML, $738 \text{ \AA} \times 738 \text{ \AA}$, $I = 0.21 \text{ nA}$, $U = 3 \text{ mV}$, $RT = 300 \text{ K}$.
unten (Abb. 4) : 1.5 ML, $596 \text{ \AA} \times 569 \text{ \AA}$; $I = 0.20 \text{ nA}$, $U = 3 \text{ mV}$, nach Tempern bei 1000 K.

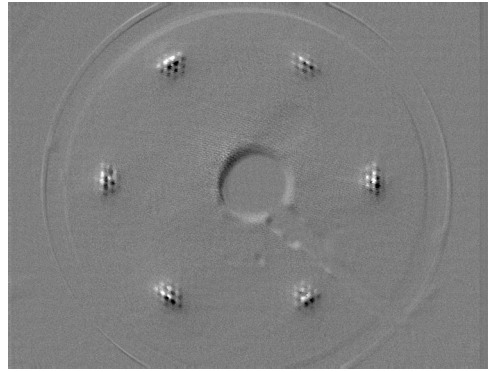
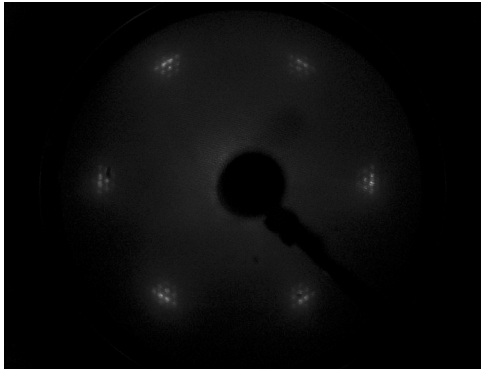


Abbildung 5 Beugungsbild eines epitaktisch gewachsenen Kupferfilms auf der Re(0001)-Oberfläche mit einer Bedeckung von 3.3ML Cu, die Elektronenenergie betrug 125eV. Links tatsächliches Beugungsbild, rechts Konturdarstellung zur besseren Verdeutlichung der Zusatzreflexe.

bis 40 Å aufwies, wie STM-Bilder belegen. Auch hier erfolgen Keimbildung und Wachstum in ganz analoger Weise, wie das für die Re(0001)-Oberfläche mit den breiteren Terrassen mittels STM gezeigt werden konnte. Die entscheidenden Effekte treten jetzt aber in der Thermodesorption auf, denn die Spektren, die von der kristallographisch *glatten* und von der stark gestuften Fläche erhalten wurden, unterscheiden sich deutlich. Dies soll in den Abbildungen 6 und 7 illustriert werden: Abb. 6 zeigt eine Kupfer-TD-Spektrenserie von der glatten und Abb. 7 eine solche von der stark gestuften Oberfläche. Man achte vor allem auf die Temperaturlage der Desorptionsmaxima!

R. Wagner et al. / Surface Science 440 (1999) 231–251

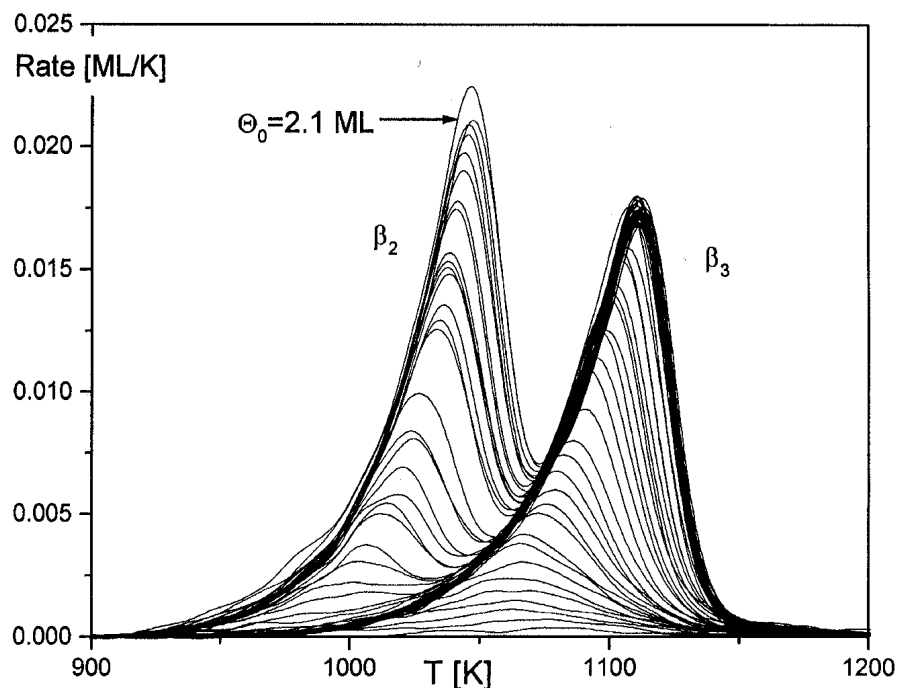


Abb. 6 (links) Kupfer-TD-Spektren von einer glatten Re(0001)-Oberfläche. Parameter ist die Cu-Anfangsbedeckung; die Heizrate betrug 7.7 K/s.

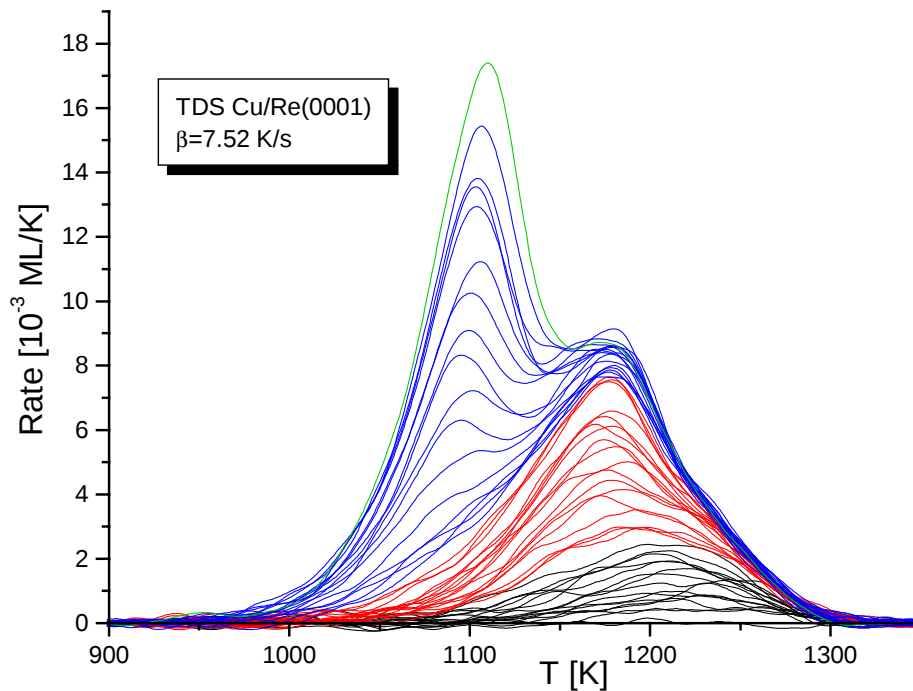


Abb. 7 Kupfer-TD-Spektren von einer stark gestuften Re(0001)-Oberfläche. Man achte auch auf die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen und die Verschiebungen des Hochtemperatur-maximums mit zunehmender Cu-Bedeckung im Vergleich zu Abb. 6!

Für die wenig gestufte Fläche zeigen die Desorptionsmaxima mit zunehmender Belegung eine gemeinsame Anstiegsflanke, was eine Kinetik nullter Ordnung signalisiert, d.h. eine Bedeckungsgradunabhängigkeit der Desorptionsrate. Ursache ist die Desorption aus dem 2D-Gas heraus, dessen „Konzentration“ solange praktisch unverändert bleibt, wie eine Nachlieferung von Atomen aus 2D-Kondensatinseeln möglich ist. [Wichtig ist dabei, daß das Phasengleichgewicht während der Desorption eingestellt ist; liegt die Desorptionstemperatur *oberhalb* seines Existenzbereiches, wird ebenfalls keine nullte Ordnung beobachtet. Dies ist bei der Desorption von Gold von Re(0001) der Fall: Gold ist so fest an Re gebunden, daß eine Desorption erst oberhalb von 1250 K einsetzt, bei welcher das Phasengleichgewicht nicht mehr existiert]. Dagegen folgt die Position der fraglichen TD-Maxima bei der gestuften Fläche zu keinem Zeitpunkt einer nullten Ordnung, d.h. die Existenz der Stufen sorgt für einen grundsätzlich anderen Desorptionsmechanismus: Die Cu-Atome desorbieren überwiegend von den Defekten aus, unabhängig davon, ob eine homogene 2D-Kondensatphase existiert oder nicht. Die Desorptionstemperaturen der ersten Lage liegen bei der gestuften Fläche im Mittel über 100 K höher als bei der glatten Oberfläche. Dies kann zwanglos mit der größeren Bindungsenergie der Cu-Atome in den Defektplätzen erklärt werden und manifestiert sich auch in der Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie. An dieser Stelle ist es besonders erwähnenswert, daß H.J. Kreuzer et al. im Rahmen einer statistisch-mechanischen Theorie die Desorption von Silber von Re(0001) berechnet und mit unseren

Ag-TDS-Daten verglichen haben /PLM01/. Dabei wurde festgestellt, daß die Form der TD-Spektren auf der Hochtemperaturseite nur dann korrekt simuliert werden kann, wenn eine bestimmte Defekt(Stufen-)Konzentration angenommen wird, die sich bei der Inspektion der Rastertunnelbilder auch zu erkennen gibt /SPC98/. Analoge Berechnungen für die Desorption von Kupfer von der glatten und gestuften Re-Oberfläche sind in Vorbereitung /PKL01/.

c) Silber und Gold auf einer „offenen“ Re(10-10)-Oberfläche.

Im Gegensatz zur Re(0001)-Fläche weist die Re(10-10)-Fläche eine starke Anisotropie mit Gräben in [1-210]-Richtung auf, die Korrugation beträgt $0.86\text{\AA}$. Es war daher von besonderem Interesse, Silber auf dieser Oberfläche zu deponieren und dessen Struktur und Wachstum mit dem auf der Re(0001)-Fläche zu vergleichen. Die grabenartige Strukturierung der Re(10-10)-Oberfläche sollte das Wachstum von Metallfilmen besonders stark beeinflussen. Dies ist auch von früheren Messungen an der Ruthenium(10-10)-Oberfläche her gut bekannt /LeC96/ /5/. Wir haben aus diesem Grund die strukturellen und auch die elektronischen Eigenschaften von Ag-Filmen auf Re (10-10) mit LEED, STM, UV-Photoemission und Thermodesorptionsspektroskopie studiert; auch Goldfilme (s.u.) wurden auf dieser Fläche erzeugt und mit den o.g. Methoden untersucht. Mehrere Publikationen sind in Vorbereitung.

Das System Ag/Re(10-10) zeigt im Submonolagenbereich zahlreiche LEED-Überstrukturen, die bei einer vorgegebenen Bedeckung ausschließlich von der Temperatur abhängen. Über einen weiten Bereich von 0.1 ML bis 0.8 ML erhält man bei Raumtemperatur eine (1x4)-Phase, die sich durch Erwärmen auf 600K in eine c(2x2) Phase überführen läßt; Abkühlen liefert wieder die (1x4)-Struktur, die sich ihrerseits nach mehreren Stunden in eine (1x1)-Phase umwandelt. Erneutes Heizen führt wieder in den Zyklus c(2x2) - (1x4) - (1x1) zurück. Zwischen $0.8 < \Theta < 1$ läßt sich keine c(2x2)-Überstruktur mehr erzeugen, doch bleibt die (1x4)-Struktur erhalten. Wir führen das Auftreten dieser Phase im gesamten Submonlagenbereich auf ein Inselwachstum mit interner (1x4)-Struktur zurück. Vorsichtiges Tempern regt jedoch die Silberatome thermisch an, so daß sie einander "ausweichen" können. Tatsächlich müssen bereits bei 300K attraktive Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen vorliegen, da eine (1x1)-Struktur stabil ist, bei der alle Gräben des Re mit Silber gefüllt sind. Bei Abschluß der Monolage beobachten wir zunächst pseudomorphes Wachstum, für Bedeckungen $\Theta > 2\text{ML}$ wächst der Film jedoch mit seiner arteigenen Gitterkonstante weiter, was sich im LEED- Bild durch das Auftreten von aufgespaltenen Reflexen in [1-210]-Richtung manifestiert. Ab einer Bedeckung von 8-10 ML sehen wir in [0001]- Richtung laufende LEED- Reflexe, was auf eine Facettierung des Silberfilms hinweist.

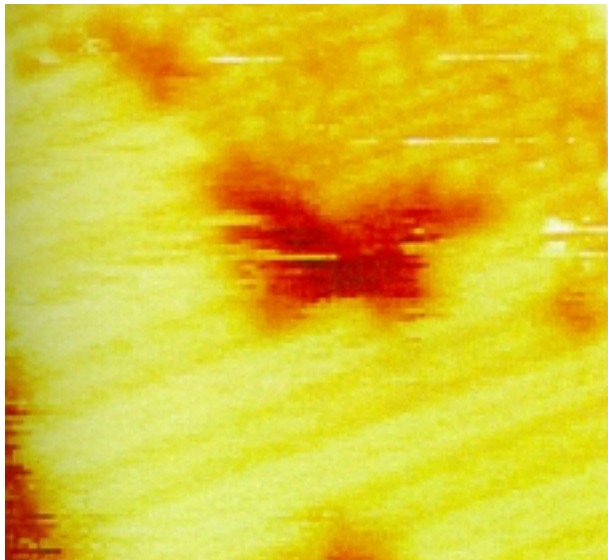


Abb.8 0.3 ML Ag, (1x4)-Struktur, $88\text{\AA} \times 88\text{\AA}$; $I = 1.46\text{ nA}$; $U = 11\text{ mV}$

Unsere STM- Untersuchungen stützen diese Erkenntnis. So sehen wir zunächst ein Inselwachstum des Silbers bis zum Abschluß der ersten Lage, wobei mit steigendem Θ lediglich die Inseldichte zunimmt. Die atomar aufgelöste (1x4)-Überstruktur innerhalb der Inseln ist eine Struktur mit abwechselnd zwei besetzten und zwei freien Rheniumgräben (Abb. 8).. Danach tritt Lagenwachstum auf, gefolgt von der Ausbildung von "Silbersträngen" in [1-210]-Richtung, die zwischen 50 und $150\text{\AA}$ breit und ebenso hoch sind und sich

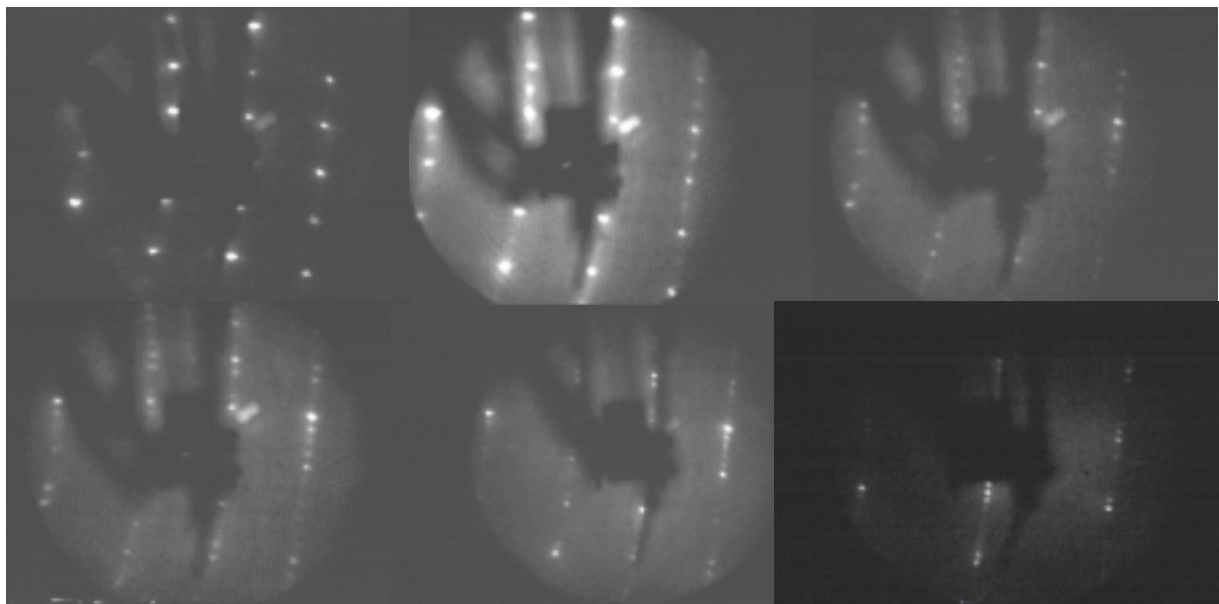
nach Tempern über mehrere $10000\text{\AA}$ in [1-210]-Richtung geordnet erstrecken. Wir können unmittelbar verfolgen, wie sich die (1x4)-Phase in die (1x1)-Phase umwandelt, bei der alle Re-Gräben innerhalb einer Insel besetzt sind. Leider ist es uns wegen thermischer Drift nicht möglich, die c(2x2)-Hochtemperaturphase atomar aufzulösen, es bildet sich jedoch ein über die gesamte Oberfläche "verwischter" Film aus.

Die Thermodesorption liefert zwei Ag-Zustände bei 1110K und 1000K (Heizrate $\beta=7.4\text{K/s}$), die wir mit der Monolage und den Multilagen korrelieren. Die Desorptionsenergie steigt im Submonolagenbereich zunächst an und nimmt ab einer Bedeckung von $\Theta=0.5$ bis zum Abschluß der Monolage wieder ab. Für die Multilagen ergibt sich eine Desorptionsenergie, die mit der Sublimationsenergie des reinen Silbers von 266kJ/mol vergleichbar ist. Im übrigen weist auch die Augerelektronenspektroskopie auf ein Lagenwachstum hin. Eine Steigungsänderung der Intensitätsverläufe der Silber- bzw. Rhenium-Signale fällt mit dem Auftreten der (1x1)-LEED-Phase und der aus Thermodesorptionsspektren ermittelten Monolagenbedeckung zusammen /Vol99/.

Nach Ag haben wir auch *Gold* auf die Re(10-10)-Oberfläche gedampft. Da sich Silber und Gold in vielen ihrer Eigenschaften ähneln, wurden vor allem Video-LEED- und AES-Messungen für verschiedene Bedeckungen, Filmpräparationen und Temperaturen im Hinblick auf mögliche Phasenübergänge durchgeführt. Bei niedriger Bedeckung entsteht nach dem Aufdampfen bei 300 K zunächst eine (1x2)-Struktur, die nach Tempern auf 900K in eine stabile (1x1)-Phase übergeht. Die (1x2)-Phase korrelieren wir mit $\Theta=0.1$, was allerdings nur eine Abschätzung darstellt, die noch verifiziert werden muß. Für $\Theta=0.25$ erscheint bei 300K

ebenfalls eine (1x2)-Struktur, die durch Tempern auf 900K zunächst in eine (1x1)-Phase übergeht, aus der dann eine (1x4)-Struktur bei 800K entsteht. Aus dieser (1x4) entsteht bei 300K innerhalb von 30 min die stabile (1x1)-Phase. Erneutes Tempern bei 900K liefert wieder die (1x4)-Struktur. Auch hier sehen wir übrigens wie bei Ag/Re T-abhängige Ordnungs-Ordnungs-Phasenübergänge. Bei $\Theta=0.5$ erscheint dann eine neue LEED-Phase im Hochtemperaturbereich. Aus der zunächst bei 300K erhaltenen (1x2) entsteht durch Tempern auf 900K eine (1x3)-Phase, die sich nach dem Abkühlen in eine (1x4)-Struktur umwandelt. Heizen liefert wieder die (1x3)-, Abkühlen die (1x4)-Phase. Dieser Zyklus wurde mehrmals durchlaufen. Dieses Verhalten tritt ganz analog für $\Theta = 0.6$ und $\Theta = 0.7$ auf. Bei $\Theta = 0.8 - 0.9$ erscheint nach dem Aufdampfen ebenfalls zunächst eine (1x2)-Phase. Tempern liefert jedoch sofort die (1x4)-Struktur, die bei Raumtemperatur in die (1x1)-Phase übergeht, durch Heizen jedoch wieder in die (1x4) umgewandelt werden kann. Für $\Theta = 1$ sehen wir ausschließlich die (1x1)-Phase, die von einer (1x8)-Struktur bei $\Theta = 2$ gefolgt wird. Alle beobachteten LEED-Phasen sind in Abb. 9 dargestellt; alle Strukturmodellvorschläge sind vorläufig, solange keine SM-Untersuchungen vorgenommen werden können /Vol99/.

Abb. 9. Übersicht über die LEED-Strukturen von Gold auf der Rhenium (10-10)-Fläche. Obere Reihe: (1x1); (1x2) und (1x3)-Phase; untere Reihe: (1x4); (1x5) und (1x8)-Phase.



In Zusammenarbeit mit Prof. H.J. Kreuzer soll versucht werden, den Ursachen der Phasenumwandlungen in diesen Systemen auf die Spur zu kommen. Aus räumlichen Gründen müssen wir an dieser Stelle leider davon absehen, weitere Resultate zu diesen interessanten Systemen zu präsentieren; mehrere Publikationen sind in Vorbereitung.

3. Legierungsbildung in Aufdampfschichten auf der Rhenium(0001)-Oberfläche

Die Untersuchungen der zurückliegenden Förderperiode ergaben an der Re(0001)-Oberfläche zwei prinzipiell unterschiedliche Arten der Legierungsbildung:

- i. Legierungsbildung unter Beteiligung des Substrats, bei der Austauschprozesse mit deponierten Fremdmetallatomen unter Bildung einer sogenannten *Oberflächenlegierung* stattfinden (Beispiel Co/Re; oder Pd/Re).
- ii. Legierungsbildung *innerhalb* der Aufdampfschicht, beschränkt auf Vermischung der aufgedampften Komponenten und ohne Beteiligung des Substrats (Beispiel (Cu+Ag)/Re(0001); (Ag + Au)/Re(0001)). Präparation mittels simultanem oder sukzessivem Aufdampfen von zwei Materialien und anschließendem Tempern.

i. Legierungsbildung unter Beteiligung des Substrats

In der ersten Kategorie hatten wir bereits Ergebnisse zu Aluminiumfilmen auf Re(10-10)/PaC96/ und STM-Daten zu Co/Re(0001) /PCh99/ vorgestellt. Mit kombinierten STM- und LEED-Messungen /PCh99/ konnte die Bildung von Co-Re-Oberflächenlegierungen verschiedener Stöchiometrie nachgewiesen werden. Ebenfalls durchgeführte Messungen zur Thermodesorption von Kobalt ergaben, daß Lage und Form der Desorptionsspektren deutlich die massive Wechselwirkung zwischen der ersten Kobalt-Aufdampfschicht und der obersten Re-Lage widerspiegelt. Hier entstehen keine reinen homogenen Co-Inseln, sondern echte Legierungsmischphasen, die im Falle des Kobalts sogar Fernordnung aufweisen und eine (2x2)-LEED-Überstruktur bilden. Aus diesen Phasen müssen die Co-Atome beim Verdampfen einzeln abgelöst werden. Dies führt – im Unterschied zu den Münzmetallen - zu einer Desorptionskinetik, die nicht mehr Null beträgt, sondern zwischen null und eins liegt, d.h. die Desorptionsmaxima des β_3 -Zustands liegen nicht mehr auf einer gemeinsamen Anstiegsflanke (eine entsprechende Desorptionskurvenschar von Co/Re(0001) wurde bereits im letzten Berichtsband abgedruckt). Wir erinnern nur noch einmal daran, daß dieser Effekt sehr stark der Desorptionskinetik ähnelt, wie wir sie auch bei der Cu-Desorption von der stark gestuften Re(0001)-Oberfläche gefunden haben.

Palladium ist wie Kobalt ein VIIIb-Übergangsmetall, und wir erwarten auch für auf Rhenium aufgedampft Palladium, daß es mit dem Re-Substrat bei höheren Temperaturen eine Oberflächenlegierung bildet. Leider stand während der entsprechenden Experimente unser STM nicht mehr zur Verfügung, so daß wir uns auf die Aussagen von LEED und Thermodesorption stützen mußten. Bedauerlicherweise bildet Palladium mit Rhenium nicht – wie Co – eine geordnete Überstruktur, es erscheinen keine LEED-Zusatzreflexe, aber in der

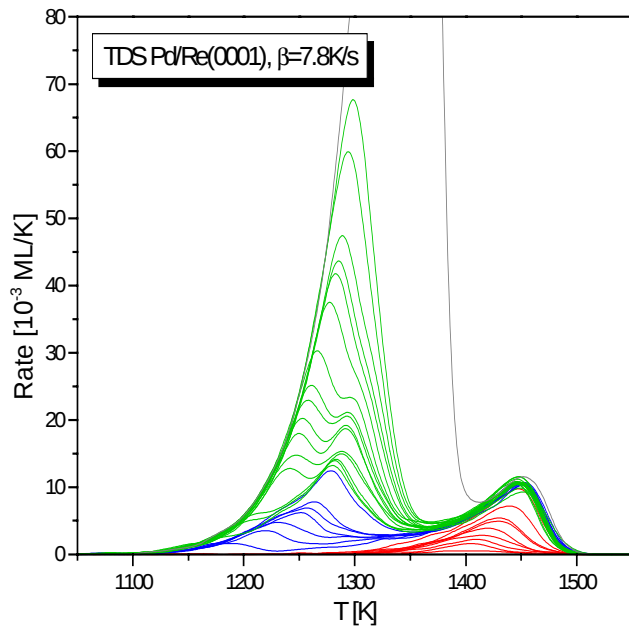


Abb.11 Palladiumdesorption von einer Re(0001)-Fläche bis zu einer Bedeckung von 8 ML

Thermodesorption sollte sich die Bildung einer Oberflächenlegierung in der entsprechenden Desorptionskinetik manifestieren. Abb. 11 zeigt eine Pd-TD-Spektrenserie, die von einer Re(0001) – Oberfläche gewonnen wurde. Deutlich ist erkennbar, daß die Pd-Atome der ersten Monolage erheblich fester gebunden sind als die der zweiten und der nachfolgenden Lagen, wie sich an dem ausgeprägten Minimum zwischen den beiden Peaks erkennen läßt. Dann ist das

Augenmerk auf die Position der Hochtemperatur-Maxima zu richten, die ebenfalls (wie schon das Co) keiner nullten, sondern einer gebrochenzahligen Desorptionskinetik folgen und damit zumindest ein wichtiges Indiz für eine Legierungsbildung innerhalb der Oberfläche liefern. Die Tatsache, daß die TD-Zustände der nachfolgenden Multi-Schichten eine gemeinsame Anstiegsflanke besitzen, interpretieren wir so, daß es offenbar nicht zur Bildung einer Volumenlegierung kommt, denn sonst müßten auch hier signifikante Abweichungen von der nullten Desorptionsordnung zu erkennen sein. Im übrigen sei nur erwähnt, daß natürlich eine Totalanalyse der Pd-TD-Spektren vorgenommen wurde, aus der wir die Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie ermittelt haben, und daß XPS- und Austrittspotential-Meßdaten vorliegen, die aber aus Gründen der Textkürze hier nicht mitaufgenommen sind /Wag01/. Erwähnenswert ist noch, daß nach dem Deponieren von z.B. 2 ML Pd und anschließendem Tempern eine scharfe hexagonale LEED (1x1)-Struktur gefunden wird, was die Bildung einer (1x1) Phase des Pd oder der Oberflächenlegierung suggeriert. STM-Messungen, die für die Zukunft geplant sind, könnten hier weiteren Aufschluß geben und auch etwas über den chemischen Kontrast zwischen Pd und Re aussagen.

ii) Legierungsbildung innerhalb der Aufdampfschicht *ohne* Beteiligung des Substrats

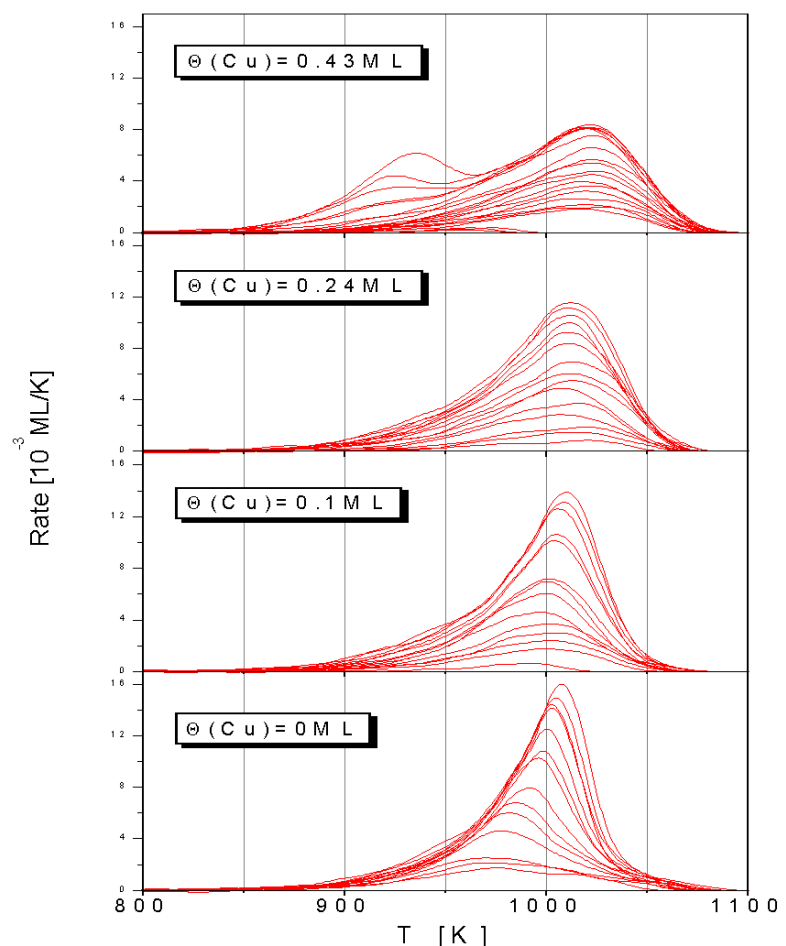
Hier ist in erster Linie an Legierungen zwischen den Münzmetallen Cu, Ag und Au zu denken, weil unsere Vorversuche ergeben haben, daß keines dieser Metalle allein mit dem

Rheniumsubstrat legiert oder sich sonst ein Hinweis auf Platzwechsel- und Austauschvorgänge im Oberflächenbereich ergibt. Ursache dürfte die sehr hohe Gitterenergie des Rheniums sein. In unseren Messungen haben wir die binären Systeme Cu-Ag und Ag-Au untersucht, die sich darin unterscheiden, daß das erste System im Dreidimensionalen keine lückenlose Reihe von Substitutionsmischkristallen bildet wie Ag-Au. Es war aber die Frage, ob die Mischungslücke bei Cu-Ag auch im Dünnschichtbereich noch Bestand hat oder nicht. Untersuchungen zu diesem Legierungssystem liegen – allerdings mit der Ruthenium(0001)-Oberfläche als Substrat – bereits von Schick et al. vor /6/, die aus kombinierten LEED-, TDS- und Xenon-Adsorptions-Messungen schlußfolgerten, daß sich im Zweidimensionalen durchaus eine homogene Legierung ausbildet. Ähnliche Resultate waren zuvor für Ag-Au-Legierungen auf Ru(0001) erhalten worden /7/.

Wir haben nun diese beiden Legierungssysteme auf der Rhenium(0001)-Oberfläche mit Thermodesorption und Austrittsarbeitsmessungen studiert und gelangen ebenfalls zu der Erkenntnis, daß bei beiden Systemen eine Mischungslücke nicht auftritt. Aufgrund von systematischen Temper-Experimenten, gekoppelt mit Austrittsarbeitsmessungen, konnten wir darüberhinaus auf interessante Diffusionsvorgänge innerhalb der gemischten Aufdampfschichten schließen, die in der allgemeinen Aussage gipfeln, daß sich immer das Metall, das am festesten an das Substrat gebunden ist, auch tatsächlich am unmittelbaren *interface* anreichert /Wag01/.

Zunächst seien einige unserer TD-Experimente am Cu-Ag-System beschrieben. Wir haben dabei zunächst eine bestimmte Menge an Kupfer vorbelegt (von 0 bis 1 ML) und dann jeweils eine bestimmte Menge an Silber daraufgedampft, von 0.25 ML bis zu 1 ML. Anschließend wurde das Silber selektiv desorbiert. Dies ist möglich,

Abb. 12 Ag-TD-Serien von einer Re-Oberfläche, die mit den angegebenen Mengen an Cu vorbelegt wurde. Deutlich ist die Änderung der Peaklagen zu erkennen. Die durch das Cu initiiert wird.



weil Silber wesentlich früher abdampft, schon bei ca. 1000 K, einer Temperatur, bei der praktisch noch keine Cu-Desorption eintritt. Man sieht an dem Ergebnis, daß neue Bindungszustände durch die Gegenwart des Cu nicht auftreten; auch die Mengenverhältnisse von Ag- und Cu Signal suggerieren, daß eine einfache Additivität vorliegt, d.h. die Ag-Atome nehmen die vom Cu nicht besetzten Plätze sowohl in der ersten wie auch in der zweiten Lage ein. Aussagekräftiger im Hinblick auf die Frage, ob eine Legierungsbildung eintritt oder nicht, sind die TD-Spektrenserien, die in Abb. 12 vorgestellt werden. Gezeigt sind hier wieder Silber-Desorptionsspektren im Submono- bis Monolagenbereich, wobei die Kupfervorbelegungen (von unten nach oben) von 0 auf 0.43 ML gesteigert wurden. Was hier sofort auffällt, ist die Tatsache, daß sich die bedeckungsgradabhängige TD-Maximumsposition von einer fast nullten Ordnung (wie in der untersten Kurvenschar, die ja reines Ag repräsentiert) hin zu einer gebrochenzahligen oder gar ersten Ordnung verschiebt, sobald Cu dazugemischt wird. Unseres Erachtens zeigt dies ganz klar an, daß durch die Präsenz des Kupfers die Bildung von reinen homogenen Silberinseln verhindert wird und auf diese Weise eine Bedeckungsgradunabhängigkeit der Desorptionsrate, wie sie bei einer nullten Ordnung resultiert, nicht mehr auftreten kann. Auch Wandelt und Mitarbeiter berichten in ihrer Arbeit über ähnliche Effekte /6/, und auch wir gehen von einer Legierungsbildung zwischen Cu und Ag aus, die ohne Mischungslücke erfolgt. Hinzu kommt eine weitere Überlegung, die wir an der Beobachtung festmachen, daß wir bei einer Konzentration von etwa 4.2 ML Cu und 2.8 ML Ag eine spezielle LEED-Überstruktur sehen können, die weder bei reinen Silber- noch bei reinen Kupferfilmen beobachtet wird. Sie ist in der Bildsequenz von Abb. 13 dargestellt:

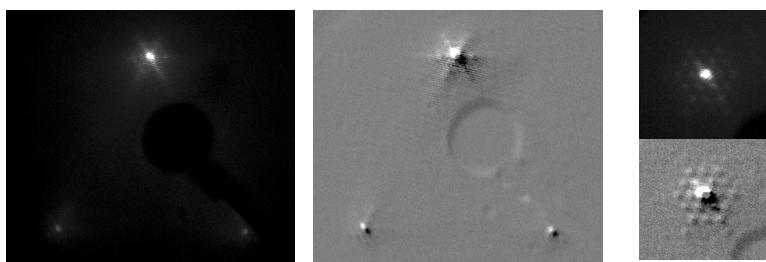
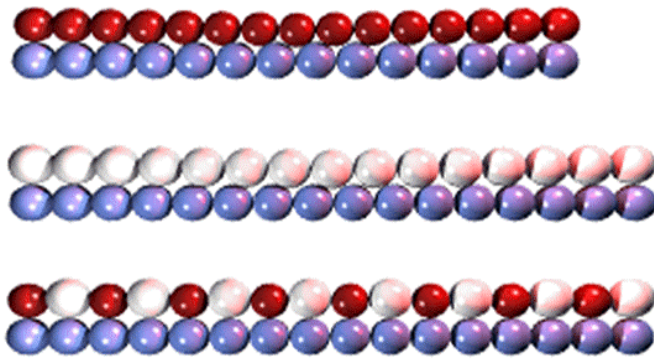


Abb. 13. LEED-Überstruktur, die bei einer Cu-Ag-Legierung von 7 ML und einem Cu:Ag-Atom-Verhältnis von 3:2 beobachtet werden kann. Links bzw. oben LEED-Bild, daneben (darunter) 3 D-Konturdarstellung zur besseren Sichtbarkeit.

Diese Struktur tritt nur bei einem Cu:Ag-Atomverhältnis von 3 : 2 auf und könnte so auf eine bestimmte Fernordnung der Cu-Ag-Legierung hinweisen. Allerdings ist die Elementarzelle einer solchen Überstruktur so groß, daß es sich vermutlich nicht um korrelierte Ag- und Cu-Atompositionen handelt. Wahrscheinlicher ist, daß auch hier, bei einer ganz bestimmten Mischung von Atomen, besonders leicht Gitterfehlpassungsstrukturen mit dem Rheniumsubstrat auftreten. Diese Interpretation bleibt allerdings mittels Rastertunnelmikroskopie nachzuprüfen. In einer eindimensionalen Darstellung der Atomradien von Cu und Ag im Vergleich zum Re-Substrat ist gezeigt, wie eine fast perfekte



Liniengitteranpassung durch eine 50:50-Mischung von Cu und Ag auf Re erreicht werden kann; allerdings ist im Zweidimensionalen die Anordnung wesentlich komplizierter und führt nicht zu einer einfachen zweidimensionalen Periodizität..

Abb. 14. Anordnung von Cu-Atomen auf Re (oben): 15 Cu-Atome *passen* auf 14 Re-Atome. Entsprechendes gilt für 15 Ag-Atome auf 16 Re-Atome (mitte). Dagegen würde eine alternierende Anordnung von Cu und Ag-Atomen eine fast perfekte Anpassung in einer Linie ergeben (unten)

Literatur

- /1/ E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa, G. Todd, Surf. Sci. **53** (1975) 87
- /2/ D.A. King, Surf. Sci. **47** (1975) 384
- /3/ E. Habenschaden, J. Küppers, Surf. Sci. **138** (1983) L147
- /4/ P.A. Redhead, Vacuum **12** (1962) 201
- /5/ S. Poulston, M. Tikhov, R.M. Lambert, Surf. Sci. **331-333** (1995) 818
- /6/ M. Schick, G. Ceballos, Th. Pelzer, J. Schäfer, G. Rangelov, J. Stober, K. Wandelt, J. Vac. Sci. Technol. **A12** (1994) 1795
- /7/ K. Wandelt, J.W. Niemantsverdriet, P. Dolle, K. Markert, Surf. Sci. **213** (1989) 612

Veröffentlichungen des Teilprojekts

- [LeC96] P. Lenz, K. Christmann, *The Interaction of CO and H₂ with Bimetallic Ag/Ru(1010) Surfaces*, J. Catal. **139** (1993) 611 – 630
- [Wag97] R. Wagner, *Energetik und Kinetik des Systems Cu/Re(0001)*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1997
- [PSC97] M. Parschau, D. Schlatterbeck, K. Christmann, *Nucleation and growth of silver films on a rhenium(0001) surface: a combined STM and LEED study*. Surf.Sci. **376** (1997) 133-150

- [SPC98] D. Schlatterbeck, M. Parschau, K. Christmann, *Silver films grown on a rhenium(0001) surface: a combined TDS, XPS, and $\Delta\Phi$ study*. Surf.Sci. **418** (1998) 240 – 255
- [Sch98] D. Schlatterbeck, *Energetik, Kinetik und Struktur beim Wachstum dünner Silber- und Kobaltfilme auf der Rhenium(0001)-Oberfläche*. Dissertation Freie Universität Berlin 1998
- [PCh99] M. Parschau, K. Christmann, *Cobalt on rhenium(0001) – an example of thermally activated layer intermixing and surface alloying*. Surf.Sci, **423** (1999) 303 – 323
- [Vol99] A. Vollmer, *Wachstum und Struktur von dünnen Silber- und Goldfilmen auf der Rhenium(10-10)-Oberfläche*. Dissertation Freie Universität Berlin 1999
- [WSC99] R. Wagner, D. Schlatterbeck, K. Christmann, *The interaction of copper with a rhenium(0001) surface: structure, energetics, and growth modes*. Surf.Sci. **440** (1999) 231 – 251
- [Wag01] R. Wagner, K. Christmann, *Three-dimensional view of the thermal desorption reaction: copper on rhenium(0001)*. Surf.Sci. **469** (2000) 55 – 64
- [ScC01] D. Schlatterbeck, K. Christmann, *Cobalt films grown on a rhenium(0001) surface: a combined TDS, XPS, and $\Delta\Phi$ study*. Surf.Sci. , in Vorbereitung
- [VSS01] A. Vollmer, S.L.M. Schröder, K.J. Schmidt, K. Christmann, *Structural and Electronic Properties of Thin Ag Films on Re(10-10)*. Surf.Sci., submitted
- [PLM01] S.H. Payne, G. Ledue, J.C. Michael, H.J. Kreuzer, R. Wagner, K. Christmann, *Analysis and Theory of Multilayer Desorption: Ag on Re(0001)*, Surf.Sci. (2001), submitted
- [MoC01] A. Mohr, K. Christmann, *Nucleation and growth of Cu on Re surfaces*. In Vorbereitung
- [PKL01] S.H. Payne, H.J. Kreuzer, G. Ledue, R. Wagner, K. Christmann, in Vorbereitung
- [Wag01] R. Wagner, Dissertation Freie Universität Berlin, in Vorbereitung