

Technische Universität München  
Fakultät für Physik  
Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E 20

**Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption:  
Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und  
Ordnung von Edelgasschichten auf Ru(001).**

**Hartmut Schlichting**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. W. Brenig  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. D. Menzel  
2. Univ.-Prof. Dr. G. Abstreiter  
3. Prof. Dr. G. Comsa (Gutachter)  
Rheinisch Friedrich-Wilhelms-Univ. Bonn

Die Dissertation wurde am 31. 8. 1990 bei der Technischen Universität  
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 11. 12. 1990  
angenommen.

## ZUSAMMENFASSUNG

Mit thermischer Desorption sehr hoher Auflösung wurden Submono- bis Multilagen von Ne, Ar, Kr und Xe auf Ru(001) zwischen 6.5 und 150 K untersucht. Desorptionsparameter, Interlagenaustausch während Adsorption und Desorption, Benetzungsverhalten und Überstruktur der Schichten wurden bedeckungs- und temperaturabhängig untersucht und mechanistisch sowie durch Simulationsrechnungen interpretiert. Im Haftfaktor wurden Quanteneffekte und in der Rate konfigurationsabhängige Nichtgleichgewichtseinflüsse nachgewiesen. Unterschiedliche Meß- und Auswerteverfahren werden diskutiert.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>4</b>
II.A	Adsorptions- und Streumechanismen . . . . .	4
II.A.1	Mögliche Prozesse an der Oberfläche . . . . .	5
II.A.2	Theoretische Modelle zum Energieverlust . . . . .	7
II.A.3	Einfluß von Bedeckung und Precursor . . . . .	9
II.B	Desorption aus Monolagen . . . . .	11
II.B.1	Polanyi-Wigner-Gleichung . . . . .	12
II.B.2	Theorie des Übergangszustandes . . . . .	12
II.B.3	Thermodynamischer Ansatz . . . . .	16
II.B.4	Gleichgewichtsansatz . . . . .	17
II.B.5	Desorption aus Phasengleichgewicht . . . . .	19
II.B.6	Weitere Modelle . . . . .	24
II.C	Einfluß von Ordnung und Multilagenauf die Desorption . . . . .	25
II.C.1	Ordnung innerhalb der ersten Monolage . . . . .	25
II.C.2	Schichtwachstum . . . . .	29
II.C.3	BET-Modell . . . . .	32
II.C.4	Weitere Modelle . . . . .	33
II.D	Meßverfahren und Auswertemethoden . . . . .	34
II.D.1	Messung der Desorptionsrate . . . . .	34
II.D.2	Messung des Haftfaktors . . . . .	36
II.D.3	Bestimmung der kinetischen Parameter . . . . .	37
II.D.4	In dieser Arbeit angewandte Methoden . . . . .	45
II.D.5	Experimentelle Einflüsse auf die Spektren . . . . .	53
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>59</b>
III.A	Vakuumkammer, Pumpsystem und begleitende Meßmethoden . . . . .	60
III.B	Probe . . . . .	67
III.B.1	Kryostat, Probenaufhängung . . . . .	67
III.B.2	Temperatur-Messung . . . . .	77
III.B.3	Temperatur-Eichung . . . . .	83

III.B.4 Temperatur-Regelung . . . . .	94
III.C Detektorsystem . . . . .	115
III.C.1 Massenspektrometer, Emissionsregelung, Verstärkerkappe, Abstandsmessung, Readsorption . . . . .	115
III.C.2 Differenzdruckmethode, Meßrechner . . . . .	124
III.D Dosiersystem . . . . .	128
III.D.1 Konstruktion der Gasduschen . . . . .	128
III.D.2 Energie- und Winkelverteilung der Gasatome aus Dusche 2 . . . . .	135
III.D.3 Dosiskorrekturen der Dusche 2 . . . . .	140
III.D.4 Absolutwerte der Haftfaktoren, Eichung der Dusche 2 . . . . .	144
III.E Präparation . . . . .	147
III.E.1 Ausrichten, Polieren und Stufung des Kristalls . . . . .	147
III.E.2 Sauberkeit von Probe und Dosiergas . . . . .	148
<b>IV ADSORPTIONSKINETIK</b>	<b>150</b>
IV.A Temperaturabhängigkeit des Haftfaktors: Energieakkommodation der Edelgase . . . . .	151
IV.A.1 Literaturübersicht . . . . .	151
IV.A.2 Meßergebnisse . . . . .	153
IV.A.3 Modelle . . . . .	165
IV.B Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors: Wachstumsmoden der Edelgase	174
IV.B.1 Literaturübersicht . . . . .	174
IV.B.2 Meßergebnisse . . . . .	174
IV.B.3 Einfache Modelle . . . . .	180
IV.C Diskussion der Adsorptionseigenschaften . . . . .	182
<b>V DESORPTIONSKINETIK</b>	<b>187</b>
V.A Überblick . . . . .	187
V.B 3D-Wachstum, 2D-Struktur, Phasenübergänge, Koadsorbate . . . . .	190
V.B.1 Neon . . . . .	190
V.B.2 Argon . . . . .	241
V.B.3 Krypton . . . . .	272
V.B.4 Xenon . . . . .	303
V.C Austauschprozesse zwischen den Adsorbatschichten . . . . .	332
V.C.1 Meßprinzip und Schichtpräparation . . . . .	335
V.C.2 Konzentrationsverlauf innerhalb der Lagen . . . . .	338
V.C.3 Austausch durch Stoß bei Adsorption . . . . .	345
V.C.4 Austausch während Desorption . . . . .	356
V.C.5 Einfluß der Readsorption . . . . .	360
V.C.6 Zusammenfassung der Austauschprozesse . . . . .	363
V.D Simulation der Desorption mittels analytischer Modelle . . . . .	367

V.D.1	Eine homogene Phase . . . . .	369
V.D.2	Zwei Phasen mit unbeschränktem Austausch . . . . .	383
V.D.3	Zwei Phasen mit beschränktem Austausch . . . . .	388
V.D.4	Zwei Phasen - Gleichgewicht mit variabler Dichte . . . . .	401
V.D.5	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	406
V.E	Desorption aus der Monolage . . . . .	411
V.E.1	Neon . . . . .	411
V.E.2	Argon . . . . .	449
V.E.3	Krypton . . . . .	476
V.E.4	Xenon . . . . .	499
V.F	Desorption aus Multilagen . . . . .	525
V.F.1	TPD-Spektren und Simulation . . . . .	525
V.F.2	Parameterbestimmung mit der HRTPD-Methode . . . . .	529
V.F.3	Isostere Auswertung der TPD-Messungen . . . . .	541
V.F.4	ITPD-Spektren und Simulation . . . . .	546
V.G	Entmischung der Isotope in homogenen Neon-Schichten . . . . .	580
V.H	Mikroskopische Simulation . . . . .	593
V.I	Diskussion der Desorptionskinetik und Vergleich mit anderen Adsorbatsystemen . . . . .	603
V.I.1	Benetzungsverhalten, Koadsorbate, Störstellen . . . . .	603
V.I.2	Zweidimensionale Struktur . . . . .	611
V.I.3	Methodik der Auswerteverfahren . . . . .	624
V.I.4	Bindungsenergien, Desorptionsordnung . . . . .	630
<b>VI</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>651</b>
<b>VII</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>660</b>

# Tabellenverzeichnis

Technische Daten der Apparatur . . . . .	60
Probenaufhängungen . . . . .	68
Eigenschaften wichtiger Materialien der Probenaufhängung . . . . .	73
Verdampfungswärmen von Edelgasen . . . . .	85
Verdampfungswärmen von Nichtedelgasen . . . . .	86
Desorptionstemperaturen von Gasmultilagen . . . . .	94
Temperaturregelungen . . . . .	96
Temperaturabhängigkeit einiger Parameter der Probenaufhängung . . . . .	97
Eigenschaften der Temperaturregelung . . . . .	109
Readsorption in Kammer und Detektor . . . . .	120
Detektoreigenschaften . . . . .	124
Akkommodationskoeffizienten von Edelgasen auf unterschiedlichen Substraten . . . . .	152
Haftfaktoren von Edelgasen auf unterschiedlichen Substraten . . . . .	153
Desorption durch Atomstoß . . . . .	158
Parametrisierung der Gastemperaturabhängigkeit des Haftfaktors . . . . .	162
Debye Waller Faktoren der Edelgase beim Stoß . . . . .	173
Multilagenhaftfaktoren der Edelgase . . . . .	182
Multilagenhaftfaktoren auf anderen Substraten . . . . .	186
Überstrukturen bei Krypton . . . . .	301
Neondesorption von Störstellen . . . . .	320
Dosierschema der Isotope . . . . .	335
Isotopenaustausch bei unterschiedlichen Gastemperaturen I . . . . .	349
Isotopenaustausch bei unterschiedlichen Gastemperaturen II . . . . .	354
Preexponential und Energie von Neonmultilagen . . . . .	532
Desorptionsenergien von unterschiedlichen Neonschichten . . . . .	535
Wachstumsmoden von Edelgassystemen . . . . .	608
Diffusion, Ausdehnung, Koadsorption, Wetting . . . . .	610
Struktur von NEON auf Ru(001) . . . . .	613
Struktur von ARGON auf Ru(001) . . . . .	614

Struktur von KRYPTON auf Ru(001) . . . . .	615
Struktur von XENON auf Ru(001) . . . . .	616
Kritischer Punkt der Edelgase auf unterschiedlichen Substraten . . . . .	617
Tripelpunkt der Edelgase auf unterschiedlichen Substraten . . . . .	617
Kritische Punkte in reduzierten Einheiten . . . . .	618
Adsorbatstrukturen von Xenon auf hexagonalen Oberflächen . . . . .	618
Adsorbatstrukturen von Xenon auf rechteckigen Oberflächen . . . . .	619
Adsorbatstrukturen von Krypton . . . . .	619
Adsorbatstrukturen von Argon . . . . .	620
Adsorbatstrukturen von Neon . . . . .	620
Wärmeausdehnung von Adsorbatschichten . . . . .	623
Eigenschaften der Monolage I . . . . .	631
Eigenschaften der Monolage II . . . . .	632
Eigenschaften der 2. Lage . . . . .	633
Eigenschaften der Multilagen . . . . .	634
Bindungsenergien der Monolage Edelgase I . . . . .	635
Bindungsenergien der Monolage Edelgase II . . . . .	636
Eigenschaften anderer Edelgas-Systeme . . . . .	637
Beiträge zur Desortionsenergie auf Ru(001) . . . . .	639
Beiträge zur Desortionsenergie auf Ag(111) und Pd(100) . . . . .	640
Polarisierbarkeit der Edelgase . . . . .	647

# Kapitel I

## EINLEITUNG

Die Festkörperphysik hat durch die Entdeckung der Röntgenbeugung an Kristallen von Laue (1912) die entscheidenden Impulse erfahren. Das Verständnis und die Qualität der Untersuchungsmethoden wurden im Laufe der Jahre so weit verfeinert, daß eine wesentliche Randbedingung der Untersuchungsobjekte, ihre Periodizität in alle Richtungen, teilweise aufgeben werden konnte. Die Grenzflächen, sowohl mit anderen Festkörpern als auch mit Gasen, sind heute Gegenstand der aktuellen Forschung, wozu die technologische Bedeutung der Halbleiter erheblich beiträgt.

Parallel zu dieser Entwicklung hat die Untersuchung von Oberflächen im Vakuum begonnen. Sie geht auf die Arbeiten von Langmuir, Stern, Davidson und Germer in den zwanziger und dreißiger Jahren zurück. Technologische Probleme bei der Erzeugung des Vakuums haben lange Zeit präzise Messungen erschwert. Erst in den letzten 25 Jahren, mit der Verfügbarkeit von Ultrahochvakuum-Kammern aus Metall, die routinemäßig Drücke unter  $10^{-10}$  hPa ermöglichen, ist ein starker Aufschwung der Oberflächenphysik zu verzeichnen, der von dem Interesse der klassischen Festkörperphysik an dieser Sparte mit getragen wird.

Eine Vielzahl von Methoden zur Untersuchung der unterschiedlichsten Aspekte von Adsorbatsystemen haben sich inzwischen etabliert: Die Oberfläche mit dem Adsorbat wird langsamen und schnellen Elektronen ausgesetzt, mit neutralen und ionisierten Atomen beschossen, mit weißem oder monochromatischem und polarisiertem Licht angeregt oder mit einer extrem feinen Spitze unter Beobachtung des resultierenden Tunnelstroms abgerastert. Die Reaktion des Adsorbatsystems wird mit ähnlich dedizierten Methoden beobachtet. Die thermische Desorption, Instrument und Untersuchungsobjekt dieser Arbeit, ist damit verglichen eine eher grobe Methode: Das Substrat wird erhitzt und die desorbierenden Teilchen werden zeitaufgelöst beobachtet. Aufgrund ihrer experimentellen Einfachheit hat sie von Beginn an eine wesentliche Rolle gespielt. Zuerst diente sie als Reinigungsmethode der Substrate und, nach den ersten Desorptionsexperimenten von Taylor und Langmuir, auch zur Bestimmung der kinetischen Parameter eines Adsorbatsystems. Trotz ihres Alters und wegen der scheinbaren Unspezifität ist ihr Verständnis,

verglichen mit dem anderer Oberflächen-Prozesse oder Methoden, eher gering. Die wesentliche Ursache ist darin zu suchen, daß es sich bei der Desorption um ein komplexes Zusammenspiel aus dem Einzelprozeß der Desorption eines Teilchens, verursacht durch die Absorption von Phononen, und der kollektiven Wechselwirkung der Adsorbateilchen untereinander handelt. Neben den Details der Potentiale zwischen Adsorbat und Substrat hat noch der gesamte Komplex der Phasenübergänge und Diffusion Auswirkung, da die für Desorption relevanten Potentialeigenschaften von der Verteilung des Adsorbats auf der Oberfläche mitbestimmt werden. Sauberkeit und Defektfreiheit der Oberfläche spielen eine wesentlich größere Rolle als bei den Prozessen, die nur einzelne Adsorbateilchen beeinflussen. Prinzipiell enthält die Methode daher Informationen über all diese Prozesse, wenn auch in wenig transparenter Form.

Als Modellsystem zum Verständnis der thermischen Desorption ist also zunächst ein Adsorbat sinnvoll, dessen Wechselwirkung mit dem Substrat möglichst einfach zu beschreiben ist. Als Substrat wurde die (001)-Fläche des Übergangsmetalls Ruthenium gewählt, da hier ein reicher Erfahrungsschatz, die Eigenschaften der reinen Probe betreffend, vorlag. Als Adsorbat scheinen physisorbierte Edelgase obige Bedingungen zu erfüllen: sie weisen Kugelsymmetrie auf, die maßgebliche Van der Waals Wechselwirkung ist einfach beschreibbar und die Eigenschaften makroskopischer Edelgaskristalle sind wohlbekannt. Die schwache Van der Waals Wechselwirkung bedingt jedoch gleichzeitig eine geringe Desorptionsenergie, also eine niedrige Desorptionstemperatur. Experimentell ist die Physisorption daher sehr schwer zugänglich und es existieren neben Messungen an Xenon, das die größte Bindungsenergie der Edelgase aufweist, nur wenige Untersuchungen. Graphit als Substrat hat dabei die größte Bedeutung erlangt, da es die Möglichkeit eröffnet, mittels Pulverproben mit kalorimetrischen Verfahren an einer sehr großen Oberfläche zu messen. Dabei zeigte sich, daß die ursprüngliche Annahme der Einfachheit der Edelgas-Adsorbatsysteme nicht erfüllt ist. Der relativ einfachen Wechselwirkung mit dem Substrat steht eine komplexe Wechselwirkung mit den anderen Adsorbataomen gegenüber, da beide Energien vergleichbar groß sind. Die Folge sind eine Vielzahl von zweidimensionalen Phasen, für die auch die Struktur des Substrats eine wesentliche Rolle spielt. Erschwerend wirkt sich die geringe Bindungsenergie der Edelgase auch dadurch aus, daß fast alle möglichen Verunreinigungen eine stärkere Bindung mit dem Substrat eingehen als die untersuchten Edelgase. An die Sauberkeit der Messung werden daher erhebliche Anforderungen gestellt. Neben Graphit, auf dem alle Gase von Helium bis Xenon gemessen wurden, ist ein umfangreicherer Datensatz, der den Vergleich mehrerer Edelgase erlaubt, nur noch für das Einkristallsubstrat Ag(111) beschrieben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die experimentellen Voraussetzungen für die Messung möglichst vieler Edelgase auf Ru(001) zu schaffen. Gleichzeitig sollte die Präzision der Messmethode 'thermische Desorption' gesteigert werden. Die Messergebnisse sollten im Rahmen einer konsistenten Auswertung mit theoretischen Modellen verglichen werden.

Die gestellten Aufgaben konnten gut erfüllt werden:

- \* Es gelang in den Bereich von 6 K als tiefste Substrat-Temperatur vorzudringen, was die Adsorption von Xenon, Krypton, Argon und, zum ersten Mal auf einem Metalleinkristall, von Neon ermöglichte. In Kapitel III sind die experimentellen Voraussetzungen, die dazu notwendig sind, beschrieben.
- \* Die Dynamik der Desorptionsraten-Messung die bisher auf typisch 2 Größenordnungen begrenzt war, konnte auf 5 Zehnerpotenzen gesteigert werden. Auch diese konstruktiven Details sind in Kapitel III dargestellt.
- \* Messungen der Adsorptionskinetik, die über den Haftfaktor Rückschlüsse auf den Stoß der Edelgasatome mit der Oberfläche während der Adsorption erlauben, geben deutliche Hinweise auf Quanteneffekte, die man bei dieser Masse nicht erwartet. Sie sind in Kapitel IV beschrieben.
- \* Die Untersuchung des Wachstumsverhaltens und die zweidimensionale Struktur der Edelgasschichten, zu deren Aufklärung auch die Streuung langsamer Elektronen als Sonde verwendet wurde, zeigt epitaxiales Wachstum, das besonders bei Neon durch Koadsorbate und Defekte des Substrats kinetisch gehemmt wird. Es werden verschiedene kommensurable und inkommensurable Phasen beobachtet. Dies ist Bestandteil des Kapitels V.
- \* Analytische Modelle und eine mikroskopische Simulation werden mit den beobachteten Desorptionsraten verglichen. Überwiegend können durch 2-Phasenmodelle mit 0. Ordnung die Daten beschrieben werden. Die etablierten Modelle sind jedoch nicht in der Lage, die aus der Anfangskonfigurationsabhängigkeit resultierenden Nichtgleichgewichtseffekte zu beschreiben. Die mikroskopische Simulation scheint dazu eher geeignet. Der Vergleich erfolgt ebenfalls in Kapitel V.
- \* Desorptionsenergie und Vorfaktor der Edelgasschichten sind innerhalb einer Lage weitgehend bedeckungsunabhängig. Trotzdem spielt die laterale Wechselwirkung eine wesentliche Rolle. Der Verlauf des chemischen Potentials bis zur 5. Lage kann mit gasunabhängiger Konstante durch ein einfaches  $r^{-3}$ -Gesetz beschrieben werden. Auch das ist in Kapitel V dargelegt.
- \* Theoretische Modelle aus der Literatur, Adsorption, Wetting und Desorption betreffend, sowie konventionelle und neuentwickelte Auswerteverfahren werden im Kapitel II diskutiert.



# Kapitel II

## PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

### II.A Adsorptions- und Streumechanismen

Dieses Kapitel behandelt die unterschiedlichen Prozesse, die beim Auftreffen von Gasatomen auf die Substratoberfläche denkbar sind, und ihre Klassifizierung. Bevor jedoch auf die Einzelheiten der Wechselwirkung eingegangen wird, sollen zwei wichtige Meßgrößen eingeführt werden, die beide makroskopisch leicht zugänglich sind und viel Information über die mikroskopischen Details des Haft- und Stoßprozesses enthalten.

Der **Haftfaktor**  $s$  sei folgendermaßen definiert:

$$s = \frac{\text{Zahl der irreversibel adsorbierten Atome}}{\text{Zahl der aufgetroffenen Atome}}$$

Dabei muß man zwischen dem **differentiellen** und dem **integralen Haftfaktor** unterscheiden. Ersterer ergibt sich durch Differenzieren der Bedeckungs/Dosis-Abhängigkeit, letzterer stellt lediglich deren Quotienten an einer bestimmten Stelle dar, ersetzt also den tatsächlichen Verlauf der Dosis-Bedeckungsabhängigkeit durch eine Gerade zum Nullpunkt. In dieser Arbeit soll, wenn nicht explizit anders erwähnt, im folgenden nur noch der differentielle Haftfaktor Verwendung finden.

Der zweite Begriff ist der **Akkommodationskoeffizient**  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\text{Energieübertrag der Atome beim Auftreffen}}{\text{Energieunterschied der Atome zum Gleichgewicht}}$$

In einer sehr groben Näherung kann ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen hergestellt werden: Nimmt man an, daß ein Atom bei der Streuung die Möglichkeit hat, seine volle Energiedifferenz zur Oberfläche oder keine Energie zu verlieren, so beschreibt der Haftfaktor den Streuvorgang an der Oberfläche, falls deren Temperatur unterhalb der für Adsorption notwendigen liegt. Ist die Temperatur höher als diese

Grenze, so ist der Akkommodationskoeffizient die maßgebliche Größe. Wenn auch Energieverluste zwischen diesen Extremen zugelassen sind, kompliziert sich das Problem dadurch, daß Verweildauer und Potentialtiefe auf der Oberfläche eine Rolle spielen. Generell kann man aber sagen, daß der Akkommodationskoeffizient die Obergrenze für den Haftfaktor darstellt, da Energieverluste, die nicht zum Haften führen, im Haftfaktor keine Berücksichtigung finden, zum Akkommodationskoeffizienten jedoch sehr wohl beitragen. Der Vergleich dieser beiden mit unterschiedlichen Meßaufbauten zugänglichen Größen kann also sehr interessant sein.

Nach dieser einleitenden Begriffsdefinition wird jetzt auf die unterschiedlichen Prozesse eingegangen.

### II.A.1 Mögliche Prozesse an der Oberfläche

Es gibt eine Reihe guter Zusammenfassungen, die sowohl das experimentelle Umfeld der Streu- und Haftprozesse beschreiben, als auch auf die Theorie eingehen: Toennies [1], Somorjai und Brumbach [2], Goodman und Wachman [3,4], sowie Barker und Auerbach [5].

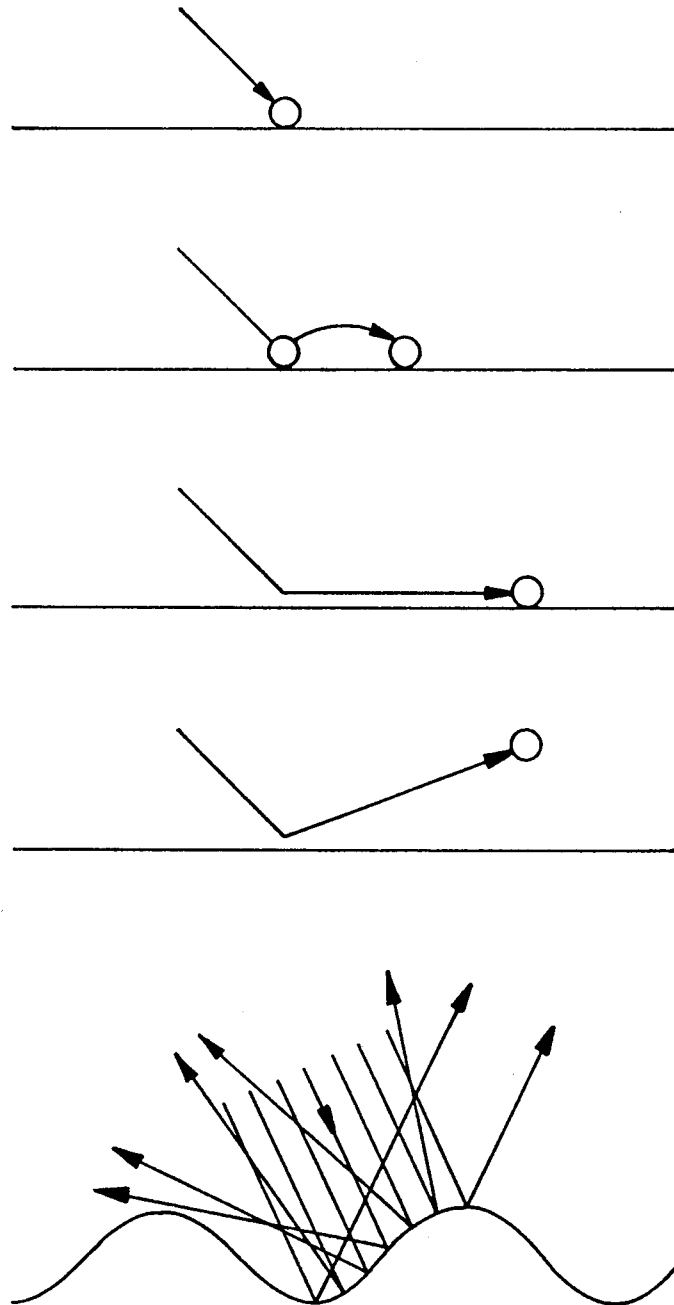
Bei atomaren Gasen, auf die wir uns im folgenden beschränken wollen, sind fünf unterschiedliche Stoßprozesse denkbar. Die auftreffenden Atome können dabei haften oder gestreut werden. (Vergleiche Abb.1):

Ein Atom kann prompt haften, indem es seine gesamte kinetische Energie am Auftreffort an das Substrat abgibt. Dies soll als **direkte Adsorption** bezeichnet werden. In den meisten Modellrechnungen wird dieser Prozeß betrachtet.

Ist der Energieverlust im ersten Stoß nicht ausreichend hoch – insbesondere der der oberflächenparallelen Komponente – um sofort gebunden zu werden, so kann das Teilchen noch einige wenige Plätze weiterspringen und dort adsorbieren. Das sei als **hopping Adsorption** bezeichnet, wobei der statistische Charakter des Platzwechsels wichtig ist.

Sind Energie und Winkel des ankommenden Atoms geeignet, so besteht die Möglichkeit, daß es an den Kristall Impuls, entsprechend einem reziproken Gittervektor, abgibt oder von diesem aufnimmt und die resultierende Bewegungsrichtung parallel zur Oberfläche verläuft. Diese Bedingungen sind natürlich nur für spezielle Energie-Winkelpaare erfüllt. Das Teilchen bewegt sich dann mit erhöhter transversaler Geschwindigkeitskomponente auf der Oberfläche, die Gesamtenergie ist positiv, senkrecht zur Oberfläche ist es jedoch gebunden. Dieser Vorgang heißt **selektive Adsorption**. Das so aus dem einfallenden Strahl 'entfernte' Teilchen kann seine Parallelenergie an Oberflächendefekten deponieren und haften, oder an den Defekten, bzw. durch Wechselwirkung mit einem weiteren reziproken Gittervektor, desorbieren.

Falls die Bedingungen für selektive Adsorption nicht erfüllbar sind, kann trotzdem Impuls oder Energie übertragen werden, es handelt sich dann um **elastische** bzw. **in-**



**Abbildung II.A.1:** Schematische Darstellung der fünf im Text beschriebenen Stoßprozesse eines Atoms mit der Oberfläche: Direkte Adsorption, hopping Adsorption, selektive Adsorption, Streuung und rainbow scattering.

**elastische Streuung.**

Ein Sonderfall der elastischen Streuung ist das **rainbow scattering**. Im klassischen Bild kommt es zustande, indem an einer periodisch strukturierten Oberfläche gestreut wird. Durch die periodische Ablenkung des Strahls aus der Spiegelrichtung ergeben sich unter den verschiedenen Streuwinkeln unterschiedliche aufsummierte Intensitäten. Der Verlauf der Intensität gegen den Winkel ist also unter Umständen stark strukturiert. Im quantenmechanischen Bild muß man zusätzlich Interferenzerscheinungen im Strahl berücksichtigen. Für rainbow scattering ist die Eindringtiefe des Teilchens in das Oberflächenpotential, also seine Energie senkrecht zur Oberfläche, von großer Bedeutung: die Korrugationsamplitude nimmt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ab.

Das wichtigste Instrument zur Untersuchung dieser Streuprozesse ist der Molekularstrahl. Mit seiner Hilfe und unter Ausnutzung der selektiven Adsorption ist es möglich, die Gas-Oberflächenpotentiale zu vermessen:

Zu diesem Zweck variiert man bei einem monochromatischen, parallelen Gasstrahl den Einfallswinkel. Unter den Winkeln, die die Bedingungen der selektiven Adsorption erfüllen, erhält man eine starke Reduzierung des spekulär reflektierten Strahls, da der Anteil, der parallel zur Oberfläche umgelenkt wurde, im spekulären Strahl fehlt (selektive Adsorption).

Aus diesen Intensitätsminima kann man die Energieniveaus im Potentialtopf errechnen. Diese Methode ist sehr präzise, da die Lage der Minima sehr gut meßbar ist. Yu et al. gelang es damit, die geringe Orientierungsabhängigkeit im Potential zwischen ortho- und para-Wasserstoff zu messen [6]. Sie kann allerdings zu Mehrdeutigkeiten führen, falls nicht sicher ist, ob alle Energieniveaus auch meßtechnisch (Winkel) zugänglich sind [7]. Als weiteres Problem erweist sich die Tatsache, daß man ein Potential mißt, das der Bindung an die Oberfläche bei einer sehr hohen (parallelen) Translationsenergie entspricht und bei dem laterale Wechselwirkungsanteile fehlen. Lateral lokalisierte Zustände, wie sie in den üblichen Modellvorstellungen der statischen Bindung auftauchen, können also nicht untersucht werden. Vergleiche mit Potentialen, die mit anderen Meßmethoden, z.B. der Messung der Desorptionsenergie aus TPD oder des Dampfdrucks im Gleichgewicht, ermittelt wurden, müssen unter diesem Aspekt durchgeführt werden.

Von Frisch und Stern wurde die selektive Adsorption zuerst beobachtet [8]. Die theoretische Erklärung stammt von Lennard-Jones und Devonshire [9,10]. Von Masel und Merrill wird die Einführung einer Bandstruktur vorgeschlagen, um die Bewegung des Teilchens entlang der Oberfläche zu beschreiben [11].

**II.A.2 Theoretische Modelle zum Energieverlust**

Eine Vielzahl von Modellen wurde im Laufe der Zeit vorgeschlagen, um Streuung und Haften zu beschreiben. Erste rein klassische Modelle, die eine über Federn mit einem

eindimensionalen Festkörper verbundene Masse als Stoßpartner für die Gasatome verwenden, wurden 1935 von Lennard-Jones und Devonshire vorgeschlagen [12,13,14]. Um 1960 wurden die Modelle von Zwanzig [15] sowie MacCarroll und Ehrlich [16] wieder aufgeriffen und zur Beschreibung von Streuexperimenten verwendet. Oman et al. [17] verallgemeinerten 1964 das klassische Modell ins Mehrdimensionale und führten Wechselwirkungen zwischen den Substratatom ein. Von Pagni und Keck wird 1973 eine zeitlich oszillierende Abstoßung mit stationärer Anziehung verwendet, um die Adsorption zu beschreiben [18].

Die quantenmechanischen Aspekte des Problems wurden 1968 zuerst von Logan und Stickney berücksichtigt [19]. Ihr Modell wird als **hard cube** bezeichnet. Die Annahmen sind folgende:

- \* Der Festkörper wird durch voneinander unabhängige Würfel repräsentiert.
- \* Die Würfel haben beim Stoß eine Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche, entsprechend einer Maxwellverteilung mit der Festkörpertemperatur.
- \* Die einzige Wechselwirkung Gas-Oberfläche ist ein unendlich steiles repulsives Potential.
- \* Die Streuoberfläche ist glatt, d.h. es besteht keine Möglichkeit, parallele Energie zu übertragen.

Von Madix und Korus wurde das Modell von Streuprozessen auf Haftprozesse erweitert [20].

Ebenfalls 1968 schlugen Logan und Keck das **soft cube** Modell vor, das wesentliche Verbesserungen aufweist [21]:

- \* Die Würfel sind über Federn mit einem Festkörper unendlicher Masse verbunden.
- \* Die einzelnen Oszillatoren haben eine Energie, die der Gleichgewichtsverteilung des Festkörpers entspricht.
- \* Die Wechselwirkung Gas - Oberfläche erfolgt über ein attraktives Topfpotential und ein exponentiell abfallendes repulsives Potential.
- \* Allerdings ist auch dieses Modell eindimensional. Wiederum sind oberflächenparallele Impulse nicht übertragbar.

Eine gute Zusammenfassung der Modelle bis 1971 gibt Goodman [22]. Er verwendete 1971 einen 1-dimensionalen 'oscillating repulsive wall', um den Akkommodationskoeffizienten von He auf W zu beschreiben [23] und den Einfluß des attraktiven Teils des Potentials zu klären. 1972 stellte er ein 3-dimensionales Modell vor, das die Gasatome nahe der Oberfläche als Volumenatome betrachtet. In einem zweiten Schritt wird diese

Vereinfachung wieder korrigiert. Das Modell enthält repulsive und attraktive Potentialanteile [24]. Manson versuchte die Akkommodationskoeffizienten von He auf W durch ein Kontinuum-Modell zu beschreiben [25]. 1974 erweiterten Steinbrüchel und Schmidt das soft cube Modell durch eine Energiebarriere [26].

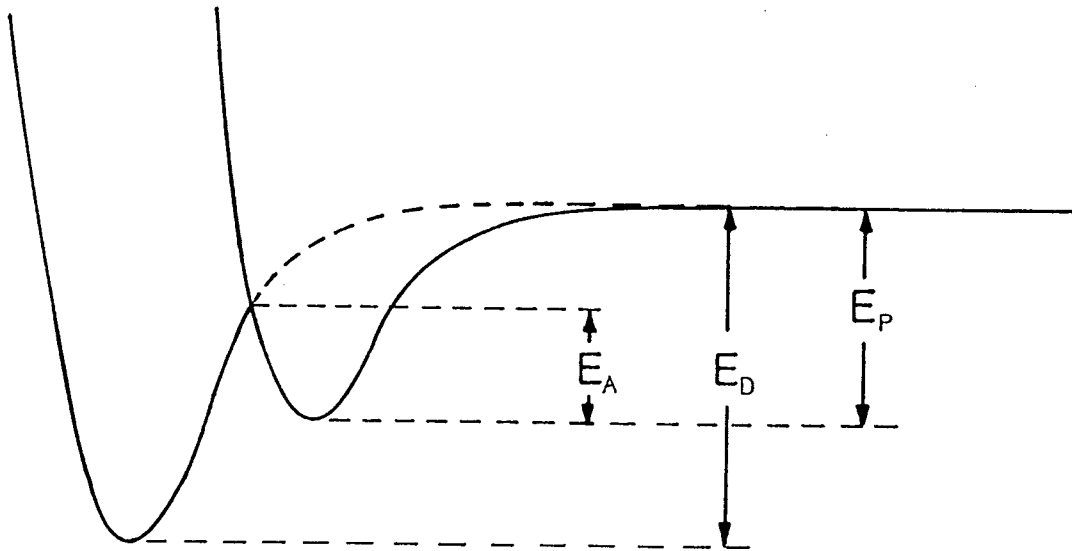
Riley und Diestler stellten 1984 ein Modell mittels eines Morse-Potentials und eines harmonischen Gitters auf, mit dessen Hilfe sie den Haftfaktor durch das Massenverhältnis der beteiligten Atome, das Verhältnis der Potentialparameter von Gitter-Gitter und Gas-Gitter, sowie das Verhältnis zwischen kinetischer Energie und Potentialtiefe bestimmen konnten [27].

Brenig, Müller, Böheim und Stutzki [28-31] stellten 1979 ein quantenmechanisches Modell auf, das auf der Basis des soft cube steht und gute Übereinstimmung mit Experimenten zeigt. Im Zusammenhang mit den Haftfaktormessungen, bei denen es hier zur Anwendung kommt, wird es noch ausführlich besprochen.

Alle bisher beschriebenen Modelle behandeln die Erzeugung von Phononen, durch die der Energieübertrag an den Festkörper erfolgt. Ein gänzlich anderer Ansatz zur Erklärung des Haftfaktors stammt von Schönhammer und Gunnarson [32,33]. Elektron-Loch-Paare übertragen hier die Energie. Voraussetzung für ihre Erzeugung ist die Existenz eines geeignet gelagerten Energieniveaus in dem Gasatom. Falls bei der Annäherung an die Oberfläche sich dieses Niveau mit dem Fermi-niveau kreuzt, kann ein Elektron ausgetauscht werden. Da der umgekehrte Vorgang, das Rücktunneln des Elektrons, jedoch in einem anderen Abstand von der Oberfläche erfolgt, ist auf diese Weise Energieübertrag an den Festkörper möglich. Die Autoren kommen allerdings zu dem Schluß, daß unter den meisten Bedingungen der Beitrag dieses Mechanismus gegenüber Phononen-Anregungen vernachlässigbar ist.

### II.A.3 Einfluß von Bedeckung und Precursor

Bisher wurde nur der Stoß eines Atoms mit der unbedeckten Oberfläche betrachtet. In diesem Kapitel soll der Einfluß bereits adsorbierter Atome besprochen werden. Dabei gibt es gravierende Unterschiede zur Wechselwirkung mit der unbedeckten Oberfläche: Geht man näherungsweise vom Stoß mit einem einzelnen Oberflächen- bzw. Adsorbatatom aus und nimmt weiterhin an, daß die Bedeckung so niedrig ist, daß die Wechselwirkung mit den benachbarten Adsorbatatomen keine Rolle spielt, so bleibt neben der unterschiedlichen Masse noch die Verschiedenheit der Potentiale zwischen Substrat- und Adsorbatatomen. Es ist daher zu erwarten, daß auch der Energietransfer sich erheblich unterscheidet. Außerdem kann die oft begrenzte Zahl von Adsorbatplätzen Einfluß auf das Haften haben. Stöße mit Adsorbatatomen und deren energetischer Einfluß auf Haft- oder Streuverhalten wurden theoretisch bisher nicht detailliert behandelt. Im Zusammenhang mit den entsprechenden Messungen wird ein einfaches Modell besprochen werden. Hier will ich mich auf Platzbetrachtungen und einen speziellen Adsorbatzustand,



**Abbildung II.A.2:** Potentialverlauf für einen Precursorzustand der Tiefe  $E_P$  mit der Aktivierungsenergie der Adsorption  $E_A$ . Die Bindungsenergie des Adsorptionszustandes beträgt  $E_D$ .

genannt Precursor, beschränken.

Bei dem **Precursor** handelt es sich um einen Bindungszustand, der sich vom meßtechnisch erfaßten Endzustand unterscheidet. Er ist schwächer gebunden, oft auf der Oberfläche beweglich und wird während der Adsorption durchlaufen. Abb.2 zeigt die Potentialverhältnisse. Je nach Adsorptionsplatz kann man 2 Fälle unterscheiden: Falls der Precursor 'über' einem freien Platz existiert, nennt man ihn **intrinsischen Precursor**, andernfalls **extrinsischen Precursor**. Das Konzept des Precursors wurde 1929 von Langmuir aufgestellt [34]. Cassuto und King veröffentlichten 1981 einen Überblick [35]. In der Zusammenfassung von Weinberg [36] wird eine Abschätzung der typischen Lebensdauern im Precursorzustand angegeben. Sie beträgt ca. 100 ps, was etwa 10 Hoppingvorgängen entspricht.

Die Adsorbatmenge oder **Bedeckung** wird im folgenden durch das Symbol  $\Theta$  dargestellt. Entsprechend der maximal möglichen Menge in einer Lage für das jeweilige Adsorbat - Substratsystem, unabhängig von der Anordnung auf der Oberfläche, also eventuellen Phasen, kann  $\Theta$  von 0 bis 1 **Monolagen (ML)** reichen. Die Definition der Bedeckung wird in der Literatur unterschiedlich gehandhabt, üblich ist z.B. auch ML und  $\Theta$  auf die Zahl der Substratome zu beziehen oder die Flächendichte zu verwenden. Da bei Multilagen dadurch jedoch große Verwirrung entstehen kann, wird obige Definition in der gesamten Arbeit angewandt. Probleme ergeben sich durch sie infolge der Wärmeausdehnung einer Schicht, da die Einheit dann temperaturabhängig wird. Dieser Effekt spielt jedoch nur für Messungen eine Rolle, bei denen die Gitterkonstante mit hoher Präzision gemessen werden kann, was hier nicht der Fall ist.

Kisliuk hat 1957 ausführliche Überlegungen über die zur Verfügung stehenden Ad-

sorptionsplätze und deren Auswirkung auf den Haftfaktorverlauf angestellt [37,38]. Für die nichtdissoziative Adsorption auf einer beschränkten Zahl von Plätzen, die über einen intrinsischen Precursorzustand erfolgen kann, ergibt sich folgender Ausdruck für den Haftfaktor:

$$s \sim \left(1 + \frac{\Theta}{1 - \Theta} k\right)^{-1} \quad (\text{II.A.1})$$

Der Parameter  $k$  ist dabei von der Übergangswahrscheinlichkeit des Precursors in den adsorbierten Zustand abhängig. Für  $k = 0$  ergibt sich ein bedeckungsunabhängiger Haftfaktor, was einem voll beweglichen Precursor mit Übergangswahrscheinlichkeit 1 entspricht:

$$s = \text{const.}$$

Ist kein Precursorzustand vorhanden, was bedeutet, daß der Haftfaktor auf der sauberen Oberfläche endlich und auf einem besetzten Platz Null ist, ergibt sich folgende Gleichung, die als Spezialfall mit  $k = 1$  in obiger enthalten ist:

$$s \sim 1 - \Theta \quad (\text{II.A.2})$$

Dies entspricht der linearen Abnahme der Adsorptionsmöglichkeit aufgrund des Platzangebotes.

Im Falle der dissoziativen Chemisorption, bei der das Molekül bei der Adsorption 2 Adsorbatplätze benötigt, ergibt sich:

$$s \sim (1 - \Theta)^2 \quad (\text{II.A.3})$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß Adsorption und Dissoziation gekoppelt sind und nicht durch einen Precursorzustand zeitlich getrennt.

## II.B Desorption aus Monolagen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Modelle zeichnen sich durch Gleichgewicht im Ausgangszustand der Desorption aus, d.h. die Parameter Adsorbat-Teilchenzahl und Temperatur sollen ausreichend sein, um zumindest den Ausgangszustand zu charakterisieren. Außerdem werden nur 2-dimensional angeordnete Bedeckungen bis max. 1 ML (**complete wetting**) zugelassen. Erweiterungen und abweichende Modelle behandelt das nächste Kapitel.



### II.B.1 Polanyi-Wigner-Gleichung

Die einfachste phänomenologische Beschreibung der Desorption ist durch eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate  $r$  möglich. Weiter wird angenommen, daß die Rate proportional ist zur Zahl der auf der Oberfläche vorhandenen desorptionsfähigen Teilchen. Handelt es sich dabei um Atome oder nicht dissoziierte Moleküle, so ist deren Zahl  $n$  direkt proportional zu  $r$ . Falls vor der Desorption Rekombination erfolgen muß, gilt  $r \sim n^2$ , falls dies der zeitbestimmende Schritt ist. Allgemein wird die **Ordnung**  $m$  eingeführt, die im atomaren Fall  $m = 1$  beträgt, im Rekombinationsfall  $m = 2$ . Bei großen Schichtdicken, wenn die Zahl der zur Desorption beitragenden Teilchen unabhängig von ihrer Gesamtzahl ist, gilt  $m = 0$ . Damit ergibt sich folgende Desorptionsgleichung:

$$r = -dn/dt = n^m k_0 \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.1})$$

In dieser phänomenologischen Form heißt sie **Frenkel-Arrhenius-Gleichung** oder **Polanyi-Wigner-Gleichung** [1,2]. Der Proportionalitätsfaktor  $k_0$  wird anschaulich als die 'Versuchsfrequenz' des desorbierenden Teilchens interpretiert, also z.B. als die Schwingungsfrequenz senkrecht zur Oberfläche. Meist wird  $k_0$  als '**Vorfaktor**' oder '**Preexponential**' bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen dem an die Oberfläche gebundenen Zustand und dem auf dem Desorptionspfad auftretenden energetisch höchsten Zustand wird mit  $E_0$  identifiziert. Befindet sich zwischen dem gebundenen und dem desorbierten Zustand ein Maximum, das höher liegt als der Endzustand, so spricht man von **aktivierter Desorption** und  $E_0$  ist die Aktivierungsenergie. Im anderen Fall entspricht  $E_0$  direkt der **Bindungsenergie**.

Die Parameter  $k_0$  und  $E_0$  werden zunächst als bedeckungs- und temperaturunabhängig angenommen. Trotzdem gibt dieses Modell aufgrund der sehr starken exponentiellen Temperaturabhängigkeit den Verlauf der Rate bei den üblichen Experimenten mit zeitlinearem Temperaturanstieg – nach geeigneter Wahl der Ordnung  $m$  – meist befriedigend wieder. Notwendige Korrekturen werden mittels einer Bedeckungsabhängigkeit der Energie  $E_0(\Theta)$  angebracht, und als Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen gedeutet.

Die in den folgenden Abschnitten besprochenen Modelle liefern überwiegend gleiche oder ähnliche Zusammenhänge, ermöglichen jedoch zusätzlich Vorhersagen der Größe von  $k_0$ .

### II.B.2 Theorie des Übergangszustandes

Die Theorie des Übergangszustandes (**Transition State Theory TST**) stammt aus der chemischen Betrachtung der Reaktionskinetik durch Glasstone, Laidler und Eyring [3,4]. Sie beschreibt den Übergang von den Reaktionspartnern A und B zum Endprodukt AB. Zwischenstadium der Reaktion ist der Übergangszustand  $AB^\#$ . Der Index  $\#$  soll im

folgenden immer den Übergangszustand kennzeichnen. Die Höhe der Potentialbarriere, die Anfangs- und Endzustand trennt und auf deren Scheitelpunkt der Übergangszustand vorliegt, sei  $E_0$ . In beiden Potentialtöpfen sowie in dem Übergangszustand gibt es Energieniveaus unterschiedlicher Dichte gemäß den verschiedenen Freiheitsgraden der Zustände. Aus der jeweiligen Lage und Entartung der Energieniveaus ergeben sich die zugehörigen Zustandssummen.

Zwischen dem Ausgangszustand und dem Übergangszustand soll zu jedem Zeitpunkt Gleichgewicht herrschen. Dies ist die wichtigste Annahme der Theorie. Man kann dann die Gleichgewichtskonstante  $K$  dieser Reaktion definieren:

$$K = \frac{n^\#}{n_A n_B} \quad (\text{II.B.2})$$

$n_A$ ,  $n_B$ ,  $n^\#$  sind die jeweiligen Konzentrationen der Reaktionspartner. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  kann durch die Zustandssummen  $Z$  ausgedrückt werden:

$$K = \frac{Z^\# / V}{Z_A Z_B / V} \quad (\text{II.B.3})$$

mit  $V$  als dem Volumen des Systems.

Um den unterschiedlichen Energienullpunkt beider Zustandssummen zu berücksichtigen, ist es sinnvoll den Exponentialterm  $\exp(-E_0/kT)$  aus  $Z^\#$  zu ziehen:

$$K = \frac{Z^\# / V}{Z_A Z_B / V} \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.4})$$

Damit ist jedoch noch nicht die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Der im Prinzip mehrdimensionale Weg auf der Potentialhyperfläche über die Potentialbarriere wird jetzt – im passenden Koordinatensystem – als eindimensionale Translation aufgefaßt. Damit läßt sich durch Aufintegrieren der Geschwindigkeitsverteilung die mittlere Geschwindigkeit der Reaktionspartner in einem kleinen Bereich  $\delta$  um das Maximum der Potentialkurve bestimmen:

$$v = \sqrt{kT/2\pi m^*} \quad (\text{II.B.5})$$

mit  $m^*$  als der effektiven Masse in Richtung der Reaktionskoordinate des aktivierten Zustandes. Die Lebensdauer  $\tau$  des aktivierten Zustandes ergibt sich damit zu:

$$\tau = \frac{\delta}{v} = \frac{\delta}{\sqrt{kT/2\pi m^*}} \quad (\text{II.B.6})$$

mit  $\delta$  als dem infinitesimalen Bereich, in dem der Übergangszustand besteht. Die Reaktionsrate  $r$  lautet dann:

$$r \equiv r_0 n_A n_B = \frac{n^\# \kappa}{\tau} = \frac{n^\# \kappa \sqrt{kT/2\pi m^*}}{\delta} \quad (\text{II.B.7})$$

mit  $n^\#$  als der Konzentration des aktivierten Zustandes sowie den Konzentrationen der Partner vor der Reaktion  $n_A, n_B$ .

Dadurch wurde eine weitere wichtige Annahme in die Theorie eingeführt: Es soll einen 'point of no return' geben. Die Teilchen passieren diesen Punkt mit der Wahrscheinlichkeit  $\kappa$ , oder sie werden an ihm mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - \kappa$  reflektiert. Ausgeschlossen ist eine Rückkehr der Teilchen von jenseits des Punktes. Dieser Punkt sei der 'Transition state'. Nach Einsetzen der Gleichgewichtskonstante  $K$  gilt:

$$r_0 = \frac{Z^\#}{Z_A Z_B} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} \frac{1}{\delta} \kappa \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.8})$$

Spaltet man aus der Zustandssumme  $Z^\#$  den translatorischen Beitrag in Richtung der Reaktionskoordinate ab,

$$z_{tra} = \frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h} \delta \quad (\text{II.B.9})$$

so wird  $r_0$  zu:

$$r_0 = \frac{kT}{h} \frac{Z^\#}{Z_A Z_B} \kappa \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.10})$$

Falls die beteiligten Reaktionspartner gleich sind, also  $n_a = n_b$  gilt, ergibt sich im allgemeinen Fall mit der Ordnung  $m$  folgende Gleichung:

$$r = n^m \frac{kT}{h} \frac{Z^\#}{Z_{Ads}} \kappa \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.11})$$

Es sei noch einmal daran erinnert, daß in der Zustandssumme des Übergangszustandes  $Z^\#$  der Translationsfreiheitsgrad, der der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate entspricht, entfällt. Durch Vergleich mit dem Vorfaktor der Polanyi-Wigner-Gleichung läßt  $k_0$  sich dann ausdrücken als:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \frac{Z^\#}{Z_{Ads}} \kappa \quad (\text{II.B.12})$$

Der Faktor  $kT/h$ , der die Frequenz beschreibt, mit der der Übergangszustand die Potentialbarriere überquert, hat bei 100 K den Wert  $2.08 * 10^{12} s^{-1}$ , oder  $\log(k_0) = 12.3$ .

#### Bestimmung der Zustandssummen:

Die Systemzustandssumme ergibt sich aus den Einteilchenzustandssummen mit der entsprechenden Wichtung. Diese wiederum setzen sich multiplikativ – falls keine Koppelung vorliegt – aus den einzelnen Anteilen gemäß der beteiligten Freiheitsgrade zusammen:

$$z = V * z_{tra} z_{rot} z_{vib} \quad (\text{II.B.13})$$

Die Anteile haben etwa folgende Größenordnung [2,4,5]:

Translationsbewegung (pro Freiheitsgrad):

$$z_{tra} = 1 / \lambda \quad (\text{II.B.14})$$

$$\lambda = h / \sqrt{2\pi mkT}$$

Für ein Teilchen mit Masse 40 ergibt sich bei  $T = 100$  K

$$z_{tra} \sim 10^{10.6} m^{-1} \quad \text{pro Freiheitsgrad}$$

$\lambda$  heißt 'thermische de Broglie Wellenlänge'

Rotationsbewegung (nur Moleküle):

$$z_{rot} = 8\pi^2 I kT / \hbar^2 \quad \text{für } T \gg \Theta_{rot} \quad (\text{II.B.15})$$

Für ein Molekül der Masse 40 ergibt sich bei 1 Å Kernabstand:

$$\text{(linear)} \quad z_{rot} \sim 10^1 \dots 10^2$$

$$\text{(notlin)} \quad z_{rot} \sim 10^2 \dots 10^3$$

Vibrationsbewegung:

$$z_{vib} = 1 / (1 - \exp(-\hbar\omega / kT)) \quad (\text{II.B.16})$$

Mit typisch  $\hbar\omega = 40 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich

$$z_{vib} \sim 10^0 \dots 10^1$$

Die Zustandssumme des Übergangszustandes wird immer durch ein ideales Gas genähert. Der Zusammenhang zwischen Einteilchenzustandssumme und Systemzustandssumme für ein ideales Gas lautet:

$$Z_{gas} = z^n / n! \quad (\text{II.B.17})$$

Der Übergangszustand wird im allgemeinen durch eine 2-dimensionale Translation beschrieben.

**Einige Spezialfälle der Adsorbatzustandssummen bei der Desorption:**

*Bewegliches Adsorbat ohne Wechselwirkung:*

Beide Zustandssummen lassen sich durch ein ideales Gas annähern. Daher gilt  $Z_{ads} = Z^\#$ .

Die Desorptionsrate einer solchen einmolekularen Reaktion ergibt sich bis auf Rotationen oder Vibrationen im Übergangszustand zu:

$$r = n \frac{kT}{h} s \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.18})$$

Für ein typisches Adsorbat, z.B. Xenon auf Ruthenium, gilt mit  $T = 100$  K und  $s = 1$

$$k_0 = 2 * 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

*Lokalisiertes Adsorbat ohne Wechselwirkung:*

Die Zustandssumme des Übergangszustandes läßt sich wieder durch ein ideales Gas beschreiben, die des Adsorbates kann man durch ein Gittergasmodell ermitteln. An die Stelle der Translationsfreiheitsgrade treten Vibrationen (frustrierte Translationen). Durch Abzählen der Plätze ( $o$  = Substratplätze,  $n$  = Adsorbatplätze) ergibt sich die Systemzustandssumme:

$$Z_{ads} = \frac{o! z^n}{n! (o - n)!} \quad (\text{II.B.19})$$

Die Einteilchenzustandssummen des Adsorbats enthalten im monoatomaren Fall nur noch den zweidimensionalen Vibrationsanteil. Durch den Binominalkoeffizienten kommt die Bedeckung ins Spiel: die Desorptionsrate ist nicht mehr proportional zur Zahl der besetzten Plätze.

*Lokalisiertes Adsorbat mit Wechselwirkung:*

Die Einführung der Nächste-Nachbar-Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen führt bei Annahme eines Gittergases zum Isingmodell. Die Besetzungszahlen sind den Spins gleichwertig.  $c$  ist die Koordinationszahl, also die maximale Zahl der nächsten Nachbarn,  $w$  ist die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Teilchen:

$$Z_{ads} = \frac{o! z^n}{n! (o - n)!} \exp\left(-cw \frac{n^2}{o} \frac{1}{2kT}\right) \quad (\text{II.B.20})$$

In der Bragg-Williams- oder Molekularfeld-Näherung (MFA) wird die Wechselwirkung über alle Gitterplätze gleichmäßig verteilt. Der bedeckungsabhängige Exponentialterm in der Zustandssumme kann dann der Bindungsenergie  $E_0$  zugeschlagen werden:

$$E = E_0 + cw\Theta \quad (\text{II.B.21})$$

Vorfaktor und Bindungsenergie sind in diesem Modell bedeckungsabhängig.

### II.B.3 Thermodynamischer Ansatz

Neben der Interpretation durch Zustandssummen kann der Vorfaktor  $k_0$  nach Jelend und Menzel [6] auch als Entropiebeitrag ausgedrückt werden. Man geht dabei von der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G^\#$  zwischen dem Adsorbat- und dem Übergangszustand aus:

$$r = \frac{kT}{h} \kappa \exp(-\Delta G^\# / kT) \quad (\text{II.B.22})$$

Ersetzt man die freie Enthalpie  $G$  durch  $G = H - TS$ , so ergibt sich:

$$r = \frac{kT}{h} \kappa \exp(\Delta S^\# / k) \exp(-\Delta H^\# / kT) \quad (\text{II.B.23})$$

Wie hängen diese Größen mit der experimentell beobachtbaren Energie zusammen? Definiert man  $E_{exp}$ , gemäß der Bestimmung aus der Steigung der logarithmischen Rate über der reziproken Temperatur bei konstanter Bedeckung, durch

$$E_{exp} / k = -\frac{\partial}{\partial(1/T)} \ln(r) = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(r) \quad (\text{II.B.24})$$

so ergibt sich für den Fall, daß der Endzustand durch ein ideales Gas beschrieben werden kann [4]:

$$E_{exp} = \Delta H^\# + 2kT \quad (\text{II.B.25})$$

Der Beitrag  $2kT$  kann dann aus dem Exponenten herausgezogen werden und liefert  $e^2$  im Vorfaktor:

$$r = \frac{kT}{h} \kappa e^2 \exp(\Delta S/k) \exp(-E_{exp}/kT) \quad (\text{II.B.26})$$

Für den Logarithmus des Vorfaktors  $k_0$  gilt dann:

$$\ln(k_0) = \ln(kT/h) + 2 + \ln(\kappa) + \Delta S/k \quad (\text{II.B.27})$$

$\Delta S$  ist die Entropiedifferenz zwischen Adsorbat- und Übergangszustand,  $\kappa$  ist die Reflexionswahrscheinlichkeit im Übergangszustand, sie wird im folgenden Kapitel mit dem Haftfaktor  $s$  identifiziert werden.

#### II.B.4 Gleichgewichtsansatz

Für den Vorfaktor  $k_0$  der Polanyi-Wigner-Gleichung liegen jetzt eine statistische und eine thermodynamische Interpretation vor. In beiden Fällen wird jedoch der Faktor  $\kappa$  keiner anschaulichen Größe zugeordnet; er wurde eingeführt als Wahrscheinlichkeit  $\kappa$ , daß der Reaktionspfad, der bis zum Übergangszustand beschritten wurde, auch wirklich zur Reaktion (Desorption) führt. An dieser Stelle greift die Gleichgewichtsannahme: Sollen beide Reaktionsrichtungen im Gleichgewicht miteinander stehen, die Raten also gleich sein, so muß es ein Äquivalent bei der Adsorption geben. Das Äquivalent ist der Haftkoeffizient  $s$ .

Will man die beiden Reaktionsrichtungen vergleichen, muß man Gleichgewicht zwischen der Adsorption und der Desorption fordern. Diese Bedingung wird in den üblichen Oberflächenexperimenten **nicht** erfüllt. Selbst wenn Adsorptionsstrom und Desorptionsstrom gleich sind, der Druck in der Meßkammer also Dosierbedingungen entspricht, ist die Temperatur der auftreffenden Gasteilchen im allgemeinen mit der Temperatur der

Kammerwand identisch, also verschieden von der Substrattemperatur. Trotzdem kann es sinnvoll sein, Gleichgewicht anzunehmen, wenn man davon ausgeht, daß die beiden Reaktionspfade Adsorption und Desorption entkoppelt sind: Die 'Wegnahme' der Adsorption soll die Desorption nicht beeinflussen.

Auf diesen Gleichgewichtsgesichtspunkt soll näher eingegangen werden: Unter '**Detailed Balance**' oder '**Microscopic Reversibility**' versteht man folgende Aussage über die einzelnen Kanäle einer Reaktion:

"Befindet sich das Gesamtsystem im Gleichgewicht, so sind die Hin- und Rück-Reaktionsraten jedes beliebigen Reaktionspfades dem Betrag nach gleich."

Dies ist direkt einsichtig, da andernfalls entweder eine Akkumulation der Reaktionspartner auf einer Seite des Pfades erfolgen würde, oder die Akkumulation durch einen Kreislauf aus mindestens 3 Kanälen verhindert werden müßte. Die erste Variante widerspricht der Anfangsbedingung 'Gleichgewicht', die zweite Variante wäre eine Verletzung des 2. Hauptsatzes, da es durch geeignete Beeinflussung der verschiedenen Raten prinzipiell möglich wäre Entropie zu gewinnen. Diese Argumentation ist äquivalent zur Betrachtung der Umkehrbarkeit der Bewegungsgleichungen die in [7] zur Herleitung verwendet wird. Ein beliebiger Reaktionskanal wird also durch die anderen nicht gestört.

Neben dieser thermodynamisch abgesicherten Aussage kann man noch betrachten, was passiert, wenn man alle Parameter auf der Hin-Richtung eines Reaktionspfades konstant hält und die Rück-Richtung unterbindet. A priori ist nicht einzusehen, daß die Hin-Richtung von der Rück-Richtung beeinflusst werden soll. Man geht daher davon aus, daß die Raten der Hin-Richtung konstant bleiben, wenn man die Rück-Richtung unterbricht, sonst jedoch alle Bedingungen beibehält. Diese schärfere Aussage ist jedoch nicht mehr so leicht thermodynamisch allgemein herzuleiten, ihre Gültigkeit ist daher Gegenstand aktueller Forschung [8,9,10,11].

Zurück zu den Gleichgewichtsannahmen. Bei freiem Teilchenaustausch sind die chemischen Potentiale von Adsorbat und Gas gleich:

$$\mu_{ads} = \mu_{gas} \quad (\text{II.B.28})$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion läßt sich wieder schreiben als:

$$\frac{n_{Gas}}{n_{Ads}} = \frac{Z_{Gas}}{Z_{Ads}} \exp(E_1/kT) \quad (\text{II.B.29})$$

Gleichheit der Raten in beide Richtungen liefert:

$$r_{Ads} = s n_{Gas} v / 4 = r_{Des} = n_{Ads} k_0 \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.30})$$

mit  $v = \sqrt{(8kT/\pi m)}$ , der mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen und dem hier explizit auftretenden Haftfaktor  $s$ . Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich:

$$E_0 = E_1 \quad (\text{II.B.31})$$

$$k_0 = svZ_{Gas}/Z_{Ads}$$

Nach Herausziehen einer Translationszustandssumme aus  $Z_{Gas}$  ergibt sich das gleiche Ergebnis wie in der TST, womit die Äquivalenz von  $\kappa$  und  $s$  nachgewiesen ist. Man soll dabei nicht übersehen, daß es sich bei  $s$  um den Haftfaktor unter Desorptions-Bedingungen handelt, insbesondere also bei einer Gastemperatur die zwangsläufig deutlich höher liegt als typische Adsorptions-Bedingungen.

Ein nicht unwesentlicher Teil des Desorptionsverhaltens wird also durch den Haftfaktor, seine Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeit, beschrieben.

Neben diesen eher 'klassischen' Theorien, die insbesondere für die experimentell oft beobachteten Phänomene der gebrochenen und der 0. Ordnung keine Erklärung liefern, gibt es weitere Ansätze, die Desorption zu beschreiben:

### II.B.5 Desorption aus Phasengleichgewicht

Ausgangspunkt der Überlegungen sind hier vier verschiedene Phasen, die an der Desorption beteiligt sind:

- \* Die **kondensierte Phase**. Sie hat meist die maximale Dichte, die aufgrund der zur Verfügung stehenden Adsorbatplätze und des minimalen Abstandes der Adsorbatatome möglich ist. Die Beweglichkeit der Atome ist sehr gering.
- \* Die **2-dimensionale Gasphase** auf dem Substrat. Die Dichte beträgt typisch 5 - 20 % der Dichte der kondensierten Phase. Die Beweglichkeit der Atome ist groß.
- \* Die 2-dimensionale Gasphase auf der kondensierten Phase. Die Dichte ist sehr gering, in manchen Modellen wird diese Phase daher vernachlässigt. Die Beweglichkeit ist sehr groß.
- \* Die 3-dimensionale Gasphase. Mit ihr wird meist unbeschränkter Austausch zugelassen, um die chemischen Potentiale aneinander anzugleichen.

Zwischen allen beteiligten Phasen herrscht zunächst Gleichgewicht durch Teilchenaustausch.

Dieses Szenario liegt den folgenden Modellen zugrunde:

Adams verwendete 1974 ein Gittergasmodell, um  $H_2$  auf  $W(100)$  zu beschreiben [12]. In der Bethe-Peierls Näherung, also unter korrekter Berücksichtigung der Nächste Nachbar (NN) Wechselwirkung und Näherung der übrigen Wechselwirkungen (WW) durch ein mittleres Feld, berechnete er die Zustandssummen und setzte sie in die TST-Gleichungen ein. Betrachtet wurden nur Prozesse erster und zweiter Ordnung. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist mäßig.

Venables und Bienfait leiteten 1976 aus der Annahme, daß die chemischen Potentiale gleich sind - aufgrund des beliebigen Teilchenaustauschs zwischen den Phasen -



die Gleichheit der flächenbezogenen Desorptionsraten für alle Phasen her [13]. Als Konsequenz ergab sich Ordnung  $m = 0$  solange Phasengleichgewicht herrscht, eventuelle Unterschiede im Haftfaktor wurden nicht berücksichtigt.

Le Lay, Manneville und Kern stellten 1977 ein Modell auf, das nur die beiden Phasen auf dem Substrat berücksichtigt [14,15]. Es läßt nur Desorption von den Inselrändern und aus der Gasphase zu, berücksichtigt jedoch den Austausch zwischen den Phasen über den Inselrand. Abhängig von der 2-dimensionalen Verdampfungsrate ergibt sich im Gleichgewicht  $m = 0$ , oder verdampfungsbegrenzt  $m = 0.5$ .

Jones und Perry erklärten 1978 die bei dem System Hg/W(100) beobachtete 0. Ordnung durch Phasengleichgewicht in einem Gittergasmodell [16,17]. Dabei kamen sowohl die Bragg-Williams als auch die Bethe-Peierls Näherung zur Anwendung. Zur Interpretation ähnlicher Daten verwendeten sie 1979 jedoch eine bedeckungsabhängige Variation von Bindungsenergie und Vorfaktor [18]!

Cavalotti verfeinerte das Gittergasmodell 1979 und vergleicht diese 'improved Quasi Chemical Approximation' mit Bragg-Williams (MFA) und Bethe-Peierls (QCA) [19]. Paunov und Bauer verwendeten diese Modelle um ihre Daten zu erklären [20].

*Bragg-Williams (Molecular Field):*

$$r = k_0 \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp \frac{-E_0 + cw\Theta}{kT} \quad (\text{II.B.32})$$

*Quasichemical (Bethe-Peierls):*

$$r = k_0 \frac{\Theta}{1 - \Theta} \left( \frac{(\beta - 1 + 2\Theta)(1 - \Theta)}{(\beta + 1 - 2\Theta)\Theta} \right)^{z/2} \exp \frac{-E_0 - cw\Theta/2}{kT} \quad (\text{II.B.33})$$

*Improved Quasichemical:*

$$r = k_0 \frac{\Theta}{1 - \Theta} \left( \frac{(\beta - 1 + 2\Theta)(1 - \Theta)}{(\beta + 1 - 2\Theta)\Theta} \right)^{\gamma} \exp \frac{-E_0 - cw\Theta/2}{kT} \quad (\text{II.B.34})$$

mit  $\beta = \{(1 - 4\Theta(1 - \Theta)[1 - \exp(-cw/kT)]\}^{1/2}$

$$\gamma = \frac{2^{z/2}}{2(2^{z/2} - 1)}$$

$c$  = Koordinationszahl

$w$  = Wechselwirkungsenergie zwischen 2 nächsten Nachbarn

Von Leuthäusser 1980 stammt ein ähnlich komplizierter Vorschlag [21], den er 'Generalized Quasichemical' nennt. Er erklärte damit die Daten von Pfnür, Feulner und Menzel [22] von CO auf Ru(001).

Zhdanov leitete in einer Serie von Veröffentlichungen ab 1981 in Anlehnung an Adams [12] Desorptionsraten aus einem Gittergasmodell mittels der QCA ab [23-28]. Qualitativ gilt für  $z = 6$ :

$$r \sim \left( \frac{1 - \Theta}{1 - 2\Theta} \right)^z \text{ für } \Theta < 0.5 \quad (\text{II.B.35})$$

$$r \sim \left( \frac{1 - 2\Theta}{1 - \Theta} \right)^z \quad \text{für } \Theta > 0.5$$

Auch er erklärte damit die Daten von Pfnür, Feulner und Menzel [22] von CO auf Ru(001).

Unguris et al. 1982 [29] und Bruch 1983 [30] untersuchten den Einfluß des Substrats auf Größe und Richtungsabhängigkeit der Paarwechselwirkung im Zusammenhang mit Edeltgasschichten auf Ag(111). Sie gelangten mittels Simulation zu dem Schluß, daß es sich wegen der starken Dichteschwankungen um ein nichtideales 2-dimensionales Gas handelt.

Nagai veröffentlichte ab 1984 mehrfach ein Modell, das aufgrund des Phasengleichgewichts zu einem Vorfaktor proportional zu  $\Theta/(1 - \Theta)$  führt [31-36]. Die Tatsache, daß im Übergangszustand ein Platz nur einfach besetzt sein kann, bezeichnete er als 'excluded volume effect'.

Wagner und Ross stellten 1985 ein Modell auf, um Desorption von elektrochemisch oxidiertem Pt(100) zu erklären [37]. Aufgrund von Austausch zwischen bedeckten und unbedeckten Flächen ergibt sich eine Desorptionsrate, die proportional zu sowohl dem Preexponential der Inseln als auch der Löcher ist.

1988 untersuchten Kreuzer und Payne das 2-Phasenmodell, ausgehend von der Nichtgleichgewichtsthermodynamik und der Onsager-Näherung [38-41]. Durch Entwicklung der Raten in Potenzen der chemischen Potentialdifferenz zwischen den Phasen und linearer Näherung leiten sie ein Gleichungssystem ab, das Adsorption und Desorption beinhaltet. Die TST kommt dabei nicht zur Anwendung. Sie treffen dabei folgende Voraussetzung:

- \* Es gibt 3 Phasen auf der Oberfläche, die kondensierte, die Gasphase auf dem Substrat und eine weitere Gasphase auf der kondensierten Phase.
- \* Es herrsche Gleichgewicht mit der 3D-Gasphase.
- \* Der Austausch zwischen der kondensierten Phase und der Gasphase auf dem Substrat erfolge über eine Randlinie der kondensierten Phase.
- \* Die Haftfaktoren auf den verschiedenen Phasen seien unterschiedlich aber ortsunabhängig.
- \* Die Dichte in den Phasen sei ortsunabhängig aber zeitlich variabel.
- \* Das System befinde sich zu Beginn der Desorption im Gleichgewicht.
- \* Die Zeitkonstanten des Gesamtsystems sollen groß sein gegen die Zeiten der mikroskopischen Fluktuationen in den Phasen. Das Adsorbat sei sehr beweglich.
- \* Die Abweichungen vom Gleichgewicht zwischen den Phasen seien klein.

Setzt man die Adsorption aus der Gasphase zu Null, sie wurde benötigt um mittels der Gleichheit der chemischen Potentiale die Thermodynamik anwenden zu können, so gelangt man zu folgenden Gleichungen, die die Desorption beschreiben [39]:

$$r_{13} = s_1 \Theta_1 \nu_1 \exp \frac{-(E_0 + cw)}{kT} \quad \text{für } \Theta > \Theta_{1c} \quad (\text{II.B.36})$$

$$r_{13} = s_1 \Theta_1 \nu_{z1} \nu^2 \frac{2\pi m}{n_s \Theta_{1c} kT} \exp \frac{-(E_0 + cw)}{kT} \quad \text{im Koexistenzbereich}$$

$r_{13}$  ist die Desorptionsrate von der kondensierten Phase 1 in die 3-dimensionale Gasphase 3.

$$r_{23} = s_2 \Theta_2 \nu_{z2} \exp \frac{-E_0}{kT} \quad (\text{II.B.37})$$

$$r_{43} = s_4 \Theta_4 \nu_{z4} \exp \frac{-E_1}{kT} \quad (\text{II.B.38})$$

$r_{23}$  und  $r_{43}$  sind die Desorptionsraten von den 2-dimensionalen Gasphasen 2 (Substrat) und 4 (on top) in die 3-dimensionale Gasphase 3.

(II.B.39,40,41)

$$r_{12} = s_{21} f_2(nA)^{1-\zeta} \left( \frac{\Theta_1}{\Theta_{1c}} \right)^\zeta \frac{\sqrt{kT}}{2\pi m} \left( \frac{\Theta_2}{1 - \Theta_1/\Theta_{1c}} - \frac{\nu^2 2\pi m}{n_s kT} \exp \frac{-cw}{kT} \right)$$

$$r_{14} = s_{41} f_4(nA)^{1-\zeta} \left( \frac{\Theta_1}{\Theta_{1c}} \right)^\zeta \frac{\sqrt{kT}}{2\pi m} \left( \frac{\Theta_4 \Theta_{1c}}{\Theta_1} - \frac{\nu^2 2\pi m}{n_s kT} \frac{\nu_{z2}}{\nu_{z4}} \exp \frac{E_1 - E_0 - cw}{kT} \right)$$

$$r_{24} = (1 - s_{41}) f_4(nA)^{1-\zeta} \left( \frac{\Theta_1}{\Theta_{1c}} \right)^\zeta \frac{\sqrt{kT}}{2\pi m} \left( \frac{\Theta_4 \Theta_{1c}}{\Theta_1} - \frac{\Theta_2}{1 - \Theta_1/\Theta_{1c}} \frac{\nu_2}{\nu_{z4}} \exp \frac{E_1 - E_0}{kT} \right)$$

$r_{12}$ ,  $r_{14}$  und  $r_{24}$  sind die Raten, mit denen der Austausch zwischen den verschiedenen Phasen erfolgt. Getrieben wird der Austausch durch die Differenz der Dichten (letzter Term in eckigen Klammern). Die  $\Theta_i$  sind die unterschiedlichen Dichten der verschiedenen Phasen,  $\Theta_{1c}(T)$  ist die temperaturabhängige Dichte, bei der Koexistenz der Phasen einsetzt.  $\nu_i$  sind die jeweiligen Frequenzfaktoren der Phasen,  $s_i$  sind die Haftfaktoren bzw. Kondensationskoeffizienten.  $E_0$  ist die Bindungsenergie eines Teilchens an das Substrat,  $E_1$  die Bindungsenergie eines Teilchens an die 2. Lage,  $c$  die Koordinationszahl und  $w$  die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Adsorbatteilchen.

Die Form der Randlinie, die wesentlich für den Austausch zwischen den Phasen ist, wird durch den Geometriefaktor  $f_i$  und den Exponenten der Flächenvariation  $\zeta$  bestimmt. Die beobachtbare Gesamt-Desorptionsrate ergibt sich aus:

$$r = r_{13} + r_{23} + r_{43} \quad (\text{II.B.42})$$

Dieses sehr allgemeine Ergebnis vereinfacht sich, falls man auch während der Desorption Gleichgewicht auf der Oberfläche annimmt, also Gleichheit der chemischen Potentiale. Es gilt dann  $r_{12} = r_{14} = r_{24} = 0$ . Für die Gesamtbedeckung  $\Theta$  ergibt sich dann nach Berücksichtigung der Erhaltungssätze im 2-Phasengebiet [40]:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = [(s_1 - s_2)\Theta + s_2\Theta_{1c} - s_1\Theta_{2c}] \frac{1}{\Theta_{1c} - \Theta_{2c}} \frac{kT}{h\lambda^2 n_s} \exp \frac{\mu}{kT} \quad (\text{II.B.43})$$

Außerhalb des 2-Phasengebiets ergibt sich:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = s_i \frac{kT}{h\lambda^2 n_s} \exp \frac{\mu}{kT}$$

mit der thermischen Wellenlänge  $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$  und  $\mu$  dem chemischen Potential.

$\mu$  wird außerhalb des Koexistenzbereichs mittels der Bragg-Williams Näherung berechnet, die einer homogenen Verteilung der Wechselwirkungsenergie über das Substrat entspricht:

Bragg-Williams

$$\mu = kT \ln \left( \frac{\Theta}{1 - \Theta} \frac{\exp(-E_0/kT)}{z_z z_{xy}} \right) - cw\Theta \quad (\text{II.B.44})$$

Setzt man für die Zustandsummen eindimensionale Schwingungen an, so ergibt sich: für  $kT \gg h\nu_z$

$$z_z = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_z/kT)} \approx \frac{kT}{h\nu_z} \quad (\text{II.B.45})$$

für  $kT \gg h\nu$

$$z_{xy} = \frac{\exp(h\nu/kT)}{(\exp(h\nu/kT) - 1)^2} \approx \frac{1}{\exp(h\nu/kT)} \quad (\text{II.B.46})$$

Chemisches Potential und Rate außerhalb des Koexistenzgebiets lauten daher:

$$\frac{\mu}{kT} \approx \frac{-E_0 + h\nu - cw\Theta}{kT} \ln \left( \frac{\Theta}{1 - \Theta} \frac{h\nu_z}{kT} \right) \quad (\text{II.B.47})$$

$$-\frac{d\Theta}{dt} = s \frac{\Theta}{1 - \Theta} \frac{kT}{h} \frac{2\pi m\nu_z}{hn_s} \exp \frac{-E_0 + h\nu - cw\Theta}{kT} \quad (\text{II.B.48})$$

Im Koexistenzgebiet ergibt sich:

$$\frac{\mu}{kT} \approx \frac{-E_0 + h\nu - cw/2}{kT} \ln \left( \frac{h\nu_z}{kT} \right) = \text{const.} \quad (\text{II.B.49})$$

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \frac{[(s_1 - s_2)\Theta + s_2\Theta_{1c} - s_1\Theta_{2c}]}{\Theta_{1c} - \Theta_{2c}} \frac{kT}{h} \frac{2\pi m\nu_z}{hn_s} \exp \frac{-E_0 + h\nu - cw/2}{kT} \quad (\text{II.B.50})$$

Die Größe des Koexistenzgebiets läßt sich aus der transzendenten Gleichung

$$\frac{\Theta_{2c}}{1 - \Theta_{2c}} = \exp \frac{-cw(0.5 - \Theta_{2c})}{kT} \quad (\text{II.B.51})$$

bestimmen.

In [41] wird der Einfluß der Bragg-Williams Näherung untersucht durch Vergleich mit der quasichemischen Näherung und van der Waals Näherung. Außerdem werden erneut Nichtgleichgewichtszustände in der Bragg-Williams Näherung betrachtet. Die Austauschrate im Koexistenzgebiet ergibt sich dann zu

$$r_{12} = s_{12} (\Theta_{1c}z)^{1-\zeta} \left( \frac{\Theta_1}{\Theta_{1c}} \right)^\zeta \frac{\sqrt{kT}}{2\pi m} \exp \frac{-V}{kT} \frac{\Theta_2 - \Theta_{2m}}{1 - \Theta_1/\Theta_{1c}} \quad (\text{II.B.52})$$

mit der Zahl der Inseln  $z$ , und der Gleichgewichtsdichte der Gasphase  $\Theta_{2m}$ .  $\zeta$  ist ein Parameter, der die Form der Inseln beschreibt,  $V$  ist das bei Diffusion wirksame Potential. Die Austauschrate ist proportional zur Abweichung der Dichten vom Gleichgewicht. Die Raten  $r_{13}$  und  $r_{23}$  gehorchen wieder getrennten Gleichungen wie eingangs.

Zusammen mit anderen Modellen werden ähnliche Gleichungen zur Simulation der Desorption in dieser Arbeit verwendet und in diesem Zusammenhang genauer diskutiert.

Neben den diskutierten 2-Phasenmodellen, die sicher den wichtigsten Beitrag zum Verständnis liefern, gibt es noch eine Reihe weiterer Modelle, mit denen versucht wurde, Desorption aus einer Monolage befriedigend zu beschreiben.

## II.B.6 Weitere Modelle

Kindl und Wojciechowski stellten 1973 ein Modell auf, in dem eine Maxwell'sche Energieverteilung für die Adsorptionsplätze angenommen wird [42].

Brenig, Müller und Sedlmeier diskutierten 1975 den Einfluß, den die Ortsabhängigkeit der Reibung beim Einstellen des lokalen Gleichgewichts in einem Modell basierend auf Kramers Gleichung hat [43].

Iche und Nozieres verallgemeinerten Kramers Gleichung, ließen innere Freiheitsgrade zu und gelangten zu einer Fokker-Planck-Gleichung [44].

Kreuzer, Gortel et al. beschrieben in einer Reihe von Veröffentlichungen ab 1979 Adsorption und Desorption rein quantenmechanisch mittels Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren [45-51]. Geldart, Kreuzer und Rys untersuchten 1986 Konsequenzen der Desorption von den Enden einer langen Kette [52].

Doll verallgemeinerte 1980 Slaters Theorie und berechnete die Zahl der Nulldurchgänge eines Adsorbatteilchens auf der Desorptionstrajektorie, die mit 50 % Wahrscheinlichkeit zur Desorption führen, und simulierte durch Monte-Carlo-Rechnungen die Desorption [53-55]. Adams und Doll setzten sich außerdem mit dem Einfluß des Precursors auf die TST auseinander [56-58].

1980 leiteten Ibach, Erley und Wagner aus der Annahme gleicher chemischer Potentiale und einer Fermistatistik für die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Gittergasplatzes einen temperatur- und bedeckungsabhängigen Preexponential ab [59]:

$$r = \frac{\alpha\Theta}{1 - \alpha\Theta} \frac{kT}{h} \frac{2\pi mkT}{n_s h^2} s(\Theta, T) \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.B.53})$$

Opila und Gomer stellten 1981 ein Modell auf, um ihre Daten von Xe auf W(110) zu erklären. Da sie für die Bindungsenergie der 2. Lage geringere Werte gemessen hatten als für die folgenden Lagen, postulierten sie in ihrem Modell, daß ein adsorbiertes Teilchen in einem anharmonischen Potential leichter ein Phonon aufnimmt und desorbiert, als eines abgibt und relaxiert, da die Niveaudichte mit sinkender Energie abnimmt und daher höherenergetischere Phononen - die seltener sind - zur Relaxation benötigt werden [60] (handelt es sich dabei um den Maxwell'schen Dämon?).

Leuthäusser zeigte 1983 in einem Modell, das im wesentlichen nur die Argumente von 'detailed balance' verwendet, daß die Desorption stark vom Haftfaktor bestimmt wird [61,62]. Die Energieabhängigkeit des Haftfaktors führt zu Nichtgleichgewichtseffekten. Seine Rechnungen schließen Winkel und Energieabhängigkeit der desorbierenden Teilchen ein.

Redondo, Zeiri und Goddard III verwendeten 1984 ein Wärmebad (den Kristall), sowie 1-6 daran angekoppelte Atome, (an die sich das Adsorbat anlagert,) um Desorption zu beschreiben [63-66]. Mittels einer Langevin-Gleichung wurde die Bewegung dieses Clusters beschrieben. Desorption ergibt sich bei ausreichend hoher Beschleunigung der Adsorbatteilchen, verursacht durch die Bewegung des Clusters.

## II.C Einfluß von Ordnung und Multilagen auf die Desorption

Im vorigen Kapitel wurden Modelle vorgestellt, die Desorption aus einer einlagigen Schicht beschreiben. Größere Adsorbatmengen werden ebensowenig betrachtet, wie nichtgleichverteilte Ausgangszustände. Da die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß bei der Desorption von Edeltgaschichten beides eine wesentliche Rolle spielt, wird im folgenden auf Schichtwachstum und Ordnungseffekte eingegangen.

### II.C.1 Ordnung innerhalb der ersten Monolage

Die Ordnung der Atome in der 1. Monolage ist ein experimentell und theoretisch stark beachtetes Gebiet. Insbesondere mit Low Energy Electron Diffraction (LEED) und Molecular Beam Scattering (MBS) wird versucht, die geometrische Struktur des Adsorbats zu klären. Mit TPD und dem in dieser Arbeit verwendeten einfachen LEED-System sind vergleichbar detaillierte Aussagen zur Struktur nicht möglich. Sie beeinflusst den

Desorptionsvorgang jedoch entscheidend. Dieser Teil der Adsorbat-Ordnung soll daher im folgenden betrachtet werden.

Für die weiteren Überlegungen wird, wenn nicht anders erwähnt, als Anordnung der Adsorbatatome auf der Oberfläche ein festes Raster angenommen, also ein Gittergasmodell. Je nach Bedeckung kann die Maschengröße des Rasters jedoch variieren, worauf noch eingegangen wird. Das Auftreffen der Atome auf das Substrat erfolgt aufgrund der statistischen Verteilung der Atome im Strahl mit konstanter Wahrscheinlichkeit pro Adsorbatplatz.

Nimmt man in der naivsten Betrachtung den Haftfaktor als bedeckungsunabhängig an, würden die Atome an der Auftreffstelle mit konstanter Wahrscheinlichkeit adsorbieren, und – falls alle Plätze äquivalent wären – ergäbe sich eine statistische Verteilung auch auf der Oberfläche.

Dieses Modell führt sofort zu Widersprüchen:

- \* Die Verteilung hätte Konsequenzen für die Bindungsenergie. Falls zwischen den Adsorbatteilchen WW existiert, wird durch die unterschiedliche Zahl von NN die Äquivalenz der Plätze wieder aufgehoben, die Annahme wird also falsch. Dieser Effekt wird in den gängigen Modellen durch die Bedeckungsabhängigkeit einer globalen Bindungsenergie genähert.
- \* Der Haftfaktor kann mit zunehmender Bedeckung nicht konstant bleiben, da die Zahl der zur Verfügung stehenden Plätze mit steigender Bedeckung abnimmt. Der Modell-Haftfaktor wird daher bedeckungsabhängig gemacht.

Obige Annahmen sind in üblichen Adsorbatsystemen auch in weiteren Punkten unzutreffend:

- \* Neben dem Platzangebot kann auch der Energieübertrag des Gases an Adsorbat oder Substrat den Haftfaktor wesentlich beeinflussen. Der Haftfaktor von Neon auf Ru(001) variiert z.B. um 3 Zehnerpotenzen mit der Bedeckung, wie noch gezeigt wird: An Stellen, an denen bereits ein Atom adsorbiert ist, steigt der Haftfaktor, es werden dort mit höherer Wahrscheinlichkeit weitere Atome adsorbiert.
- \* Ab einer Temperatur oberhalb der Adsorptionstemperatur aber unterhalb der Desorptionstemperatur setzt bei vielen Systemen Diffusion ein. Aufgrund der bereits diskutierten Zunahme der Bindungsenergie an bestehenden Clustern im Falle von attraktiver WW wird die statistische Verteilung ebenfalls gestört.
- \* Durch Störstellen, insbesondere durch Stufen, wird eine eventuelle Gleichverteilung der Atome auf der Oberfläche durch Diffusion behindert. Die Größenverteilung der Terrassen hat dabei sicher wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der Atome.

Zunächst einiges zum **Diffusionsvorgang**, der die Voraussetzung für Ordnungsänderungen auf dem Substrat ist. Thomas [1] zeigt in Simulationen, daß das **Hopping** einzelner Atome auf der Oberfläche nach ausreichend vielen Sprüngen durch eine Diffusionsgleichung beschrieben werden kann:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{II.C.1})$$

$$D = D_0 \exp(-E_d/kT)$$

$$D_0 = \frac{1}{2} k_d l_0^2$$

$x(t)$  ist die Entfernung vom Startpunkt nach der Zeit  $t$ ,  $D$  die temperaturabhängige Diffusionskonstante,  $E_d$  die Aktivierungsenergie der Diffusion,  $l_0$  die Distanz pro Sprung,  $k_d$  die Versuchsfrequenz [2].

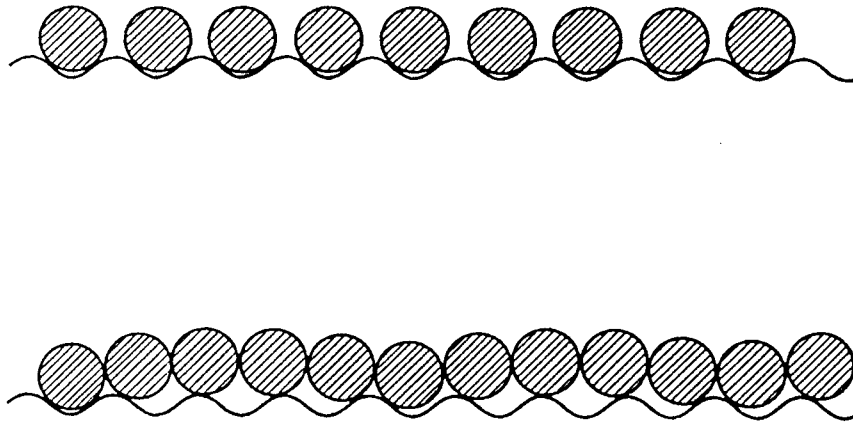
Die typische Höhe der Diffusionsbarriere  $E_d$  einzelner Atome auf Metallsubstraten liegt für chemisorbierte Gase bei 30 % der Desorptionsenergie (aufgrund der Dissoziationsenergie) [3]; für adsorbierte Metalle bei 10 % [2,3] und für Edelgasen ebenfalls bei 10 % [4]. Bei ausreichend hoher Bedeckung spielt die Beeinflussung der Adsorbatatome untereinander eine wesentliche Rolle. So wurde bei Metallatomen korreliertes Hopping von Dimeren und Trimeren beobachtet [2,5].

Gomer hat in [6] verschiedene theoretische Ansätze zur Bestimmung von  $D$  zusammengestellt. Monte-Carlo Simulationen zeigen anschaulich den Zusammenhang zwischen Hopping und Diffusion [7,8].

Was passiert an Oberflächendefekten, insbesondere Stufen? Die naivste Annahme wäre, daß ein frei bewegliches Substratatom an der 'tiefen Seite' einer Stufe aufgrund der durch die erhöhte Koordinationszahl größeren Bindungsenergie adsorbiert wird unabhängig davon, ob die Stufe von oben oder von unten erreicht wird. Dies ist nicht der Fall: W-Atome auf einer W(110)-Oberfläche werden an den Stufen reflektiert, wenn sie diese von oben erreichen [2] und für Pd-Atome stellen die Stufen einer W(650) Oberfläche ein unüberwindliches Hindernis dar. Dies wurde mit Field Ion Microscopy (FIM) untersucht [9]. Der Grund dafür ist, daß das Atom während der Bewegung über die Kante aufgrund der stark verringerten Zahl der NN einem geringeren Potential ausgesetzt wäre. Ist die Energie des Adsorbats ausreichend hoch, um diesen Unterschied auszugleichen, so kann die Stufe übersprungen werden, stellt aber dann den Keim für einen Ordnungsprozeß dar [10]. Stufen wirken also sowohl als Diffusionsbarrieren, als auch als Keimzentren.

Nahe Vollbedeckung der Oberfläche oder in Inseln erlangen die Begriffe kommensurabel und inkommensurabel Bedeutung, wenn – was im allgemeinen der Fall ist – die Gitterparameter von Substrat und Adsorbat in der in Frage kommenden Anordnung nicht übereinstimmen. Falls die Adsorbat-WW ausreichend gering ist, wird nur die Periodizität des Substratpotentials die Gitterparameter der Adsorbatschicht bestimmen, sie werden also im Verhältnis ganzer Zahlen zueinander stehen. Bei ausreichend großer WW





**Abbildung II.C.1:** Schnitt durch eine Adsorbatschicht entlang der Reihen der Adsorbatatome: Im Fall der kommensurablen Schicht (oben) ist das Adsorbat mit der Unterlage eingerastet, im Fall der inkommensurablen Schicht nicht.

zwischen den Adsorbatatomen können, je nach Unterschied im Gitterparameter (**lattice misfit**), 2 Fälle auftreten [11,12,13] (Abb.1):

- \* Die Zahl der Adsorbatatome liegt innerhalb der Grenze, die die Anordnung der Atome im Abstand des Substratgitters erlaubt. Die Schicht heißt eingerastet oder **kommensurabel**.
- \* Die Atome müssen aus Platzgründen dichter angeordnet werden als es das Substratgitter erlaubt. Sie ordnen sich mit dem Abstand, den sie in einem Kristall aus dem Adsorbat annehmen würden. Dieser Zustand heißt **inkommensurabel**. Dabei muß man noch 2 Fälle unterscheiden: Die Adsorbatteilchen können tatsächlich völlig unkorreliert mit der Unterlage sein oder nach einer sehr großen Zahl von Gitterplätzen doch in das Substratgitter einrasten. Im letzteren Fall soll der Zustand **kommensurabel höherer Ordnung** heißen.

Wie in Simulationen sichtbar wird [14,15,16], spielt die Energie, die in der Phasengrenze zwischen kommensurabel (C) und inkommensurabel (IC) steckt, verglichen mit der Energiedifferenz der Phasen, die wesentliche Rolle. Es entsteht bei Bedeckungen, die zwischen den reinen Phasen liegen, ein wabenförmiges Muster, das durch den Rand zwischen den beiden Phasen (**domain-wall**) gebildet wird.

Im Experiment ist die Unterscheidung einer kommensurablen Schicht höherer Ordnung von einer inkommensurablen Schicht schwierig. Die Genauigkeit, mit der die Gitterparameter ermittelt werden können, stößt bald an ihre Grenze. Comsa et al. haben

1985 ein Kriterium vorgeschlagen, das eindeutig ist: mit MBS messen sie die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat- und Adsorbatschicht und vergleichen deren Temperaturverlauf. Im kommensurablen Fall sind sie identisch, andernfalls unterscheiden sie sich signifikant [17,18].

Im vorigen Kapitel wurden 2 Phasen zur Erklärung von Desorption 0.Ordnung herangezogen, die **kondensierte Phase** und die **2-dimensionale Gasphase**. Bei der kondensierten Phase handelt es sich um eine kommensurable Phase, da die Bedeckung unterhalb der Grenze für eine inkommensurable Phase liegt. Je nach Temperatur und Bedeckung kann eine der Phasen rein vorliegen oder es herrscht Phasengleichgewicht (**Koexistenzbereich**) [19]. In der kondensierten Phase können noch weitere Übergänge auftreten, z.B. **Rotationen** der Schicht bezüglich der Unterlage [20,21].

Der Vollständigkeit halber sei noch der Vorgang des **Schmelzens** der kondensierten Phase erwähnt [22]. Er spielt jedoch für den Desorptionsprozeß im allgemeinen keine Rolle, da vor Erreichen der Temperaturen, bei denen Schmelzen auftritt, bei TPD-üblichen Heizraten bereits alle Adsorbataatome desorbiert sind. In diesem Zusammenhang ist noch der Begriff **Prewetting** von Interesse, er beschreibt bei mehrlagigen Systemen das vorzeitige Schmelzen der Oberfläche vor dem Volumenschmelzen. Wieder sind Monte-Carlo Simulationen ein wesentliches Hilfsmittel [23,24,25].

Neben den Phasen im Gleichgewicht sind auch noch Nichtgleichgewichtsanordnungen im Anschluß an die Adsorption bei mangelnder Diffusion denkbar. Deren Untersuchung ist sehr aktuell. Ansätze von analytischer Seite sind in [26-29] zu finden. Andere Theoretiker versuchen, sich ein Bild der Vorgänge zu machen mittels 'Monte-Carlo' Simulation in einem Gittergasmodell [30] oder 'Molecular dynamics' Rechnungen [31].

## II.C.2 Schichtwachstum

Je nach Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat können 3 prinzipielle Wachstumsmoden unterschieden werden (Abb.2):

- \* **Lagenwachstum (Frank-v.d.Merwe, epitaxiales Wachstum, Schichtwachstum, Typ 1 Wachstum)** tritt auf, falls innerhalb der ersten Lage die WW zwischen den Adsorbataatomen kleiner ist als zwischen Substrat- und Adsorbataatomen. In den weiteren Lagen ist ein - als Folge des mit wachsendem Abstand sinkenden Einflusses des Substrats - abnehmendes chemisches Potential notwendig. Jede Schicht wird erst vollständig geschlossen bevor die nächste beginnt (**complete wetting**).
- \* **Inselwachstum (Vollmer-Weber, Typ 3 Wachstum)** ist die Folge von sehr geringer WW zwischen Substrat und Adsorbat verglichen mit der WW zwischen den Adsorbataatomen. Der 3-dimensionale Wachstumsprozess beginnt, bevor die 1. Schicht geschlossen ist.

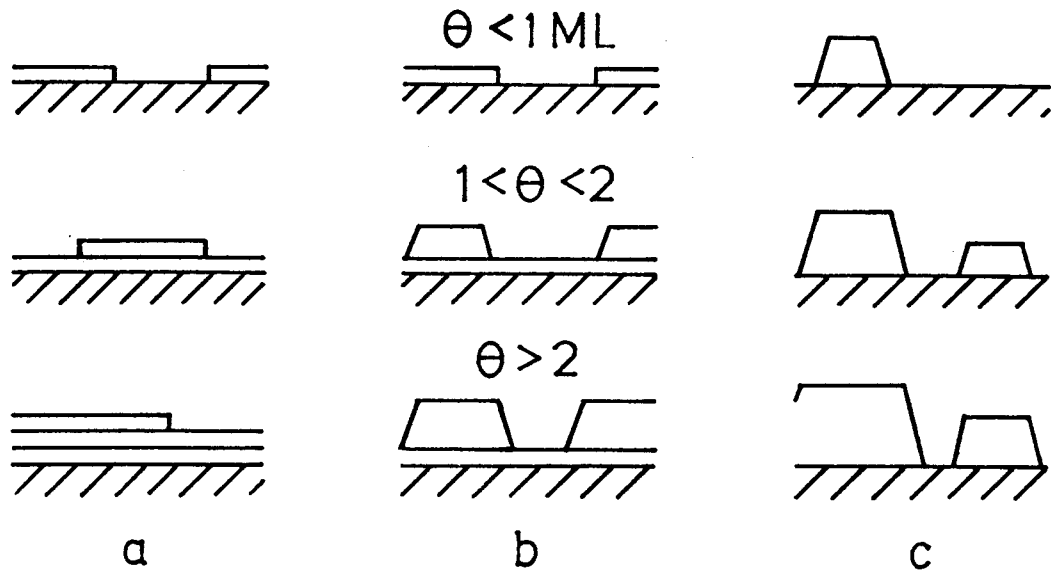


Abbildung II.C.2: Mögliche Wachstumsmoden dicker Schichten: a) Lagenwachstum (Frank-van der Merwe); b) Stranski-Krastanov-Wachstum; c) Inselwachstum (Vollmer-Weber).

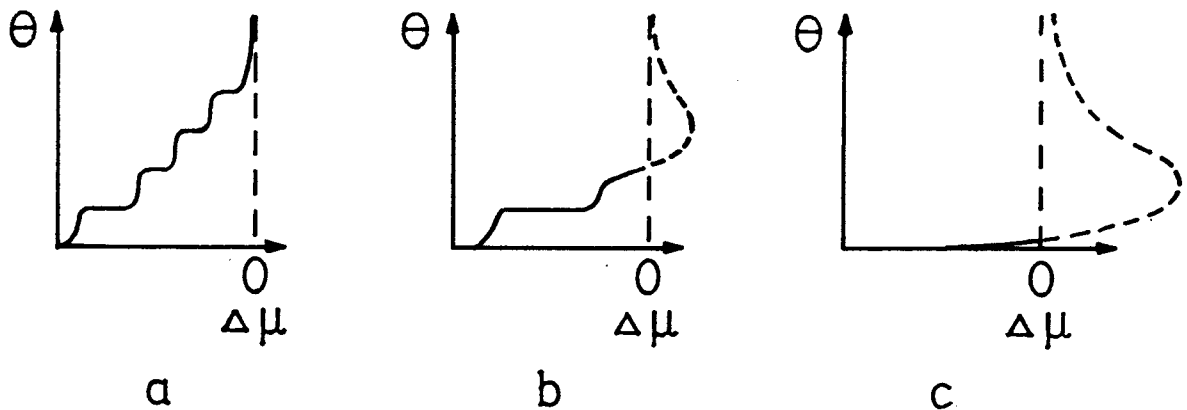


Abbildung II.C.3: Verlauf der Differenz des chemischen Potentials vom Bulk-Wert für die drei in Abb. 2 gezeigten Wachstumsmoden: a) Lagenwachstum, b) Stranski-Krastanov-Wachstum, c) Inselwachstum.

- \* **Stranski-Krastanov Wachstum (Typ 2 Wachstum)** ist eine Mischform, bei der die 1. Schicht geschlossen wird, die weiteren Lagen sich jedoch wie beim Inselwachstum in Form von 'Tropfen' auf der 1. Lage bilden.

In Abb.3 ist die Differenz des chemischen Potentials zum Grenzwert beliebig dicker Lagen  $\Delta\mu$  für die verschiedenen Moden gezeichnet. Von Venables und Spiller stammt ein guter Überblick [32]. Auf die verschiedenen theoretischen Ansätze zu den Wachstumsmoden soll kurz eingegangen werden:

Der Begriff der **Übersättigung**  $\xi$  ist bei der Adsorption der Schicht von Bedeutung. Es gilt

$$\xi = \frac{p}{p_e} \quad (\text{II.C.2})$$

$p$  ist der Dosierdruck,  $p_e$  ist der Dampfdruck des Adsorbats.

Im Gleichgewicht mit der 3-dimensionalen Gasphase kann man aus dem Winkel  $\varphi$ , der sich zwischen der Oberfläche und einem benetzenden Tropfen bildet, auf die Grenzflächenspannungen zwischen Adsorbat und Oberfläche  $\gamma_G$  bzw. die Oberflächenspannungen des Adsorbats  $\gamma_A$  und des Substrats  $\gamma_S$  schließen [33]:

$$\gamma_S = \gamma_G + \gamma_A \cos \varphi \quad (\text{II.C.3})$$

$$\begin{array}{lll} \varphi > 0 & \text{Inselwachstum} & \gamma_S < \gamma_A + \gamma_G \\ \varphi = 0 & \text{Lagenwachstum} & \gamma_S \geq \gamma_A + \gamma_G \end{array}$$

Nach Markov und Kaischew [34] kann man diese Bedingung aus der Übersättigung herleiten:

$$\begin{array}{ll} \gamma_S < \gamma_A + \gamma_G - \Delta\mu * \text{const.} & \text{Inselwachstum} \\ \gamma_S \geq \gamma_A + \gamma_G - \Delta\mu * \text{const.} & \text{Lagenwachstum} \end{array} \quad (\text{II.C.4})$$

mit der Differenz der freien Energie zwischen Gasphase und kondensierter Phase  $\Delta\mu = kT \ln \xi$ .

Unter typischen Adsorptionsbedingungen im UHV gilt  $\xi \gg 10^5$  im Gegensatz zu Wachstum nahe dem Gleichgewicht mit  $\xi \sim 1$ . Man erwartet daher unter UHV-Bedingungen bei großer Übersättigung eher Lagenwachstum [35].

Die von Vollmer und Weber stammende Kapillaritätstheorie berechnet in einem detaillierteren Bild die Keimbildungsrate aus den verschiedenen Enthalpieanteilen [36]. Die Konzentration  $n_i$  kritischer Keime der Größe  $i$  mit der Bildungsenthalpie  $G_i$  ergibt sich im Gleichgewicht zu:

$$n_i = n_0 \exp \frac{\Delta G_i}{kT} \quad (\text{II.C.5})$$

Bei UHV-üblichen Übersättigungen ergibt sich allerdings, daß die Zahl der Atome pro Keim so klein ist, daß diese Theorie nicht mehr vertretbar erscheint. Die kinetische Wachstumstheorie [37] hingegen bleibt auch bei kleiner Atomzahl in einem Keim gültig.

Bereits 1976 wurde mit Monte-Carlo Methoden das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und mehrlagigem Argon, das in einem Lennard-Jones 12-6 Potential auf einer glatten Oberfläche gebunden ist, untersucht und mit verschiedenen Theorien, z.B. der BET-Theorie, verglichen [37,38]. Die Übereinstimmung ist schlecht.

Neuere Simulationen von 'wetting and layering' ergeben bereits bei sehr einfachen Ising-Modellen sehr komplizierte Phasendiagramme [40,41,25] und machen den Zusammenhang zwischen dem 2-dimensionalen Ordnen und dem 3-dimensionalen Wachstum deutlich [42,43].

### II.C.3 BET-Modell

Neben den phänomenologischen Modellen des Schichtwachstums gibt es eine Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) aus dem Jahr 1938, die die Gleichungen von Langmuir auf sehr einfache Weise ins 3-Dimensionale erweitert [44,45].

Zunächst noch einmal die Gleichungen der Langmuir-Theorie für den Gleichgewichtsdampfdruck der Monolagen:

$$p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \Gamma \quad (\text{II.C.6})$$

$$\text{Langmuir : } \Gamma = k_p s^{-1} \quad (2\pi mkT)^{1/2} \exp(-E_0/kT)$$

$$\text{Fowler : } \Gamma = kT/\hbar^3 Z_{gas}/Z_{ads} \quad (2\pi mkT)^{3/2} \exp(-E_0/kT)$$

Der Faktor  $\Theta/(1 - \Theta)$ , der die Bedeckungsabhängigkeit wiedergibt, ist in diesem Fall Folge des Gleichgewichtsdrucks  $p$ , der hier statt der Rate  $r$  steht. Die Zustandssummen  $Z$  beschreiben hier nicht den Übergangszustand, sondern den Endzustand. Man beachte außerdem, daß der Haftfaktor  $s$  im Nenner steht!

Das BET-Modell geht von folgenden Annahmen aus:

- \* Es herrscht Gleichgewicht mit der 3-dimensionalen Gasphase.
- \* Die Oberfläche ist von mehreren unvollständigen Lagen des Adsorbats bedeckt. Die Lagen überdecken sich so, daß keine Lücken unterhalb einer Lage entstehen.
- \* Es gibt keinen Teilchenaustausch zwischen den Lagen.
- \* Desorption erfolgt von allen freien Flächen, die parallel zum Substrat liegen.
- \* Die Aktivierungsenergie ist ab der 2. Lage konstant.

Als Folge dieser Annahmen können unrealistische Türme entstehen, bei denen Desorption nur von der Spitze erfolgt und die sich nach oben nicht verzüngen. Es ergibt sich folgender Zusammenhang für den Druck  $p$ :

$$\frac{p^*}{1 - p^*} = \frac{\Theta}{\Gamma} [1 + p^*(\Gamma - 1)] \quad (\text{II.C.7})$$

$$\Gamma = \exp(-\Delta E/kT)$$

$$p^* = p/p_0$$

mit dem Multilagendampfdruck  $p_0$  und der Differenz der Gibbschen freien Energie zwischen der 1. Lage und den weiteren Lagen  $\Delta E$ .

Von Taylor, Longley und Bryant wurde der BET-Ansatz 1965 verbessert [46]:

- \* Atome sind nur zulässig, wenn sie in der Mulde zwischen 3 Atomen der Unterlage liegen.
- \* Die Bindungsenergie wird je nach Zahl der NN aus Lennard-Jones Potentialen berechnet und aufsummiert.

Numerisch ergibt sich eine Isotherme, die der abnehmenden Bindungsenergie mit zunehmender Lagenzahl entspricht.

Laxhuber und Möwald beschrieben 1987 ein ähnliches Modell im Zusammenhang mit der Desorption von Langmuir-Blodgett-Filmen [47], sie setzen allerdings alle Energien gleich.

#### II.C.4 Weitere Modelle

Sundaresan und Kaza wiesen 1985 auf den Einfluß des Ausgangszustandes bei Oberflächenreaktionen hin [48]. Sie zeigten mit einem einfachen Gittergasmodell, daß, falls auch nur einer der Partner einer Reaktion in seiner Beweglichkeit eingeschränkt ist, die genauen Dosierbedingungen eine wesentliche Rolle spielen.

Evans et al. gingen auf den Zusammenhang zwischen dem Ausgangszustand des Adsorbats, der Inäquivalenz der Adsorbatplätze durch die WW zwischen den benachbarten Adsorbatatomen und der sich daraus ergebenden Reihenfolge, in der die verschiedenen Cluster (z.B. Dimere oder Einzelatome) desorbieren, ein [49,50,51]. Desorptionsspektren mit mehreren Peaks sind die Folge.

Im Fall einer gänzlich immobilen Schicht zeigten Evans und Pak, daß Desorption nur von den Kanten und Rändern von Löchern in der kondensierten Phase ausgeht [52]. Die Desorptionsraten  $r_i$  von Atomen mit  $i$  Nachbarn setzten sie dabei:

$$r_i = k_0 \exp \frac{-(E_0 + iw)}{kT} \quad (\text{II.C.8})$$

mit der Bindungsenergie eines isolierten Atoms  $E_0$  und der Wechselwirkungsenergie  $w$ .

Die gesamte Rate  $R = \sum r_i$  zeigt dabei je nach Größe von  $w$  verschiedene Bindungsenergieabhängigkeiten bzw. Ordnungen, insbesondere negative.

Abschließend eine Zusammenstellung von Übersichtsartikeln: Menzel, King, Clark und Yates setzen sich allgemein mit dem Thema 'Thermische Desorption' auseinander [53-59], Suhl und Rezayi untersuchen den Anwendungsbereich der TST [60], Comsa und David gehen auf die Winkel und Energieverteilung desorbierender Atome ein [61], Lagally et al. beschäftigt sich speziell mit der Chemisorption [62] und Hobson, Dash und Bruch betrachten Aspekte der Physisorption [63-65].

## II.D Meßverfahren und Auswertemethoden

### II.D.1 Messung der Desorptionsrate

Die im vorigen Kapitel diskutierten Modelle der thermischen Desorption stellen einen Zusammenhang zwischen der aktuellen Bedeckung  $\Theta$ , der Adsorbat-Temperatur  $T$  und der Desorptionsrate  $r$  her. Hier sollen Meßmethoden diskutiert werden, die es erlauben, diese Modelle mit dem Experiment zu vergleichen.

Zunächst zur Messung der Adsorbattemperatur. Sie wird im folgenden als identisch mit der Substrattemperatur angenommen; die dadurch entstehenden Fehler sind selbst bei 10000 ML noch wesentlich geringer als die Temperaturunterschiede parallel zur Substratoberfläche durch Wärmeströme im Probenmaterial. Letztere liegen im Bereich 25 mK bis 10 K - je nach Substrattemperatur und damit verbundener Heizleistung und Wärmeleitfähigkeit. Für den Gradienten in einer 10000 ML dicken Adsorbatschicht - übliche Schichtdicken sind bis zu 10 ML - ergibt sich bei einer thermischen Leitfähigkeit von 0.01 W/cmK für Neon bei 10 K [1] und einer thermischen Strahlung von 0.050 W/cm<sup>2</sup> eine Temperaturdifferenz von 1 mK. Der Temperatursprung Substrat - Adsorbat ist dabei vernachlässigt. Auf die Schwierigkeiten der Substrattemperaturmessung wird im experimentellen Teil noch näher eingegangen.

Die Desorptionsrate  $r$  und die Bedeckung  $\Theta$  sind durch eine Kontinuitätsgleichung miteinander verbunden:

$$\Theta = \int_0^{\infty} r dt \quad (\text{II.D.1})$$

Falls man die Integrationskonstante bestimmen kann, z.B. indem man bei ausreichend hoher Temperatur der Probe davon ausgeht, daß kein Adsorbat mehr vorhanden ist, also  $\Theta = r = 0$  gilt, genügt es eine der beiden Größen zu messen.

Das ursprünglich von Taylor und Langmuir [2] angewandte Verfahren mißt die Rate. Der Druck im Vakuumgefäß, der mittels eines ionisierenden heißen Fadens ermittelt wird, ist ein Maß für die Zahl der desorbierenden Teilchen. Ein anderes Verfahren zur Ratenmessung ist die Aufzeichnung des Feldemissionsstroms einer vor der Probe plazierten Spitze, wie es von Kohrt und Gomer vorgeschlagen wird [3]. Die inzwischen gebräuchlichste Methode ist die Messung des Partialdrucks mittels eines Massenspektrometers [4]. Einzelheiten zum Meßaufbau, der auch in dieser Arbeit Verwendung findet, sind im experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

Die alternative Methode, die Messung der Bedeckung, ist weniger gebräuchlich, die angewandten Methoden sind jedoch zahlreicher. Notwendige Voraussetzung ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Bedeckung und der Meßgröße. Die Intensitätseichung kann dann z.B. mittels der aus Druckmessungen gewonnenen integrierten Raten erfolgen. Zur Anwendung kamen die Messung der ESD-Rate durch Petermann [5] bzw. Jelend und Menzel [6], Austrittsarbeitsmessungen durch Tracy und Palmberg [7], die Bestimmung der Fläche unter XPS-Peaks von Golze et al. [8], der Fläche unter UPS-Peaks

von Rubloff [9], AES-Messungen von Bienfait [10], und EELS-Messungen von Froitzheim et al. [11].

Trotz der unzweifelhaften Vorteile, die diese 2. Gruppe von Meßmethoden in den Fällen bietet, in denen der aktuelle Adsorptionszustand bei gegebener Temperatur untersucht werden soll, oder in denen 2 Adsorptionszustände auf der Probe getrennt werden sollen, treten Schwierigkeiten auf. Der Zusammenhang zwischen Bedeckung und Meßsignal ist nur unter speziellen Bedingungen eindeutig. Es ist unklar, wie sich die Bildung von Adsorbat-Inseln anstelle einer statistischen Verteilung auf das Signal auswirkt, welchen Einfluß eventuelle 3-dimensionale Anordnungen des Adsorbats haben, und mit Sicherheit versagen alle diese Methoden im Falle von mehrlagiger Adsorption aufgrund von Abschattungseffekten.

Neben diesen spezifischen Problemen gibt es ein grundsätzliches Problem, das bei allen Meßmethoden gleich ist: Sie liefern nur bedeckungs- bzw. ratenproportionale Signale.

Die einfachste Möglichkeit zur Absolut-Eichung bietet sich, indem das Ratensignal in Monolagen pro Sekunde geeicht wird. Die Monolage soll hier definiert sein als "Sättigungsbedeckung einer Adsorbatschicht = 1 ML". Teilt man die ungeeichte Rate durch das Integral einer solchen gesättigten Schicht, so erhält man als Einheit ML/s. Wenn die Absolutbedeckung einer Monolage (z.B. durch Strukturbestimmung aus LEED-Messungen) bekannt ist, ist eine Umeichung in Teilchen/cm<sup>2</sup>s möglich. Dieses Verfahren ist immer anwendbar, wenn die Möglichkeit zur Messung einer vollen Monolage besteht und kann bei Bedeckungen > 1 ML sogar bei jedem Spektrum individuell durchgeführt werden.

Ein anderes, wesentlich aufwendigeres, Eichverfahren, wird von Winkler vorgeschlagen [12]. Er bestimmt direkt die aktuelle Empfindlichkeit seines Detektors durch ein künstliches Desorptionsspektrum. Dieses wird durch Ausströmen eines Gases aus einem definierten Volumen bei bekanntem Druck erzeugt. Letztlich ist dies jedoch nur eine Verlagerung des Problems, da die ursprüngliche Eichung ebenfalls durch eine Strukturbestimmung erfolgen muß.

Als 3. Möglichkeit bietet sich die Orientierung an bekannten Referenzintensitäten an. Bei der Druckmessung ist dieses Verfahren aufgrund der vielen Faktoren, die die Signalamplitude beeinflussen, sehr ungenau, wenn – was beim Substratwechsel üblich ist – die Vakuumkammer belüftet werden muß. Bei elektronenspektroskopischen Methoden ist der Vergleich einfacher, aber noch immer unsicherer als das zuerst beschriebene Eichverfahren. Eine Übernahme der Eichung zwischen verschiedenen Adsorbaten ist in keinem Fall möglich, da die relativen Nachweisempfindlichkeiten bei allen Meßmethoden zu schlecht bekannt sind. Auch diese Methoden setzen letztlich wieder eine Eichung durch Strukturbestimmung voraus.



## II.D.2 Messung des Haftfaktors

Der Haftfaktor läßt sich am einfachsten als Quotient aus Dosis und Bedeckung ermitteln. Zu diesem Zweck wird die Probe einem definierten Gasangebot ausgesetzt und die sich daraus ergebende Bedeckung mittels einer der im vorigen Kapitel diskutierten Meßmethoden ermittelt. Das Gasangebot kann dabei durch Fluten der Meßkammer erfolgen, oder durch unterschiedlich konstruierte Gasduschen. Im Kapitel Adsorptionskinetik wird auf Einzelheiten des Dosiervorgangs noch eingegangen. Voraussetzung ist in jedem Fall die Kenntnis des Eichfaktors sowohl der Bedeckung als auch der Dosismessung.

Eine Meßmethode, die diese Eichprobleme vermeidet, wurde 1974 von King und Wells vorgeschlagen [13]. Ein Atomstrahl, dessen Durchmesser kleiner als der Probendurchmesser ist, wird durch eine Glasblende schaltbar gemacht. Trifft er auf die Probe, so wirkt deren Haftfaktor; trifft er auf die Glasblende, so ist der Haftfaktor (der Blende) Null. Wird in beiden Fällen der Druck in der Meßkammer gemessen, so kann man aus den beiden Meßwerten den Haftfaktor ermitteln, wenn die Saugleistung der Kammer konstant ist:

$$s = (p_G - p_S)/p_G \quad (\text{II.D.2})$$

$p_G$  ist der Druck bei vorgeschalteter Glasblende,  $p_S$  der Druck ohne Blende.

Da  $p_S$  zeitaufgelöst beobachtbar ist, kann  $s$  bedeckungsabhängig gemessen werden, die Bedeckung ergibt sich aus dem Integral über Gasangebot \* Haftfaktor.

In dieser Arbeit wird im Kapitel Adsorptionseigenschaften ein Verfahren angewandt, das die Glasblende durch Temperaturvariation der Probe und den Molekularstrahl durch eine Dosierkapillare ersetzt. Im übrigen lehnt es sich an das Verfahren von King und Wells an. Trotz des sehr geringen experimentellen Aufwandes ist das Verfahren sehr genau.

Eine weitere Meßmethode steht ebenfalls mittels eines Molekularstrahls zur Verfügung: Liegt die Probentemperatur oberhalb der Desorptionstemperatur (betrachtet auf dem üblichen Zeitmaßstab von 1 s), so werden stoßende Atome zwar im Potential gebunden, desorbieren aber 'sofort' wieder. Ihre Winkelverteilung weicht jedoch stark von der elastisch oder inelastisch gestreuter Teilchen ab, da sie alle Information über ihre Herkunft verloren haben. Die dafür notwendige Zeit liegt im Bereich von 1 ps ( $k_0 = 10^{13}$  Hz, 10 Versuche). Die Messung dieses diffusen Anteils kann zur Haftfaktorbestimmung herangezogen werden. Saltsburg und Smith [14] führten 1966 solche Messungen durch, Madix und Korus interpretierten sie 1968 im Rahmen des hard cube Modells [15]. Eine Verbesserung des Verfahrens ist durch die Messung der Flugzeit der gestreuten Teilchen (TOF) möglich [16].

Die Messung der Winkelverteilung macht der Haftfaktormessung einen Temperaturbereich zugänglich, der mit den beiden anderen Methoden nicht erfaßbar ist, da sie auf ausreichend langes Haften angewiesen sind. Umgekehrt kann bei zu niedrigen Proben-temperaturen die Winkelverteilung auf der unbedeckten Probe nicht mehr gemessen werden, da nach kurzer Zeit Sättigung eintritt. Neben den sich ausschließenden Bereichen in

der Oberflächentemperatur sind die Messungen aus einem weiteren Grund inkompatibel: Gebundene Teilchen, die durch neuauftreffende desorbiert werden, erscheinen in der Winkelverteilung als haftend, mittels der Desorptionsmethode werden sie als nicht haftend gewertet. Auf diesen Effekt wird im Kapitel Adsorptionskinetik noch näher eingegangen werden.

### II.D.3 Bestimmung der kinetischen Parameter

'Sind Desorptionsrate  $r$  und Haftfaktor  $s$  als Funktion von Bedeckung und Temperatur bekannt, so stehen im Prinzip alle Informationen zur Bestimmung von  $k(\Theta, T)$  und  $E(\Theta, T)$  zur Verfügung.'

Diese Aussage setzt voraus, daß keine weiteren Parameter außer  $\Theta$  und  $T$  zur Beschreibung des Probenausgangszustandes notwendig sind, mit anderen Worten: es herrsche zumindest zum Startzeitpunkt thermodynamisches Gleichgewicht innerhalb der Adsorbatschicht. Im Laufe der Messungen zu dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß es zumindest Ausnahmen von dieser Annahme gibt. Trotzdem sollen die bisher üblichen Auswertemethoden, die dieses Gleichgewicht meist voraussetzen, besprochen werden.

Zunächst der experimentelle Ablauf. Als 'einfachstes Experiment' bietet sich an, die Desorptionsrate mit bekannter Start-Bedeckung und bei bekannter fester Temperatur, also isotherm, zu messen. In einem Durchgang ließen sich auf diese Weise alle Raten bei allen Bedeckungen messen, der Einfluß der Temperatur könnte durch deren systematische Variation untersucht werden. Falls die Temperatur durch Regelung konstant gehalten und nicht nur gesteuert wird, bezeichnet man diese Meßmethode als **IsoThermal Programmed Desorption (ITPD)**.

Leider wird durch ITPD eine Vielzahl experimenteller Probleme aufgeworfen. Um eine definierte Startbedeckung sicherzustellen, gibt es zwei Lösungsmöglichkeiten:

- \* Der Druck in der Kammer, der zur Erzeugung der Adsorbatschicht notwendig ist, kann bei fester Temperatur mit einer Sprungfunktion auf Null abgesenkt werden. Das erfordert jedoch eine unendlich hohe Pumpleistung. In der Praxis liegen typische Zeitkonstanten im Bereich von 50 ms bis 1 s. Im experimentellen Teil wird dies noch diskutiert werden. Um nach dem typischem Dosierdruck von  $10^{-6}$  hPa wieder Meßbedingungen bei  $10^{-10}$  hPa zu erhalten, sind also ca. 0.5 s bis 10 s notwendig, wobei unrealistischer Weise vorausgesetzt wurde, daß über die 4 Zehnerpotenzen eine Zeitkonstante wirksam ist, und nicht eine Überlagerung von vielen.
- \* Bei bedeckter Probe und möglichst kleinem Druck wird die Temperatur auf Meßtemperatur erhöht. Von physikalischem Interesse ist dabei die Zeit, in der die Proben temperatur zwischen 90 % und 100 % der gewünschten Endtemperatur beträgt, da in diesem Bereich unerwünschte Desorption stattfindet. (10 % Änderung in der Temperatur bedeuten nahe der Desorptionstemperatur ca. Faktor 20 in der Rate).

Mit der hier verwendeten Temperaturregelung ist ein solcher Sprung innerhalb von ca. 0.5 s für diesen Temperaturbereich möglich. Der dafür zu treibende regeltechnische Aufwand ist jedoch so erheblich, daß diese Methode als Standard nicht in Betracht kommt.

Beide experimentelle Vorgehensweisen bieten den großen Vorteil der Separierbarkeit von Temperatur und Bedeckungsabhängigkeit. Trotzdem erscheinen sie ungeeignet, falls man sich für Temperaturen interessiert, die mit Gesamtdesorptionszeiten im Bereich unterhalb von 100 s verknüpft sind. Die typischen Halbwertsbreiten solcher Spektren liegen bei 10 s, wie diskutiert dauert es jedoch in üblichen Experimenten 5 - 10 Sekunden bis Temperatur bzw. Druck ihre Endwerte erreicht haben. Zeiten oberhalb von 1000 s sind ebenfalls problematisch. In den meisten Experimenten treten bei den daraus resultierenden geringen Desorptionsraten bereits früher Probleme mit dem Signal-Untergrund-Verhältnis und mit Verunreinigungen durch das Restgas auf. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der zugängliche Meßbereich von ITPD auf 3 Zehnerpotenzen gesteigert werden, er liegt zwischen 4 und 4000 s.

Es sei betont, daß die beiden Methoden der isothermen Desorption aus der Sicht der Startbedingungen nicht gleichwertig sind. Die sprungartige Temperaturerhöhung verursacht u.U. einen Nichtgleichgewichtszustand im Adsorbat, der bei sprungartiger Druckabsenkung nicht auftritt. Durch die Druckabsenkung wird zwar der Rück-Kanal der Desorption unterdrückt, nach der weiteren Auslegung des detaillierten Gleichgewichts sollte dies jedoch keine Rolle spielen, während durch die Temperaturerhöhung der Zustand auf der Probe u.U. zunächst dem der Ausgangstemperatur entspricht.

Aufgrund der geschilderten experimentellen Schwierigkeiten bei ITPD hat sich die ursprüngliche Methode von Taylor und Langmuir von 1933 [2] durchgesetzt: Die Proben-temperatur wird zeitlinear erhöht. Dies bietet den zusätzlichen experimentellen Vorteil, daß die bei Temperaturen unter 150 K sehr kritische Temperaturmessung über einen kleineren Zeitraum stabil sein muß. Dieses zeitlineare Aufheizen wird als **Temperature Programmed Desorption (TPD)** bezeichnet.

Als Folge des linearen Aufheizens variieren Temperatur und Bedeckung gleichzeitig und es hängt von der Aufheizgeschwindigkeit  $\beta$  ab, welche Bedeckung bei welcher Temperatur vorliegt. Dieser Effekt hat noch nichts mit Nichtgleichgewichtseffekten in der Adsorbatschicht zu tun, sondern wird hervorgerufen durch die Funktionaldeterminate  $\partial T/\partial t$ , die beim Integrieren über die Zeit des als Temperaturfunktion dargestellten Spektrums notwendig ist. Für ein TPD-Spektrum ist also immer die Angabe einer Heizgeschwindigkeit  $\beta$  notwendig.

Andere Temperaturverläufe, der reziproke [17] und der exponentielle [18], wurden ebenfalls vorgeschlagen. Der reziproke bietet deutliche Vorteile bei der Auswertung, da  $1/T$  die 'natürliche Variable' darstellt. Meßtechnisch wäre eine automatische Anpassung der Temperaturschrittweite bei zeitlich äquidistanten Messungen ein wesentlicher Vorteil, sowie eine angepaßte Heizrate, die den Einschwingvorgang bei tiefen Temperaturen

vereinfacht. Der experimentelle Zusatzaufwand zur Erzeugung des reziproken Temperaturverlaufs ist bei einer Regelung an sich gering, trotzdem hat er bisher eine Realisierung verhindert.

Wenden wir uns jetzt der Extraktion der kinetischen Parameter zu. Ausgangspunkt ist im einfachsten Fall wieder die Polanyi-Wigner-Gleichung:

$$r = -dn/dt = n^m k_0 \exp(-E_0/kT) \quad (\text{II.D.3})$$

Taylor und Langmuir 1933 haben diese Gleichung mit  $m = 1$  bereits verwendet, um ihre Desorptionsdaten von Cs auf W-Filaments zu erklären. Auch Ehrlichs Interpretation der  $N_2$ -Daten auf polykristallinem W von 1956 und 1961 [19,20] liegt sie zugrunde. Der erste Ansatz, die Auswertung zu systematisieren, wurde jedoch erst 1963 von Redhead unternommen [17].

Für Reaktionsordnungen  $m > 0$  zeigt er durch Differenzieren der Polanyi-Wigner-Gleichung, wie man, bei gegebener Heizrate  $\beta$  und konstantem  $k_0$ , aus der Peaktemperatur die Aktivierungsenergie bestimmen kann:

$$\frac{E_0}{kT^2} = \frac{1}{\beta} m n^{m-1} k_0 \exp \frac{-E_0}{kT} \quad m > 0 \quad (\text{II.D.4})$$

$T$  und  $n$  sind die entsprechenden Werte im Maximum des Desorptionspeaks.

Aus dieser Gleichung kann bei bekanntem  $k_0$  die Energie  $E_0$  ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird meist  $k_0 = kT/h$  angenommen. Eine unabhängige Möglichkeit,  $k_0$  zu bestimmen, besteht in der Analyse der Kurvenform des Desorptionspeaks. Redhead schlägt zu diesem Zweck vor, das Bedeckungsverhältnis ober- und unterhalb der Desorptionstemperatur zu bestimmen. Er gibt Formeln an, mit deren Hilfe – unter der schwierigen zu überprüfenden Annahme, daß nur ein Adsorptionszustand ohne Wechselwirkung zur Desorption beiträgt – aus der Peak-Breite auf  $k_0$  geschlossen werden kann. Dieses Verfahren soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Ein weiterer zu bestimmender Parameter ist die Ordnung  $m$  der Reaktion. Nach Redhead, und wie man auch leicht an den obigen Formeln erkennt, kann man aus dem Verhalten der Peaks bei Bedeckungsvariation grob auf die Ordnung schließen:

- $m=0 \Rightarrow$  gemeinsame Anstiegsflanke bei allen Bedeckungen Peaktemperatur steigt mit steigender Bedeckung 'unendlich' steiler Abfall der Hochtemperaturflanke
- $m=1 \Rightarrow$  Anstiegsflanke verschiebt sich zu tieferen Temperaturen mit steigender Bedeckung Peaktemperatur unabhängig von Bedeckung
- $m=2 \Rightarrow$  Anstiegsflanke verschiebt sich zu tieferen Temperaturen mit steigender Bedeckung Peaktemperatur fällt mit steigender Bedeckung

Damit stehen im Fall bedeckungs- und temperaturunabhängiger Parameter  $k$ ,  $E$  und  $m$  genügend Gleichungen zu deren Bestimmung zur Verfügung. Ein wesentlicher Teil der Kinetikmessungen wird so interpretiert.

McCarrol simulierte 1969 die Desorptionsrate bei konstantem  $k$  und  $E$  [21], wobei er noch Effekte der eventuell endlichen Pumpgeschwindigkeit in der Meßkammer mit einbezog. Edwards [22] setzte sich ebenfalls ausführlich mit den experimentellen Zeitkonstanten auseinander. Er zeigte, daß die Peakverschiebung proportional zu Heizrate \* Pumpzeitkonstante ist. Chan und Weinberg kamen zu dem Ergebnis, daß das Produkt aus Heizrate und Pumpzeitkonstante kleiner als 0.5 sein muß, um ausreichend verlässliche Daten zu erhalten [23]. Kornelsen und O'Hara entwickelten 1974 ein Programm, das es ermöglicht Spektren, die sich aus bis zu 12 Einzelpeaks zusammensetzen, unter der Annahme von konstantem  $k$  und  $E$  zu analysieren [24]. Lord und Kittelberger schlugen 1974 eine Erweiterung des Redhead-Verfahrens vor, das es gestattet, auch ohne Kenntnis der Ordnung aus Peakmaximum und Bedeckung im Maximum  $E$  und  $k$  zu ermitteln [25]. 1976 beschrieb Edwards [26] eine ähnliche Methode, 1978 Chan, Aris und Weinberg [27], sowie 1988 Tronconi und Lietti [28].

Erste Ansätze zur Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen entstanden 1969. Tracy und Palmberg [7] extrahierten aus ihren Gleichgewichtsmessungen **Isosteren**, also Schnitte gleicher Bedeckung:

Indem man die Startbedeckung eines TPD-Spektrums variiert, ergibt sich die Rate  $r$  bei unterschiedlichen Wertepaaren  $T$  und  $\Theta$ . Trägt man die logarithmische Rate  $\ln(r)$  über der reziproken Temperatur  $1/T$  auf (**Arrheniusplot**), so liegen die Meßwerte konstanter Bedeckung  $\Theta$  auf Geraden, deren Steigung der Energie ( $E\Theta$ ) entspricht. Der Vorfaktor läßt sich aus dem Achsenabschnitt der Geraden ermitteln. Bei einer ausreichend großen Zahl von Spektren läßt sich so der Verlauf von Energie und Vorfaktor als Funktion der Bedeckung bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit, zu solchen Wertepaaren zu gelangen, ist neben der Bedeckungsvariation die Variation der Heizrate. Gerlach und Rhodin wandten 1970 dieses Verfahren an [29] und ermittelten aus so gewonnenen Isosteren die Bedeckungsabhängigkeit von  $E$  und  $k$  unabhängig voneinander. Diese Methode hat sich bei einer Vielzahl von Auswertungen bewährt, z.B. Pfnür et al. bei CO auf Ru(001) [30]. Taylor und Weinberg diskutierten die Anwendung dieses Verfahrens im Zusammenhang mit Messungen von CO auf Ir(110) [31].

Von Falconer und Madix wurden Spektren mit variabler Bedeckung in **Isothermen** umgerechnet, die dann zur Konstruktion von Isosteren und zur Bestimmung der Bindungsenergie verwendet wurden [32]. Rendulic und Winkler benutzten durch Heizratenvariation ermittelte Isosteren zur Konstruktion von Isothermen, die sie mit direkt gemessenen verglichen, und im Fall von H<sub>2</sub> auf Ni(111) gute Übereinstimmung fanden [33].

Eine Auswertemethode, die sich wieder nur auf die Peaktemperatur stützt, wurde

1975 von Falconer und Madix vorgeschlagen [34]. Sie zeigten, daß unabhängig von der Ordnung  $m$  für die Peaktemperatur  $T$  gilt:

$$\ln \frac{T^2}{\beta} = \frac{E_0}{kT} + \ln \frac{E_0}{k k_0} \quad (\text{II.D.5})$$

Trägt man  $\ln(T^2/\beta)$  gegen  $1/T$  auf, so kann man aus einer Geraden schließen, daß die Ordnung konstant ist, und aus Steigung und Achsenabschnitt  $E_0$  und  $k_0$  ermitteln. Ein schönes Beispiel für die Anwendbarkeit der Formel ist wieder CO auf Ru(001) [30].

Nach der Bestimmung von Aktivierungsenergie und Vorfaktor jetzt zur Ordnung: Der wesentliche Teil der Bedeckungsabhängigkeit der Rate  $r$  ist in dem Faktor  $n^m$  enthalten. Um  $m$  zu bestimmen, bietet es sich daher an,  $\ln(r)$  gegen  $\ln(\Theta)$  bei konstanter Temperatur  $T$  aufzutragen. Die Steigung, die sich ergibt, ist direkt die Ordnung  $m$ . Wittrig, Ibbotson und Weinberg setzten sich mit der Problematik dieser **Ordnungsplots** auseinander, die durch den **Kompensationseffekt** hervorgerufen wird [35]. Darunter versteht man die gleichzeitige Bedeckungsabhängigkeit von  $(k\Theta)$  und  $(E\Theta)$  in der Art, daß die Rate  $r$  konstant bleibt. Aus der Polanyi-Wigner-Gleichung ergibt sich:

$$\left( \frac{\partial \ln r}{\partial \ln \Theta} \right)_T = m + \left( \frac{\partial \ln k(\Theta)}{\partial \ln \Theta} \right)_T - \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial E(\Theta)}{\partial \ln \Theta} \right)_T \quad (\text{II.D.6})$$

Der Kompensationseffekt liegt vor, wenn die beiden letzten Ausdrücke groß sind im Verhältnis zu  $m$ , sich jedoch gegenseitig ganz oder weitgehend wegheben.

Die Kritik an diesen Methoden setzt an vielen Stellen an. Pisani et al. verwandten zwei unterschiedliche Modelle, um einen Satz von Desorptionsspektren von  $N_2$  auf W zu fitten. Im einen Fall interpretierten sie die Kurven als Überlagerung eines Peaks 1. Ordnung mit einem Peak 2. Ordnung, im anderen Fall hatten beide überlagerten Peaks 2. Ordnung. In beiden Fällen gelang es problemlos innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen perfekte Übereinstimmung bei der Simulation zu erzielen [36]. Die resultierenden Bedeckungsabhängigkeiten von  $E$  und  $k$  unterscheiden sich jedoch massiv. King ging in einem Überblick auf die Problematik der Temperaturinhomogenität und der Inäquivalenz der Adsorbatplätze ein [37]. Menzel forderte mindestens 2 Größenordnungen der Heizratenvariation, um verlässliche Daten zu erhalten [38]. Der Einfluß des Precursors auf das Desorptionsverhalten und sich daraus ergebende Peakverbreiterungen und daher auch Fehler der formsensitiven Auswerteverfahren untersuchte King in [39]. Soler und Garcia gingen in ihrer Aussage weiter, sie schlossen '...that refined analysis may lead to unrealistic conclusions', nachdem sie gezeigt hatten, daß Abhängigkeiten der Bindungsenergie im Prozentbereich zu Änderungen der Peakbreite um Größenordnungen führen können [40].

Ungeachtet dieser Kritik werden immer noch Auswertemethoden vorgeschlagen, die aus einem einzigen Spektrum beliebige Energie und Vorfaktorabhängigkeiten ermitteln wollen [41]. Andere Experimentatoren gehen einen sinnvolleren Weg. Sie versuchen durch

entsprechend große Datensätze und die Verbindung von Gleichgewichts- und Desorptionmessungen die Mehrdeutigkeiten zu eliminieren, z.B. Pfnür, Feulner, Engelhardt und Menzel [30] oder Paunov und Bauer [42,43]. Steinrück, Winkler und Rendulic messen die Winkelabhängigkeit der Desorptionsrate, um so zu eindeutigeren Aussagen zu gelangen [44]. Bereits 1973 wurde von Cohen und King die Energieverteilung des von Konstantandrähten desorbierenden Heliums gemessen [45]. Neuere Vergleiche der Auswertemethoden stammen von Miller et al. [46] und Pavlovska, Steffen und Bauer [47].

Eingangs des Kapitels wurde auf die Notwendigkeit des inneren Gleichgewichts für diese Auswertemethoden hingewiesen. Menzel hat dies 1982 betont [48]. Rechnungen von Geldart, Kreuzer und Rys über die Desorptionsordnung an einer linearen Kette zeigten, daß die Startbedingungen sehr wohl eine Rolle spielen können [49]. In diesem Modell ist die Rate durch  $\Theta$  und  $T$  allein nicht eindeutig bestimmt! Vollmer und Träger untersuchten 1987 ihre Desorptionsdaten von Na auf LiF(001), indem sie jedes Spektrum individuell auswerteten und anschließend die Ergebnisse als Funktion der Startbedeckung  $\Theta_s$  auftrugen [50]. Das untersuchte System zeigt jedoch keine derartigen Nichtgleichgewichtseffekte, oder die Meßgenauigkeit reichte zu deren Nachweis nicht aus.

Habenschaden und Küppers schlagen 1984 eine andere Analyseverfahren vor [51], die – wie noch gezeigt wird – auf solche zusätzlichen Parameter sensitiv ist:

In einem kleinen Bedeckungsbereich zu Beginn der Desorption wird für einige ausgewählte Punkte eines Spektrums  $\ln(r)$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Solange  $\Delta\Theta/\Theta$  im Prozentbereich ist, spielen Bedeckungsabhängigkeiten keine Rolle und man kann aus der Steigung direkt die Bindungsenergie entnehmen. Wendet man das Verfahren auf Spektren variabler Startbedeckung an, kann man den gesamten Bedeckungsbereich durchlaufen. Die Problematik des Verfahrens liegt in der Notwendigkeit, bei kleinen Desorptionsraten trotz des Hintergrunddrucks hohe Genauigkeit zu erzielen. In dieser Arbeit wird diese Methode durch Eichung der Rate noch um die Bestimmung des Vorfaktors erweitert werden. Sie stellt das sicherste Instrument zur unabhängigen Ermittlung startbedeckungsabhängiger Vorfaktoren und Aktivierungsenergien dar.

Miller, Siddiqui, Gates, Russel, Yates, Tully und Cardillo [46] haben die von Habenschaden und Küppers vorgeschlagene Auswertemethode als **Threshold TPD (TTPD)** bezeichnet und mit den anderen Verfahren der Heizratenvariation und der Bedeckungsvariation verglichen. Sie gelangen zu dem Schluß, daß mittels TTPD lediglich bei Anwendung auf einen sehr kleinen Bedeckungsbereich bis zu 0.2 % ML gute Ergebnisse zu erzielen sind, Heizratenvariation über ca. 2 Größenordnung sei diesem Verfahren überlegen.

Dazu ist zu sagen, daß, abgesehen von der diskutierten Inäquivalenz der Ausgangszustände, bei stärkerer Heizratenvariation auch während der Desorption Nichtgleichgewichtseffekte auftreten können, z.B. aufgrund von Diffusionsvorgängen in der Adsorbatschicht. In dem Vergleich von Miller et al. wurden die beiden Typen von Nichtgleichgewichtseffekten ebensowenig berücksichtigt wie die Problematik, die sich aus den vor-

geschlagenen Heizraten bis zu 100 K/s für die Temperaturmessung ergibt: Die üblichen Thermoelemente weisen ohne Zusatzmaßnahmen einen erheblichen Temperaturgradienten zwischen Meßstelle und Probe auf, der stark von der Heizrate abhängen kann. Daraus ergibt sich, zusammen mit Verzögerungen und Interferenzen bei der Meßwertaufnahme, eine typische Temperaturverschiebung von 5 K bei 50 K/s. Neben der Mißweisung des Thermoelements kann auf der Probe, je nach Heizmethode, bei 50 K/s auch ein Temperaturunterschied von 10 K durch mangelnde Substratwärmeleitfähigkeit auftreten. Bei einer Halbwertsbreite von 4 K des in dieser Arbeit untersuchten Xenons kann man leicht sehen, zu welch unsinnigen Resultaten unkorrigierte Meßergebnisse führen können. Einzelheiten der dadurch notwendigen Korrektur werden im experimentellen Teil diskutiert.

De Jong und Niemantsverdriet untersuchen die Auswerteproblematik ebenfalls [52]. Anhand einer Arrheniusgleichung, deren Preexponential und Bindungsenergie Funktionen der Bedeckung sind, untersuchen sie durch Computersimulation verschiedene Auswertemethoden auf ihre Übereinstimmung mit den Ausgangsdaten der Simulation. Sie nehmen eine Desorptionsenergie an, die um 10 % mit der Bedeckung abnimmt und einen Vorfaktor, der mit der Bedeckung um 2 Zehnerpotenzen sinkt. Eine Methode, die sie 'vollständige Analyse' nennen, liefert die besten Ergebnisse. Es handelt sich dabei um Isothermen aus einer Spektrenserie mit variabler Startbedeckung, die sie logarithmisch über der reziproken Temperatur auftragen. Heizratenvariation liefert nach den Ergebnissen von de Jong et al. schlechtere Übereinstimmung als Bedeckungsvariation. Für TTPD erhalten sie fast gleichgute Resultate wie mit Bedeckungsvariation. Die Bestimmung der Energie aus dem Peakmaximum, wie sie Redhead vorgeschlagen hat, ergibt unsinnige Resultate, ebenso Methoden, die die Peakbreite und Lage als Parameter benutzen.

In dem sehr einfachen Modell, das die Autoren verwenden, sind wieder Nichtgleichgewichtseffekte jeglicher Art vernachlässigt. Entsprechend gute Übereinstimmung liefert auch die Isothermenmethode. Im allgemeinen ist diese Methode unzulässig, da über verschiedene Zustände gemittelt wird. Die Schlußfolgerung hinsichtlich von TTPD sind jedoch korrekt, wobei die Autoren keine Angaben machen, in welchem Bereich sie die Anstiegsflanke ausgewertet haben. Bei den simulierten Spektren treten Untergrundprobleme natürlich nicht auf.

Payne und Kreuzer [53] schlagen eine Auswertemethode vor, die einen Typ der Nichtgleichgewichtseffekte berücksichtigt. Mit dem in B.5 beschriebenen Nichtgleichgewichtsmodell simulieren sie Spektren von Ag auf Mo(110) und Xe auf Ni(111) und vergleichen die Standardauswertung mit einer differentiellen Auswertemethode. In beiden Fällen werden aus Serien von TPD-Spektren mit variabler Bedeckung Isothermen gewonnenen, die jedoch unterschiedlich weiterverarbeitet werden. Im Standardfall wird die gesamte Isostere durch eine Gerade beschrieben. Payne und Kreuzer schlagen vor, sie gemäß der verschiedenen Phasen in Abschnitte zu zerlegen und diese getrennt auszuwerten. Zu



diesem Zweck gehen sie von folgenden Gleichungen aus:

$$r_D = -\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} \quad (\text{II.D.7})$$

$$r_D(\Theta) = k(\Theta) \exp(-E_d(\Theta)/k_B T)$$

und definieren die differentielle Desorptionsenergie als:

$$E_D(\Theta, T) = -k_B T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( -\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} \right) \right|_{\Theta} \quad (\text{II.D.8})$$

sowie den differentiellen Vorfaktor als:

$$k(\Theta, T) = \left( -\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} \right) \exp \frac{E_d(\Theta, T)}{k_B T} \quad (\text{II.D.9})$$

Die isostere Adsorptionswärme

$$Q(\Theta, T) = -k_B T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \ln P \right|_{\Theta} \quad (\text{II.D.10})$$

unterscheidet sich von der differentiellen Desorptionsenergie um  $1/2k_B T$ . Beide sind unabhängig von den Haftfaktoren der beiden Phasen, die einen wesentlichen Teil der physikalischen Information enthalten.

Mit dieser Definition ist es den Autoren möglich, den korrekten Verlauf der Desorptionsenergie und des Vorfaktors aus den simulierten Daten auch im Mehrphasengebiet zurückzugewinnen. Den Nichtgleichgewichtsanteil bei der Desorption betreffend schreiben sie im Zusammenhang mit Xe auf Ni(111):

'It is worth mentioning that under non-equilibrium conditions, the desorption rates do not depend strongly on whether desorption is isothermal (ID) or caused by a temperature ramp (TPD). Although it is true that the rate  $d\Theta/dt$  at the point  $(\Theta, T)$  depends on the path taken to get there, the difference is usually negligible, e.g. for the example in hand the ID and TPD rates differ by at most 2 % throughout the desorption range.'

Sie zeigen durch Modifikation der Xe auf Ni(111) Parameter, wo sie das Wesen von Nichtgleichgewichtseffekten sehen: Verringert man den Austausch zwischen den Phasen so stark, daß  $r_{12}$  zum begrenzenden Schritt wird, so ergeben sich Doppelpeaks durch die zeitlich getrennte Desorption der beiden Phasen. Speziell für diesen Fall fordern sie die Verwendung von differentieller Desorptionsenergie und Haftfaktor. Trotz der starken Abweichung der Dichten vom Gleichgewichtswert soll obiges Zitat auch für diesen Fall gelten. Daraus leiten sie die Berechtigung ab, die Rate  $r(\Theta, \Theta_{START}, T)$  als  $(r\Theta, T)$  zu schreiben und damit Desorptionsenergie und Vorfaktor unabhängig von den Startbedingungen zu ermitteln. (Im allgemeinsten Fall muß man nicht nur  $\Theta_{START}$  als Parameter einführen, sondern es kann die genaue Konfiguration der Ausgangsbedeckung eine Rolle spielen.)

Für die in dieser Arbeit gemessenen Spektren können die sich aus diesen Annahmen ergebenden Schlußfolgerungen als sicher falsch bezeichnet werden, da für alle Edelgase Änderungen der Rate in Abhängigkeit vom Ausgangszustand auftreten. Die stärkste ist bei Xenon zu beobachten, mit ca. 800 % je nach Ausgangszustand! Eine Vernachlässigung dieses Parameters, der einen erheblich größeren Einfluß als die Temperatur hat, ist daher unzulässig. Die von Payne und Kreuzer verwendeten Isosteren aus Spektren variabler Bedeckung führen in diesem Fall zu völlig unsinnigen Ergebnissen.

Neben dieser Kritik ist noch ein wesentlicher Punkt aus der Sicht des Experimentallisten zu bedenken, der auch für Systeme gilt, auf die das Payne'sche Modell anwendbar ist: Isosteren gewinnt man im Experiment, indem man aus einem Satz von Spektren, z.B. mit variabler Bedeckung, die Rate an Punkten konstanter Bedeckung aber variabler Temperatur aus jedem Spektrum entnimmt. Die Punktzahl einer Isostere ist also identisch mit der Zahl der Ausgangsspektren. Die wenigsten experimentellen Serien von Spektren bestehen jedoch aus mehr als 30 Einzelspektren. Die Probleme, die sich bei der differentiellen Auswertung von Geraden mit solch geringen Punktzahlen ergeben, sind offensichtlich. Überinterpretationen sind so vorprogrammiert.

#### II.D.4 In dieser Arbeit angewandte Methoden

Da einige der in dieser Arbeit verwendeten Meß- und Auswertemethoden neu sind, soll hier ein kurzer Überblick und eine Bewertung gegeben werden.

Desorption mit linearer Heizrate ist, wie diskutiert, eine sehr gebräuchliche Methode. So gewonnene Spektren werden im allgemeinen dargestellt, indem die Desorptionsrate, in willkürlichen Einheiten, auf der Ordinate gegen die Temperatur auf der Abszisse aufgetragen wird. Beide Achsen sind linear geteilt. Ist die Bedeckung einer Monolage bekannt, so bietet sich eine Eichung der Rate in Monolagen pro Sekunde an, indem man  $r$  durch das Integral der Monolage teilt. Abb.1 zeigt das Spektrum von Xe-Multilagen in dieser konventionellen Darstellung.

Die Polanyi-Wigner Gleichung legt eine andere Auftragungsart nahe. Im Falle konstanter Bindungsenergie und konstanten Vorfaktors ergibt sich eine Gerade, falls man  $\log(r)$  auf der Ordinate gegen  $1/T$  auf der Abszisse aufträgt (Abb.2). Dies wird als **Arrhenius-Plot** bezeichnet, falls es auf einzelne Punkte, die meist isoster ermittelt wurden, angewandt wird.

Bei logarithmischen Darstellungen ist es üblich, den Wert  $r$  vor der Bildung des Logarithmus aufzutragen. Bei der reziproken Temperaturskala ist dies ebenfalls sinnvoll. Es ergäbe sich dabei allerdings eine Darstellung, in der die Temperaturachse von rechts nach links liefe. Um dies zu vermeiden, und um die Ähnlichkeit mit dem ursprünglichen linearen Spektrum wiederherzustellen, wird in dieser Arbeit das Spektrum noch einmal an der Ordinate gespiegelt (Abb.3). Die Temperatur läuft daher wieder von links nach rechts, ersichtlich an der Beschriftung der unteren Abszisse. Die reziproke Temperatur ist

an der oberen Abszisse aufgetragen, um die Äquidistanz in dieser Größe zu verdeutlichen.

Im Ergebnis ähnelt diese **HRTPD-Methode (High Resolution TPD)** der TTPD-Methode von Habenschaden und Küppers [51], sie ist jedoch unabhängig davon entstanden. Der wesentliche Unterschied liegt in der Darstellung der gesamten Spektrums in dieser Auftragung, wodurch es möglich wird, Krümmungen der Flanke richtig zu bewerten. Es kann entschieden werden, wie weit der lineare Bereich der Flanke reicht, wann in der Richtung zu kleinen Raten der Untergrund eine Auswertung verbietet und wann bei hohen Raten der Einfluß der Bedeckungsänderung einsetzt. Der Gültigkeitsbereich der einfachen Polanyi-Wigner Gleichung ist mindestens so groß wie die Länge des Geradenbereichs. Aus der Geraden können direkt Bindungsenergie und Vorfaktor entnommen werden. Ein weiterer Vorteil dieser Auftragungsart liegt in der Möglichkeit, aufgrund des Logarithmus einen sehr großen Bereich der Rate gleichzeitig darstellen zu können. Die Temperaturachse ist in ihrer Auflösung ebenfalls automatisch an die Signifikanz der Werte angepaßt. Trotzdem bleibt die von einer linearen Temperaturskala gewohnten 'Richtung' erhalten. Ein Nachteil besteht jedoch darin, daß man keine Möglichkeit mehr hat, aus dem Spektrum ohne Rechnung die Adsorbatmenge in einem bestimmten Zustand zu schätzen. In Abb.3 sind für einige Zustände die entsprechenden Mengen angegeben. Wie man sieht, wird der optische Eindruck den Werten keineswegs gerecht. Im Kapitel Desorption sind für eine große Zahl von Modellen, die auch mehrere Phasen und Nichtgleichgewicht umfassen, entsprechende Plots gezeigt.

Falls man sich bei einem TPD Spektrum für das Lagenwachstum des Adsorbats interessiert, bietet sich eine andere Darstellungsart an. Auf der Ordinate wird wieder die Rate  $r$  in ML/s aufgetragen, die Abszisse ist jedoch in ML geeicht, dort wird das Restintegral, also die auf der Probe verbleibende Gasmenge, aufgetragen (Abb.4). Der Vorteil dieser Darstellung liegt in der Möglichkeit, das Verhalten der Rate bei ganzzahligen Vielfachen der Monolagenbedeckung zu überprüfen und Abweichungen in der Bedeckung pro Monolage zu erkennen. Sie wird im folgenden als **Legendarstellung** bezeichnet.

Gemäß der Polanyi-Wigner Gleichung kann ein HRTPD Spektrum in ein ITPD-Spektrum konvertiert werden, indem die Temperaturabhängigkeit eliminiert wird. Zu diesem Zweck ermittelt man in dem Bereich, in dem Bindungsenergie und Vorfaktor noch konstant sind,  $E_0$  und  $k_0$  durch eine Ausgleichsgerade (Abb.5). Die Rate  $r$  wird dann mit dem Faktor

$$\exp\left(\frac{E_0}{k_B T} - \frac{E_0}{k_B T_0}\right) \quad (\text{II.D.11})$$

multipliziert. Dadurch ergibt sich ein Ratenverlauf, der der isothermen Desorption bei der Temperatur  $T_0$  entspräche, falls  $E$  und  $k$  unabhängig von  $T$  und  $\Theta$  wären und immer Gleichgewicht herrschen würde (Abb.6). Diese **Konversion** ergibt ein Spektrum, das - unter obigen Annahmen - mit direkt gemessenen ITPD Spektren identisch sein sollte.

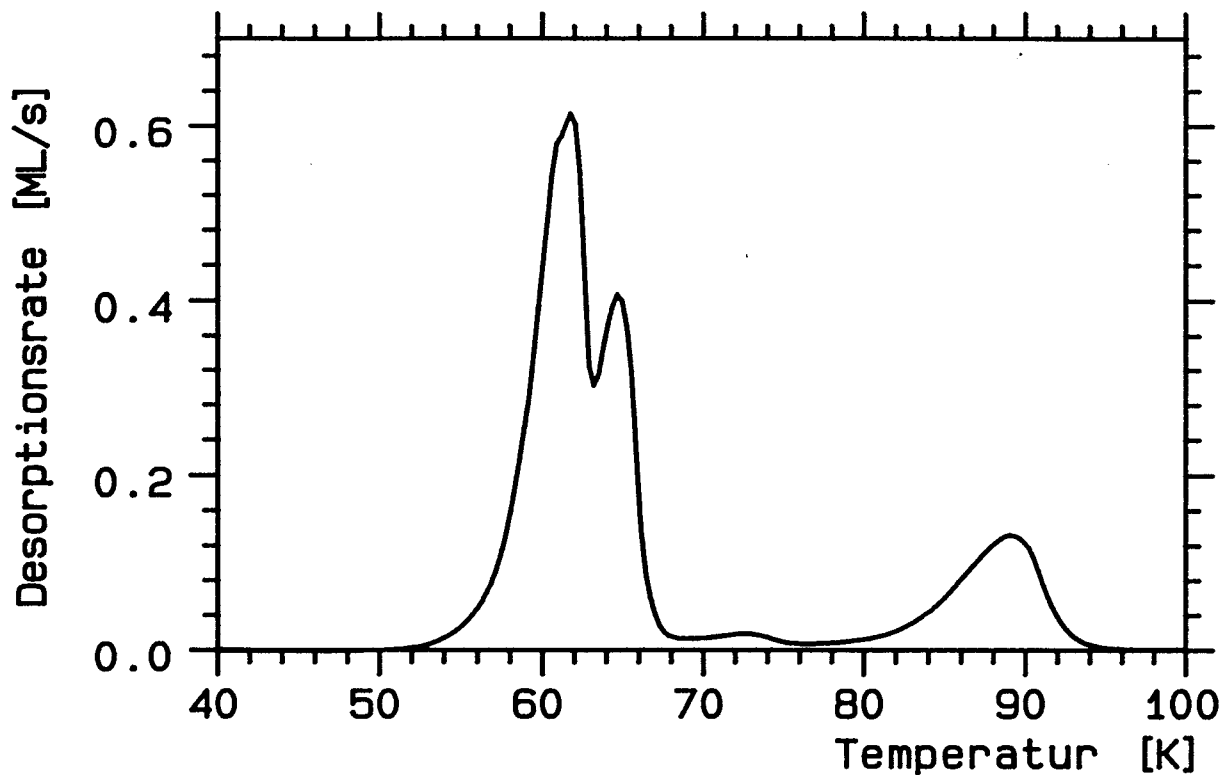


Abbildung II.D.1: Ein Xenon-Multilagen-TPD-Spektrum (die Peaks von drei Lagen sind zu erkennen), bei dem die Desorptionsrate (in ML/s) linear gegen die Temperatur (linear) aufgetragen ist.

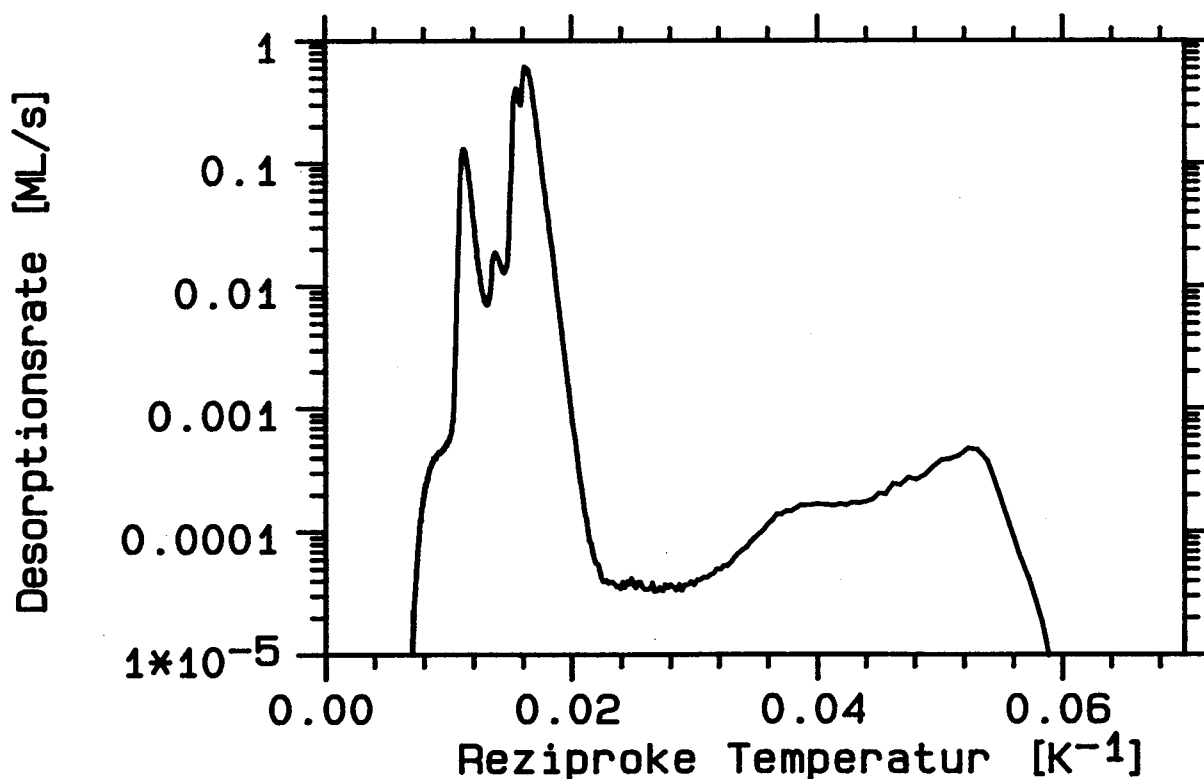


Abbildung II.D.2: Das in Abb. 1 gezeigte TPD-Spektrum in der Arrhenius-Darstellung: Die Rate ist logarithmisch, die Temperatur reziprok aufgetragen.

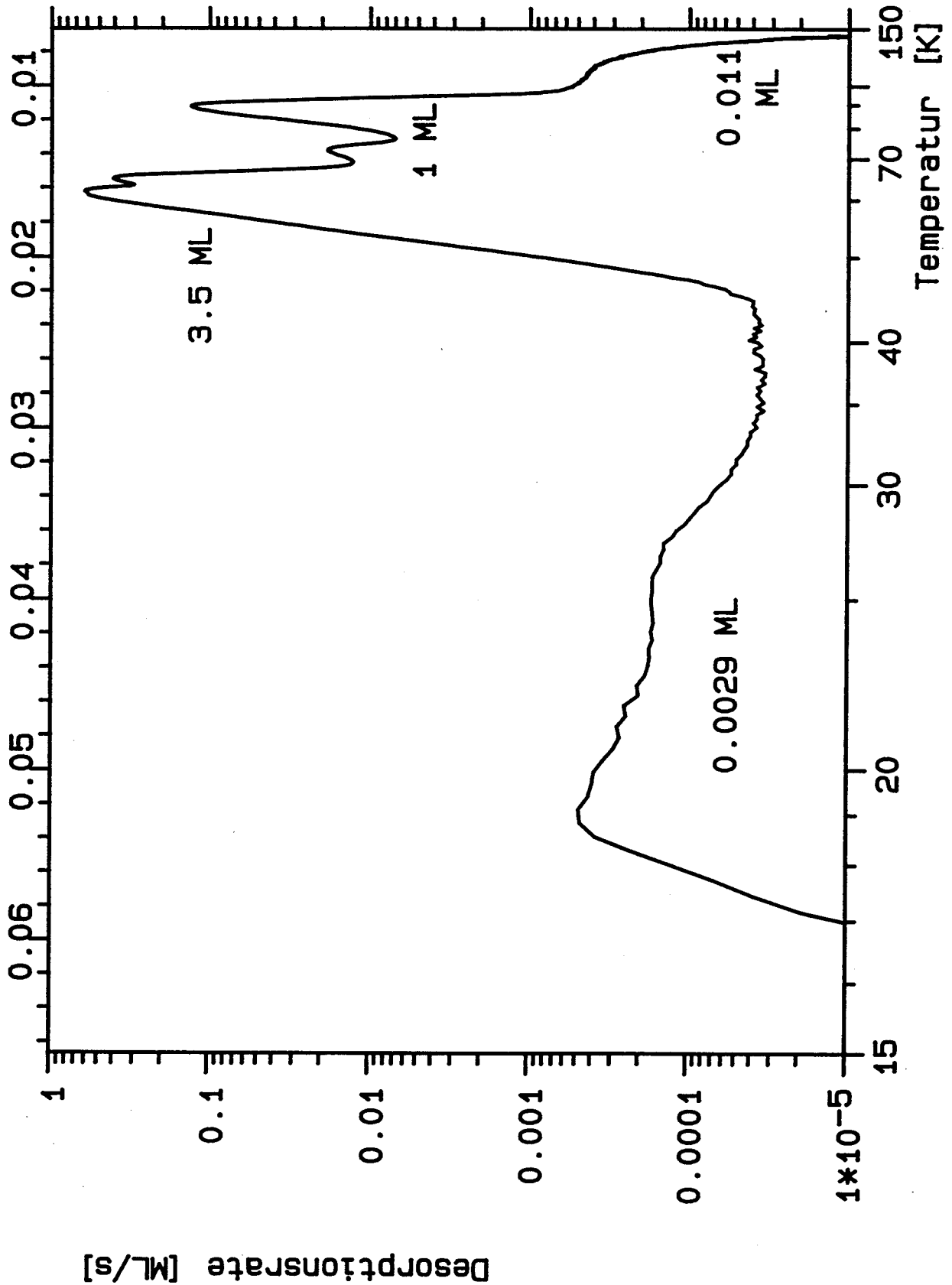


Abbildung II.D.3: Das in Abb. 1 gezeigte TPD-Spektrum in der HRTPD-Darstellung: Der Logarithmus der Rate wird gegen  $(-1/T)$  aufgetragen (an der Ordinate gespiegelter Arrhenius-Plot). Am oberen Rand ist  $1/T$  angegeben.

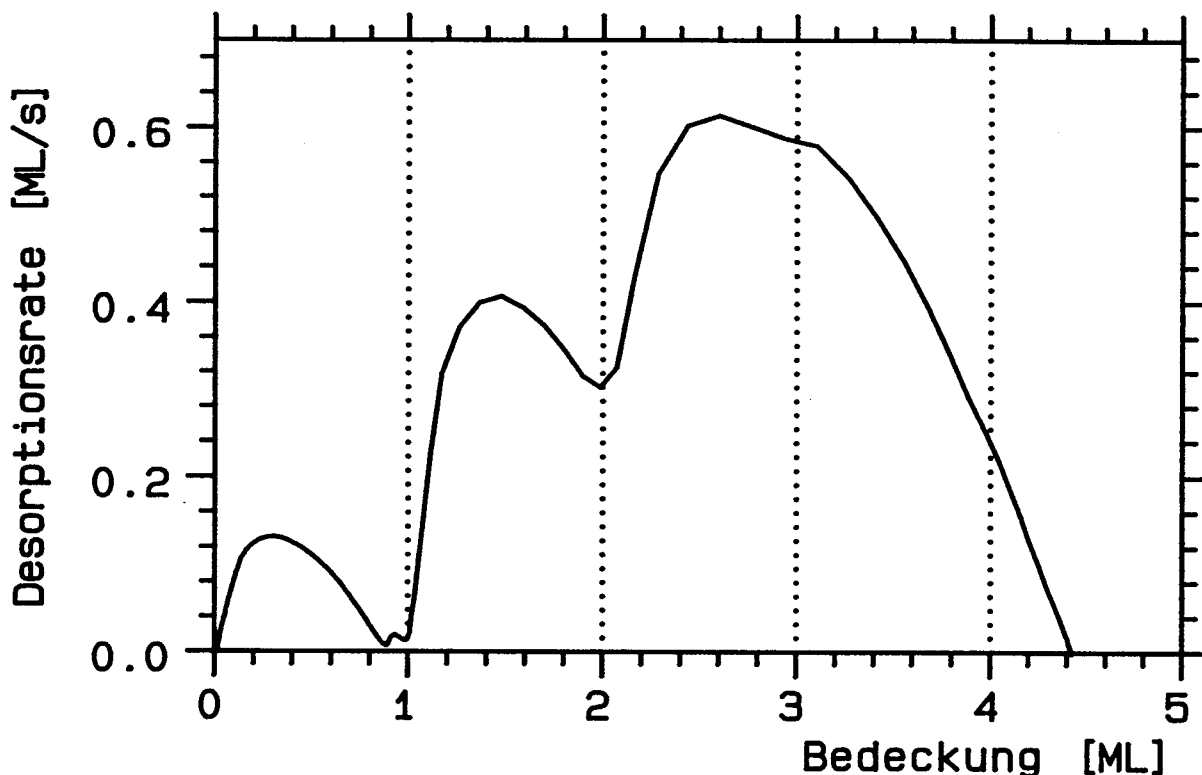


Abbildung II.D.4: Das in Abb. 1 gezeigte TPD-Spektrum in der Lagen-Darstellung: Die Desorptionsrate wird hier gegen die Restbedeckung gezeichnet.

ITPD Spektren werden aufgenommen, indem die Rate gegen die Zeit geschrieben wird (Abb.7). Da die Informationen, die in der Zeitachse enthalten sind, in dieser Darstellung nur schwer erkennbar sind, bietet sich als Abszisse wieder die Bedeckung an (Abb.8). Spektren bei verschiedener Desorptionstemperatur  $T_0$  lassen sich so vergleichen, was aufgrund der unterschiedlichen Desorptionszeit sonst unmöglich wäre. Auch bei Variation der Startbedeckung besteht so die direkte Vergleichsmöglichkeit, da die Raten bei gleicher Bedeckung übereinander liegen.

Neben dieser linearen Auftragungsweise kann man beide Achsen logarithmieren (Abb.9). Einerseits wird dadurch die Möglichkeit geschaffen, auch Spektren stark unterschiedlicher Desorptionstemperatur gleichzeitig darzustellen, (die Rate variiert um mehrere Zehnerpotenzen durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit), andererseits wird so der Bereich kleiner Bedeckungen – der oft gerade von besonderem Interesse ist – gut sichtbar. Der Hauptgrund für das Logarithmieren ist jedoch die Möglichkeit, die Ordnung direkt zu bestimmen (**Ordnungsplot**). Wie bereits diskutiert ist  $m$  die Steigung, falls  $E$  und  $k$  bedeckungsunabhängig sind. Die doppelt-logarithmische Darstellung bietet die Möglichkeit, diese Annahmen zu überprüfen, da nur, falls sie zutreffen, eine konstante Steigung zu erwarten ist.

Außer diesen Darstellungsmodi werden in dieser Arbeit noch weitere Analysemethoden angewandt:

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, besteht sowohl bei Spektrenserien mit va-

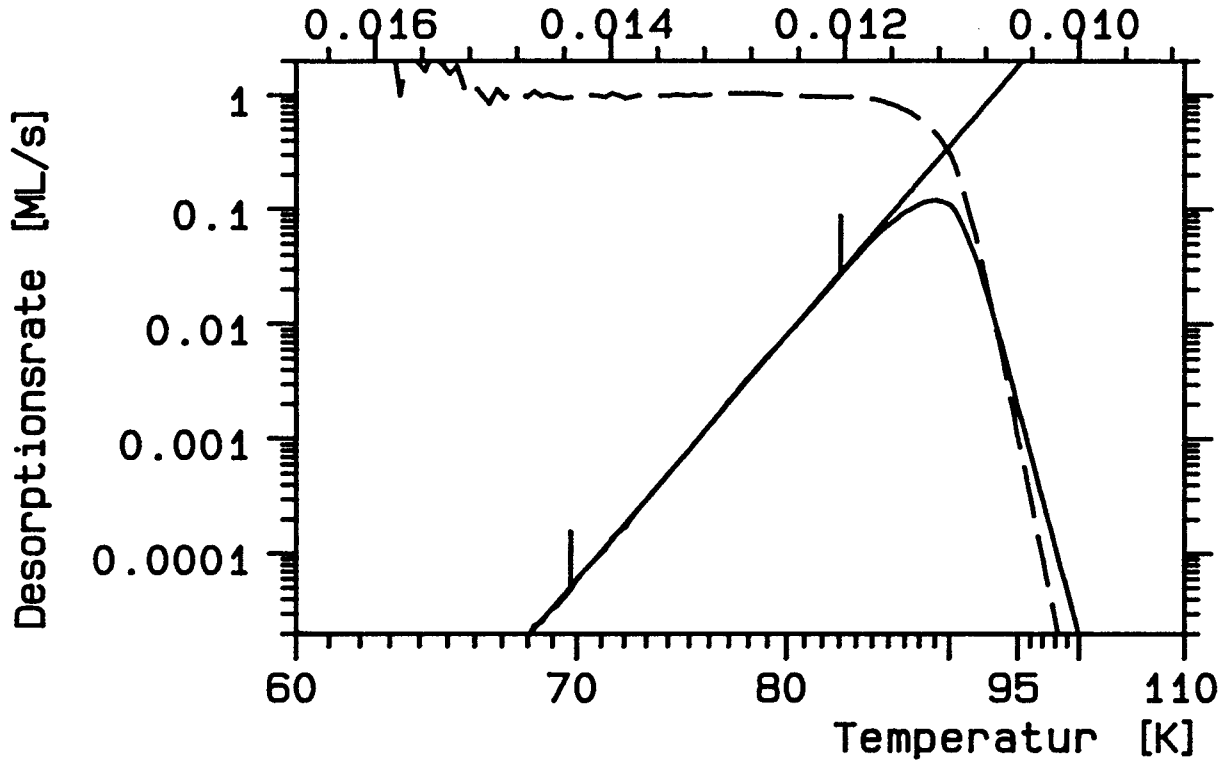


Abbildung II.D.5: Zur Umrechnung von TPD- in ITPD-Spektren: Mit Hilfe der aus der Fitgeraden bestimmten Bindungsenergie  $E_0$  wird der Exponentialterm aus der Rate herausgerechnet. Das Ergebnis ist das gestrichelte Spektrum.

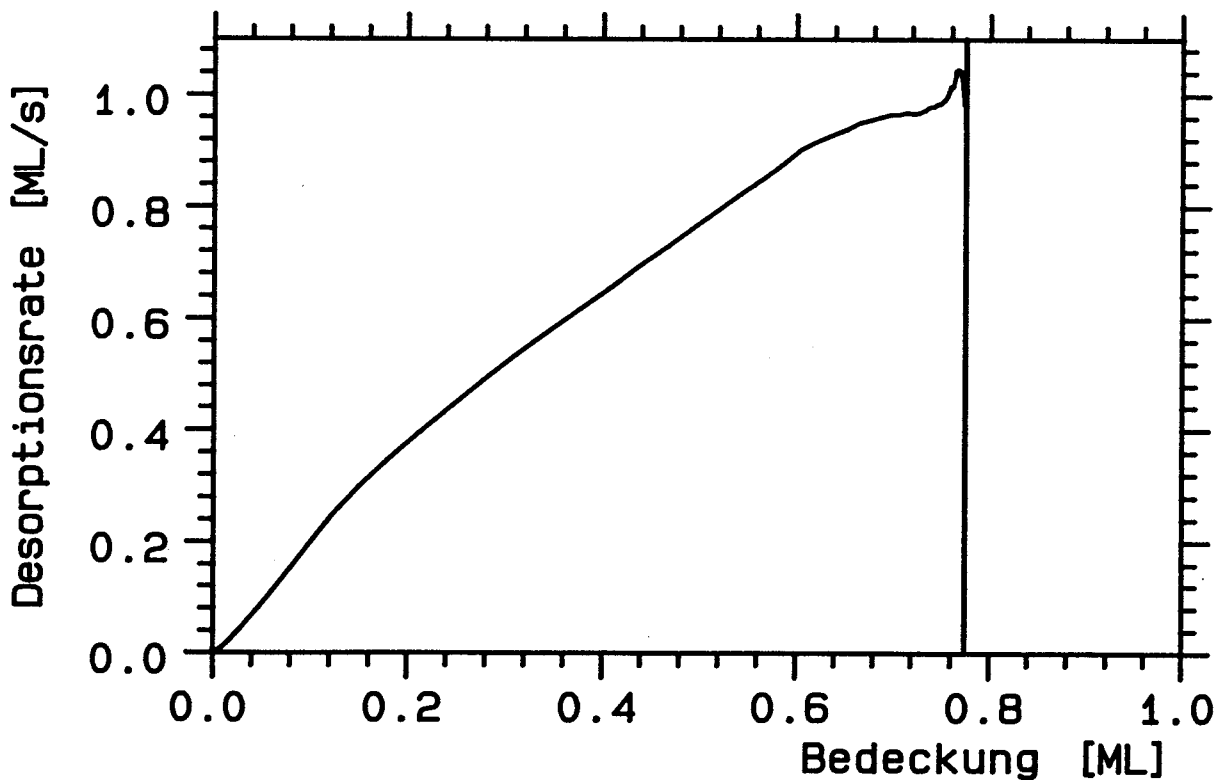


Abbildung II.D.6: Abb. II.D.6 zeigt das nach der in Abb. 5 beschriebenen Prozedur aus einem TPD-Spektrum erzeugte ITPD-Spektrum, wobei an der Abszisse die Restbedeckung aufgetragen ist.

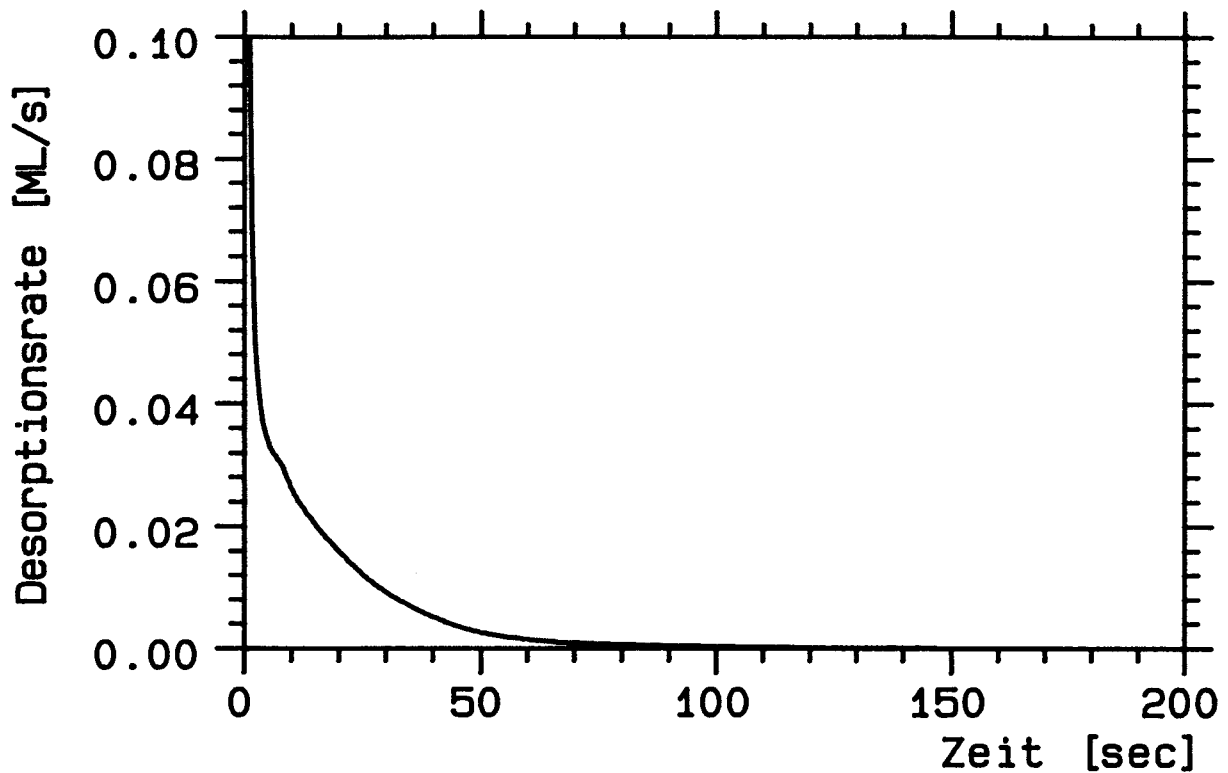


Abbildung II.D.7: Zeitlicher Verlauf der Desorptionsrate für ein isothermes Xenon-Desorptionsspektrum.

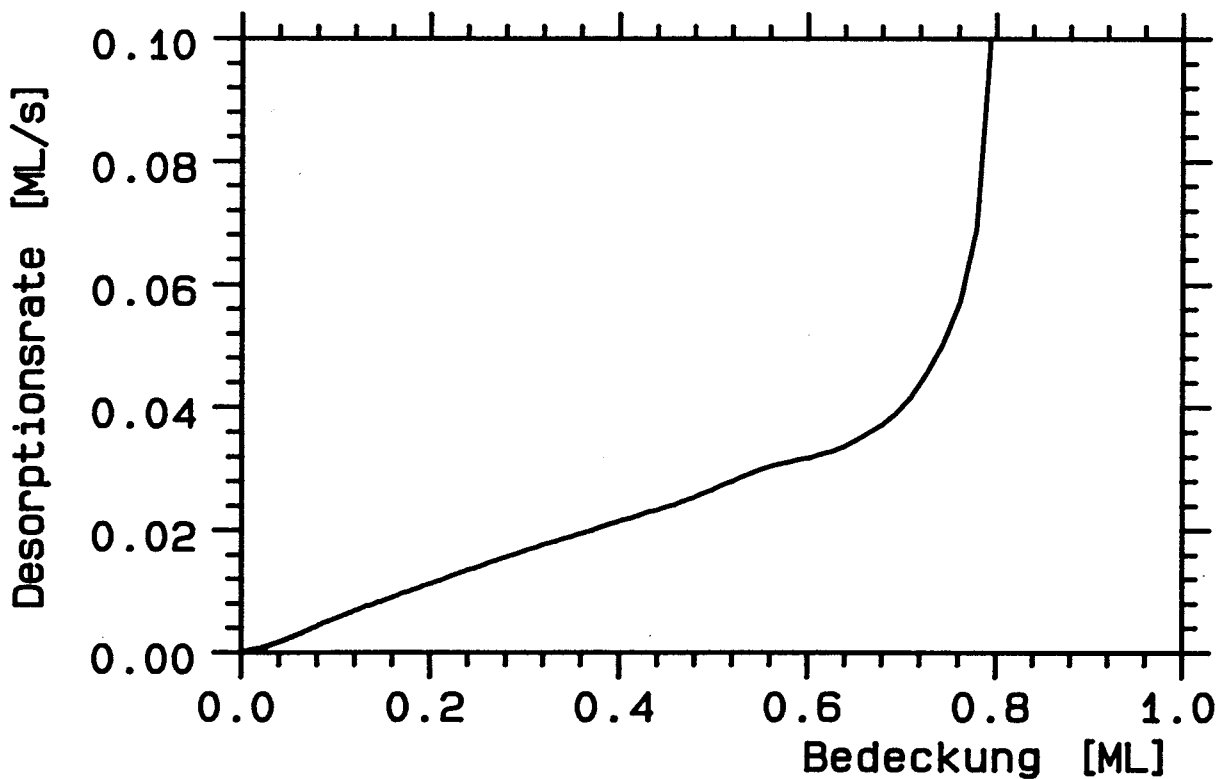


Abbildung II.D.8: Das isotherme Desorptionsspektrum aus Abb. 7, wobei nun die Desorptionsrate gegen ihr Restintegral gezeichnet ist (die Zeitachse ist also eliminiert).



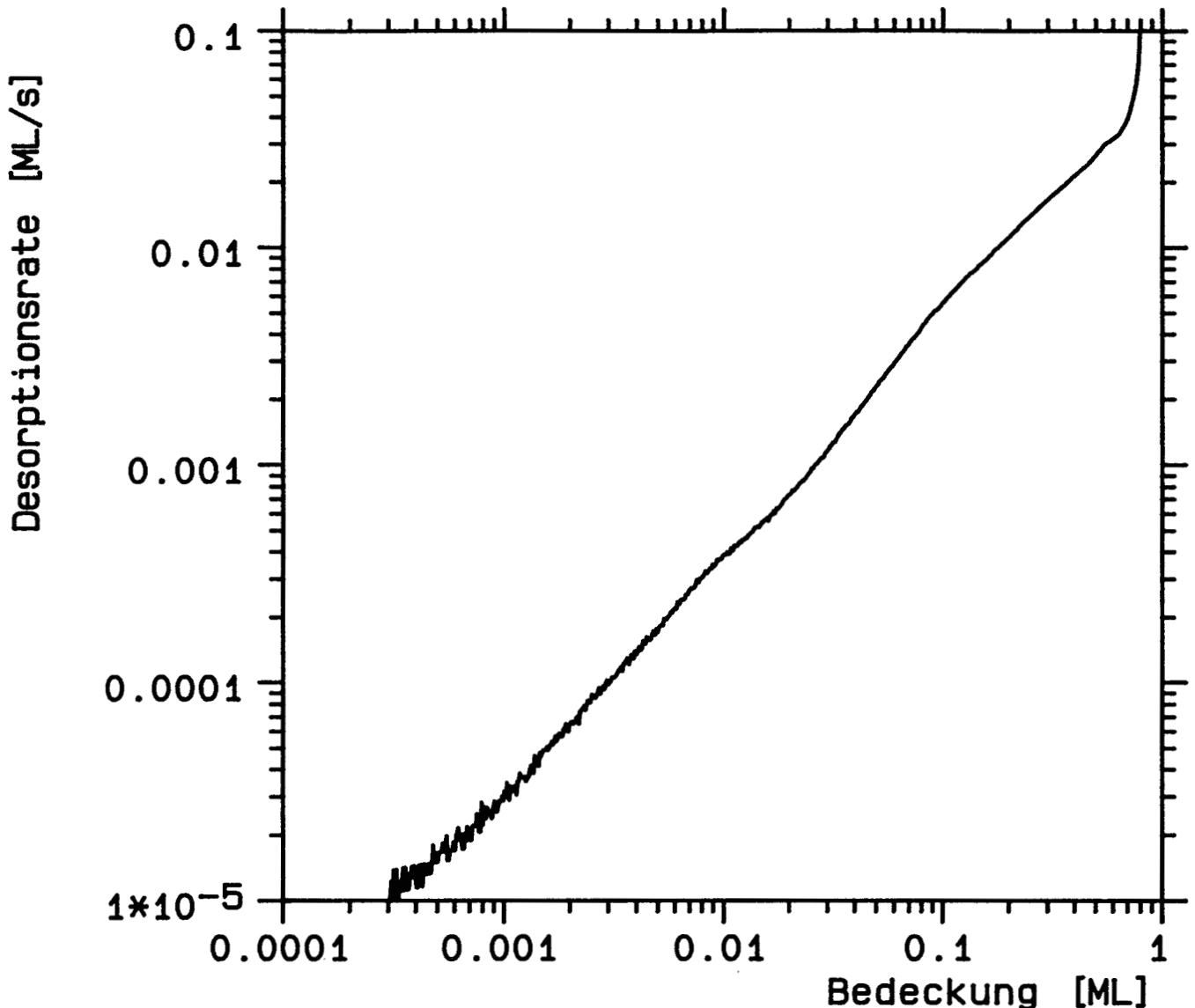


Abbildung II.D.9: Trägt man für ITPD-Spektren Desorptionsrate und Restbedeckung doppelt logarithmisch auf (Ordnungsplot), so läßt sich aus der Steigung der Kurve die Desorptionsordnung  $m$  direkt ablesen.

riabler Bedeckung als auch bei Serien mit variabler Heizrate die Möglichkeit, Schnitte konstanter Bedeckung – Isothermen – zu bilden. Auf die Inkonsistenzen bei der zugrundeliegenden Gleichgewichtsannahme wurde bereits hingewiesen. Die übliche Auftragungsart ist der Arrhenius-Plot. Ergeben sich Geraden, so lassen sich aus deren Steigung und Achsenabschnitt Desorptionsenergie und Vorfaktor ermitteln.

Die gleichen Bedenken gegen die Gleichgewichtsannahme gelten für die Berechnung von Schnitten konstanter Temperatur – Isothermen – aus TPD-Messungen. Aus ihnen kann man ein ITPD Spektrum direkt erzeugen und auf die dafür in Frage kommenden Arten, z.B. als Ordnungsplot, darstellen. Hauptzweck dieser Auswertung ist die Bestimmung der Ordnung.

Die Methoden, die sich auf Schnitte durch Spektrenserien stützen, werden in erster

Linie zu Vergleichszwecken herangezogen. Als eindeutige Methode wird die Bestimmung der Bindungsenergie aus der Steigung der Anstiegsflanke verwendet. Angewandt auf eine Serie von Desorptionsspektren variabler Bedeckung ergibt sich ein vollständiges Bild von Bindungsenergie und Vorfaktor in Abhängigkeit von der **Startbedeckung**. Da für die Charakterisierung des Zustandes auf der Probe mindestens noch ein weiterer Parameter notwendig ist, der mit der Bedeckung verknüpft ist, läßt sich auch mit der HRTPD-Methode allein kein vollständiges Bild ermitteln. Die Ergebnisse sind jedoch nicht systematisch falsch, was bei mittelnden Verfahren möglich ist.

Schließlich sei erwähnt, daß kompliziertere Modelle, die sowohl Nichtgleichgewichtseffekte mit einschließen, die bei Startbedeckung vorliegen, als auch solche, die durch 'zu hohe' Heizraten hervorgerufen werden, nur auf dem umgekehrten Weg – der Simulation – zuverlässig verifizierbar sind.

### II.D.5 Experimentelle Einflüsse auf die Spektren

In den vorigen Kapiteln wurde mehrfach auf den Einfluß von Meßfehlern auf die Auswertung hingewiesen. Folgende Fehler werden betrachtet:

- 1 Heizratenunabhängige Verschiebung der Temperaturachse durch parasitäre Thermospannungen.
- 2 Heizratenabhängige Veränderung der Temperaturachse durch Verlagerung der Meßstelle weg von der Probe.
- 3 Verzögerungen bei der Temperaturmeßwertaufnahme.
- 4 Interferenzerscheinungen zwischen dem Temperaturrechner und dem Datenrechner.
- 5 Inkonstanz der Heizrate bei TPD / Einschwingzeit bei ITPD.
- 6 Untergrund in der Partialdruckmessung, z.B. durch Restgas in der Kammer.
- 7 Zeitkonstante der Partialdruckmessung.
- 8 Verstärkungsfehler durch Abstandsfehler oder Drift des Multipliers.

Die Korrekturen, die notwendig sind, um Fehler vom Typ 1 und 2 zu eliminieren, werden in Kapitel III.B.3 detailliert besprochen. Sie bestehen in einer thermospannungslinearen Verschiebung der Spektren zu Desorptionsbeginn auf einen geeichten Punkt, die im unteren Temperaturbereich wirkt, sowie einer temperaturlinearen Korrektur, die bei höheren Temperaturen wirkt.

Fehler vom Typ 5 werden im experimentellen Teil unter III.B.4 ausführlich besprochen. Ein Beispiel für deren Auswirkungen ist in Kapitel IV.B.3 beschrieben. Auch Fehler vom Typ 6,7 und 8 werden im experimentellen Teil unter III.C diskutiert.

Schließlich bleiben die Punkte 3 und 4, die sich auf das Zeitverhalten der Temperaturmeßwertaufnahme beziehen. In III.B.4 ist die Funktion der Temperaturregelung ausführlich beschrieben. Die Temperaturmessung erfolgt zeitlich äquidistant mit 80 ms. Sie besteht in einer Integration der Thermoelementspannung über 20 ms. Die Verzögerung zwischen dem Abschluß dieser Messung und der Ausgabe der digitalisierten Temperatur beträgt ca. 50 ms. Gerechnet von der Mittelzeit der Integration ergibt sich daher eine Verzögerung von 60 ms.

Die Zeitintervalle, in denen mit dem 2. Rechner der Partialdruck und die Temperatur eingelesen werden, sind durch die Heizrate bestimmt. Sie sind nicht mit der Ausgabe der Temperatur des Rechners 1 korreliert. Bei geringen Heizraten spielt keine der Zeiten eine Rolle. Die Spektren sind immer um 60 ms verschoben, bei 1 K/s also lediglich um 0.06 K. Typische Meßzeiten des Datenrechners sind, bei 1 K/s und 150 K Intervall, 300 ms pro Kanal. Interferenz spielt daher keine Rolle.

Bei 50 K/s ändert sich das. Ein Meßintervall ist nur noch 6 ms breit, nur in jedem 13. Intervall wird eine neue Temperatur gelesen. Der Meßwert ist zu Beginn jedes 80 ms-Intervalls bereits 50 ms alt, also um 2.5 K verschoben, am Ende des Intervalls 130 ms bzw. 6.5 K. Solche Spektren sind nicht mehr interpretierbar. Um auch bei 50 K/s noch brauchbare Ergebnisse zu erzielen, wird bei allen Spektren, also auch bei denen mit mittlerer und kleiner Heizrate, die Temperaturachse analytisch rekonstruiert. In Abb.10 und 11 ist das Ergebnis zu sehen, das nicht geglättet wurde. Die Temperatur zwischen den Meßwerten ergibt sich durch lineare Interpolation, was in Anbetracht der kurzen Zeit eine gute Näherung ist. Ein Spektrum, das ohne Berücksichtigung der obigen Einflüsse geglättet würde, wiese eine Temperaturverschiebung von 4.5 K auf, die, z.B. in einem Isotherenplot, als physikalischer Effekt mißgedeutet würde.

Neben der Interferenz und der Verzögerung im Temperaturrechner, tritt durch die sukzessive Messung von Partialdruck und Temperatur im Datenrechner eine weitere Verzögerung auf. Sie beträgt konstant einen halben Kanal, falls nur ein integrierter Meßwert aufgenommen wird, und ist damit wesentlich geringer als obige Effekte. Auch sie wurde berücksichtigt.

Mittels der im experimentellen Teil besprochenen Differenzdruckmethode lassen sich im Prinzip die Untergründe eliminieren. Bei isothermen Spektren ist der Verlauf Rate gegen Untergrund für große Zeiten jedoch so ungünstig, daß auch diese Methode nicht ausreichend zuverlässige Informationen liefert. Warum die Anforderungen bei isothermer Desorption so hoch sind, soll im folgenden diskutiert werden.

Ordnungsplots, wie sie im vorigen Kapitel beschrieben wurden, sind ein geeignetes Mittel, um ITPD-Daten darzustellen. Auf den ersten Blick scheint es, als reiche ein Signal- zu Untergrund- Verhältnis von 1 % für normale Anwendungen aus. Ist man nur an dem Bedeckungsbereich nahe Vollbedeckung interessiert, z.B. an dem Bereich 0.3 bis 1.0 ML, so schätzt man als maximalen Fehler der Ordnung 1.5 % ab, bei einem Untergrund von 0.5 %.

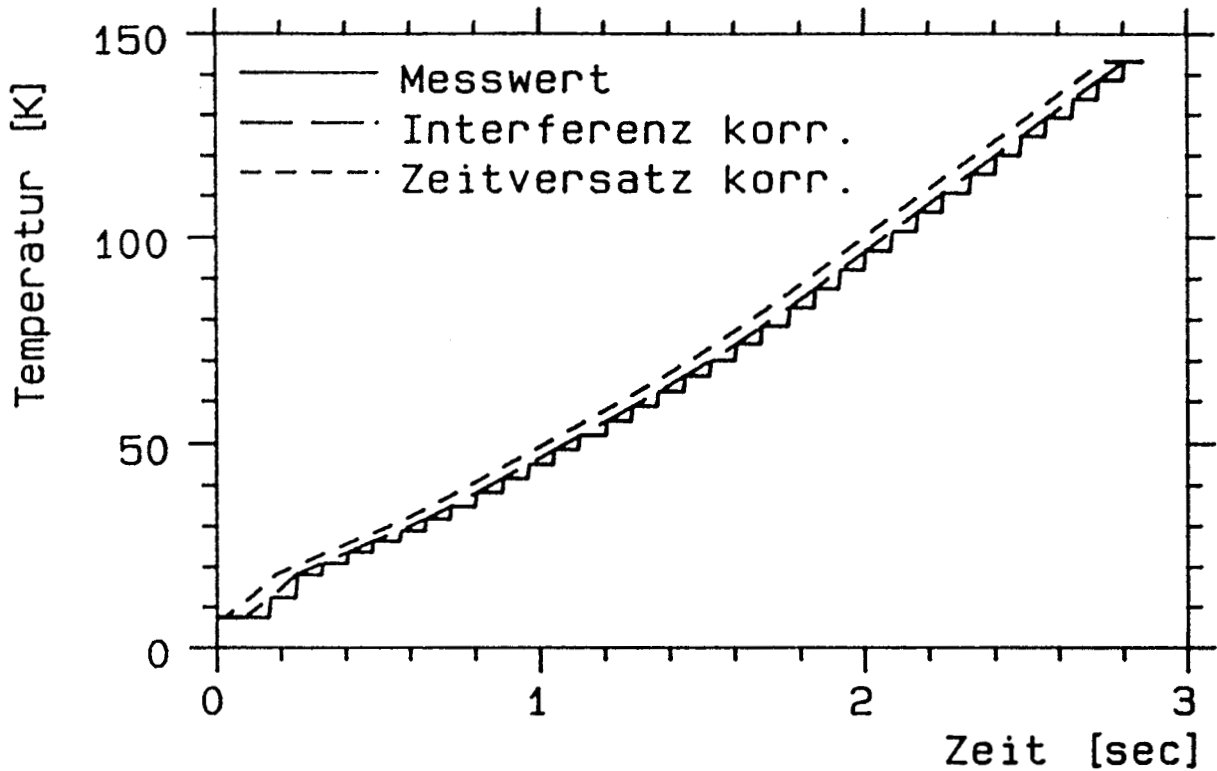


Abbildung II.D.10: Meßwert der Proben-Temperatur für ein TPD-Spektrum mit der Heizrate 50 K/s, sowie die Verläufe, die sich nach Korrektur von Interferenzen und Zeitversatz der Meßwertaufnahme ergeben. (keine Glättung!)

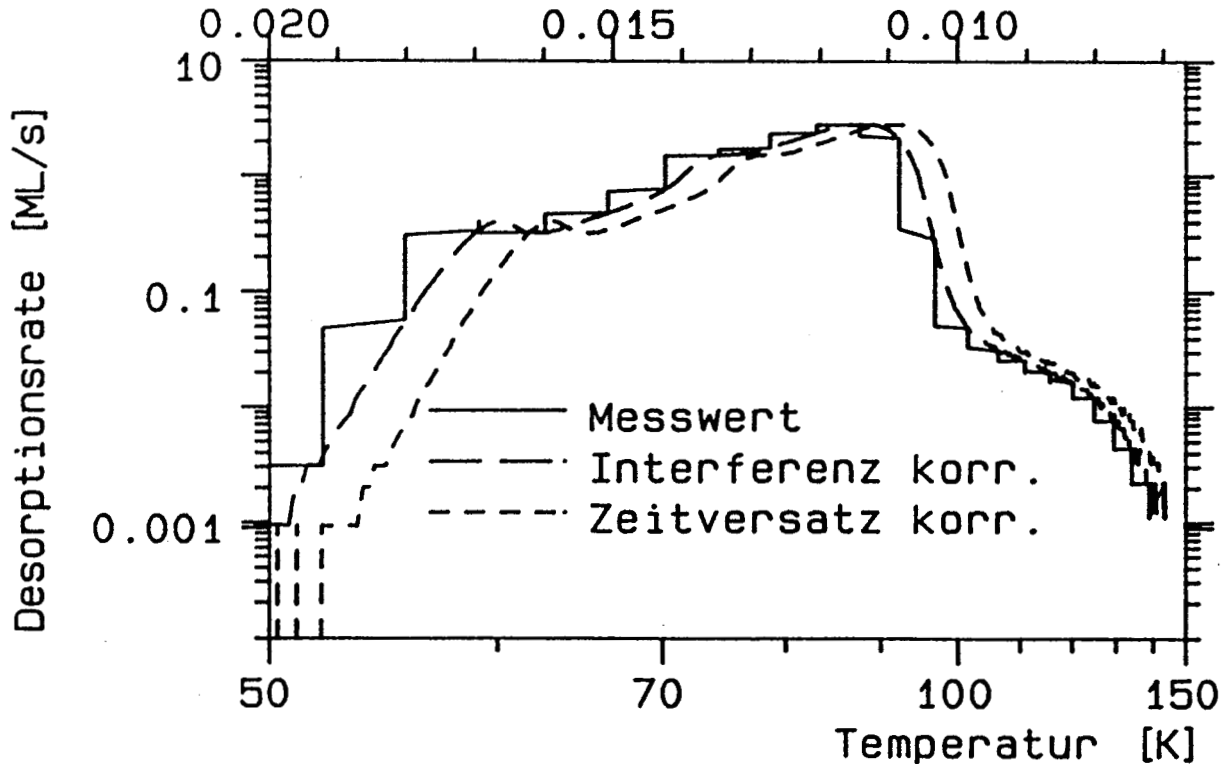


Abbildung II.D.11: Desorptionsrate gegen Temperatur für ein Xenon-TPD-Spektrum mit  $\beta = 50$  K/s. Korrektur der Interferenzen und des Zeitversatzes sind von entscheidendem Einfluß auf Form und Lage des Spektrums! (siehe Abb. 10)

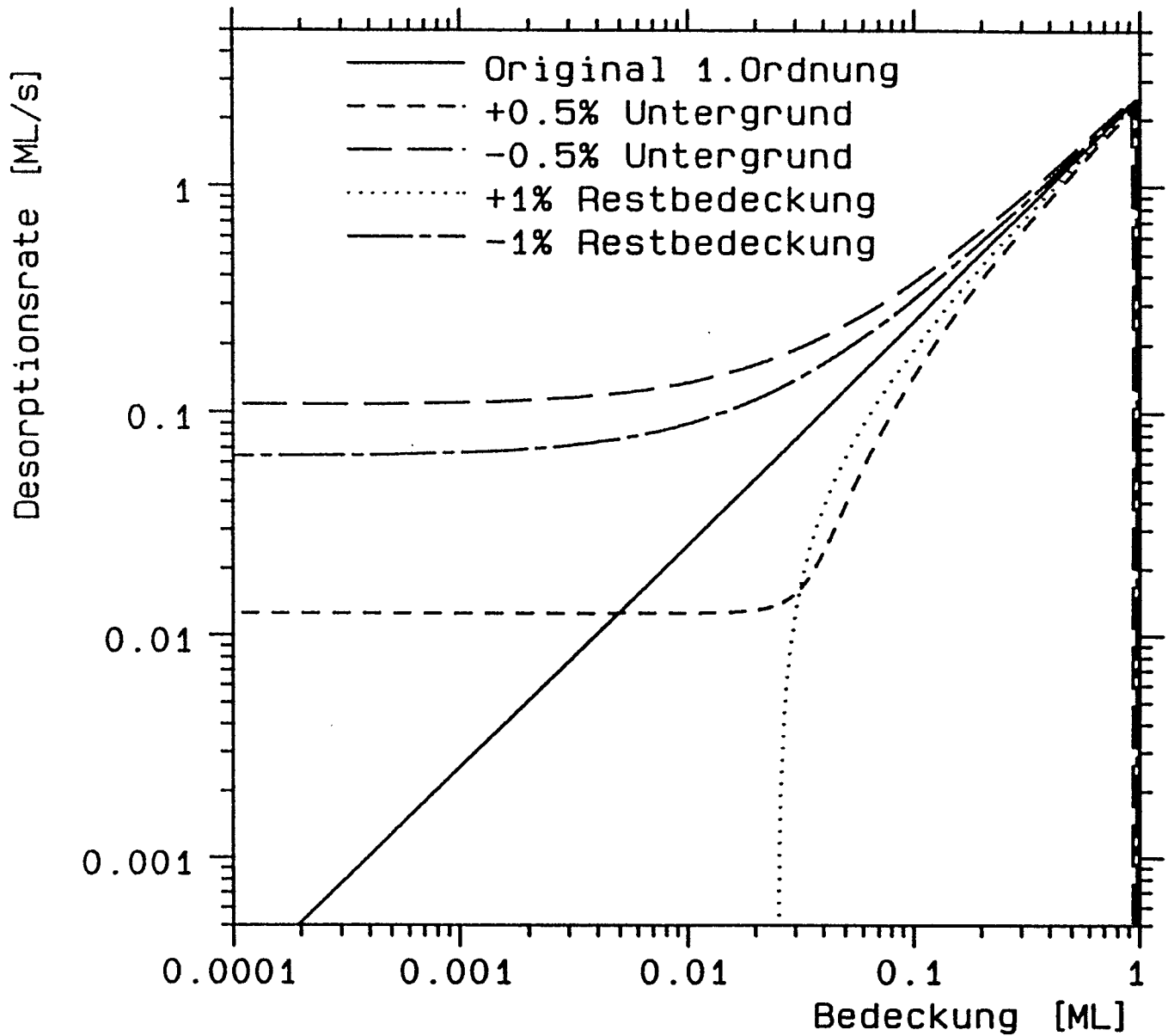


Abbildung II.D.12: Abb. II.D.12 zeigt die Problematik, die sich für die Auswertung der Ordnungsplots von ITPD-Spektren durch fehlerhaftes Untergrundabziehen oder falsche Bestimmung der Restmenge ergibt.

Abb.12 zeigt entsprechende Spektren. Bereits aus der Darstellung kann man erkennen, daß der Einfluß eher größer als vermutet ist. Die ausgezogene Linie entspricht einem Spektrum 1. Ordnung ohne Untergrund. Die beiden stärker abweichenden Kurven sind durch Addition bzw. Subtraktion eines linearen Untergrundes von 0.5 % der Signalhöhe zu Desorptionsbeginn entstanden. Das Monolagenintegral wurde beibehalten, eine Reskalierung hätte annähernd das gleiche Ergebnis ergeben. Ursache für die eigenwillige Form der Spektren ist die Beeinflussung beider Achsen, von Rate und Restintegral. Die Bedeckung auf dem Substrat wurde in beiden Fällen bei Desorptionsende mit 0 angenommen. Bereits diese Annahme ist kritisch, wie die beiden anderen Spektren zeigen. Es wurde jeweils ein Fehler bei der Bestimmung des Nulldurchgangs der Bedeckung von  $\pm 1$  % ML angenommen, ohne linearen Untergrund.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ausgleichsgeraden für den Bereich 0.3 bis 1.0 ML Bedeckung angegeben, zusammen mit den Korrelationskoeffizienten dieser Geraden:

Simulierter Fehler	Geradensteigung 0.3-1ML	Korrelationskoeffizient
$\pm 0$	1.00	1.000000
+0.5% lin.Untergr.	1.10	0.999899
- 0.5% lin.Untergr.	0.91	0.999928
+1.0% Restbedeck.	1.05	0.999969
- 1.0% Restbedeck.	0.95	0.999975

In einer oberflächlichen Interpretation kann man durch die hohen Korrelationskoeffizienten leicht verleitet werden, auf ein sicheres Interpretationsergebnis zu schließen. Wie man sieht, wird durch 0.5 % Untergrund ein Fehler der Geradensteigung von 10 % verursacht, nicht von 1.5 % wie zunächst abgeschätzt. Die Ursache ist die bereits erwähnte Beeinflussung beider Achsen. Um zuverlässige Ergebnisse auch nur im hohen Bedeckungsbereich zu erzielen, ist daher ein Signal-Untergrund-Verhältnis von mindestens  $10^{-3}$  erforderlich.

Um abwertenden Meinungen über Ordnungsplots entgegenzutreten, sei betont, daß dies nicht eine Eigenschaft dieser Darstellung ist, sondern in der Empfindlichkeit isothermer Messungen begründet ist. (Probleme dieser Art treten im Zusammenhang mit linearen Heizraten nicht auf, was auch für daraus rechnerisch abgeleitete ITPD-Spektren gilt.) Ordnungsplots bieten jedoch im Gegensatz zu impliziten Auswertemethoden die Möglichkeit, solche Fehler zu erkennen. Die Fehler zeigen sich dadurch, daß die Spektren im Grenzfall verschwindender Bedeckung nicht die Ordnung 1 annehmen, wie man erwarten würde, sondern einen horizontalen oder vertikalen Grenzwert. Durch probeweises Verändern der Restbedeckung und des Untergrundes ist es möglich, diese beiden Parameter unabhängig voneinander korrekt zu berücksichtigen, solange man von einem linearen Verlauf des Untergrundes ausgehen kann. In dieser Arbeit wurde von der Methode an

einigen Stellen Gebrauch gemacht, jedoch lediglich im Ratenbereich zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-4}$  ML/s, die einzige Ausnahme bilden die Neonspektren mit 3000 ML Startbedeckung, bei denen die Korrektur auch bei höheren Raten notwendig war.

# Kapitel III

## EXPERIMENTELLES

Für den technisch nicht interessierten Leser, der die Details des Kapitels überschlagen möchte, zunächst ein kurzer Überblick über die Eigenschaften der Apparatur:

Sie basiert auf einem UHV-System der Firma Varian, das durch eine Diffusionspumpe, eine Turbopumpe und diverse Hilfs- und Vorpumpen erweitert wurde. Das Gaseinlasssystem wurde durch 2 Gasduschen ergänzt, die sowohl Absolutmessungen des Haftfaktors als auch Variationen der Gastemperatur zulassen. Die Neukonstruktion des Probenhalters besteht aus einer doppelt-differentiell gepumpten Drehdurchführung und einem Helium-gekühlten Kryostaten. Die Probe ist durch Materialien, die die gegensätzlichen thermischen und elektrischen Anforderungen im Meßbereich zwischen 6 und 100 K und während des Reinigens bei 1600 K erfüllen, mit dem Kryostaten verbunden. Ihre Zugänglichkeit wird durch keine Strahlungsabschirmung beeinträchtigt. Die Temperatur wird durch zwei Chromel-Alumel Thermoelementpaare bestimmt, die durch Punktschweißen mit der Probe verbunden sind. Die Thermospannung wird mittels speziell präparierter Leitungen und einer hochgenauen Temperaturreferenz mit einer Wiederholgenauigkeit von 100 nV gemessen. Die durch Linearisierung der Spannung ermittelte Temperatur wird durch eine speziell für diesen Zweck entwickelte, programmierbare, mikroprozessor-gesteuerte Temperaturregelung kontrolliert, die die direkte Ohm'sche Proben-Heizung ansteuert. Zur Verkürzung der Regelzeiten bestimmt sie die für eine Temperatur notwendige Heizleistung aus vorangehenden Probeläufen, ist also selbstlernend. Als Analysemethoden stehen AES, LEED,  $\Delta\Phi$  sowie TPD zur Verfügung. Die vornehmlich eingesetzte Meßmethode TPD wurde im Laufe der Arbeit wesentlich verbessert. Durch Verwendung einer Glaskappe, nach einem Vorschlag von Feulner, sowie durch kapazitive Kontrolle der Meßgeometrie, konnten Dynamik und Reproduzierbarkeit erheblich gesteigert werden. Das als Detektor eingesetzte Quadrupolmassenspektrometer der Firma Balzers erlaubt, zusammen mit der rechnergesteuerten Meßwertaufnahme, die gleichzeitige Registrierung von bis zu 10 Teilchentypen unterschiedlicher Massen. Das Meßverfahren wird aufgrund der Dynamik von  $10^5$  als HRTPD (High Resolution Thermal Programmed Desorption) bezeichnet.



**Tabelle III.1:** Technische Daten der Apparatur

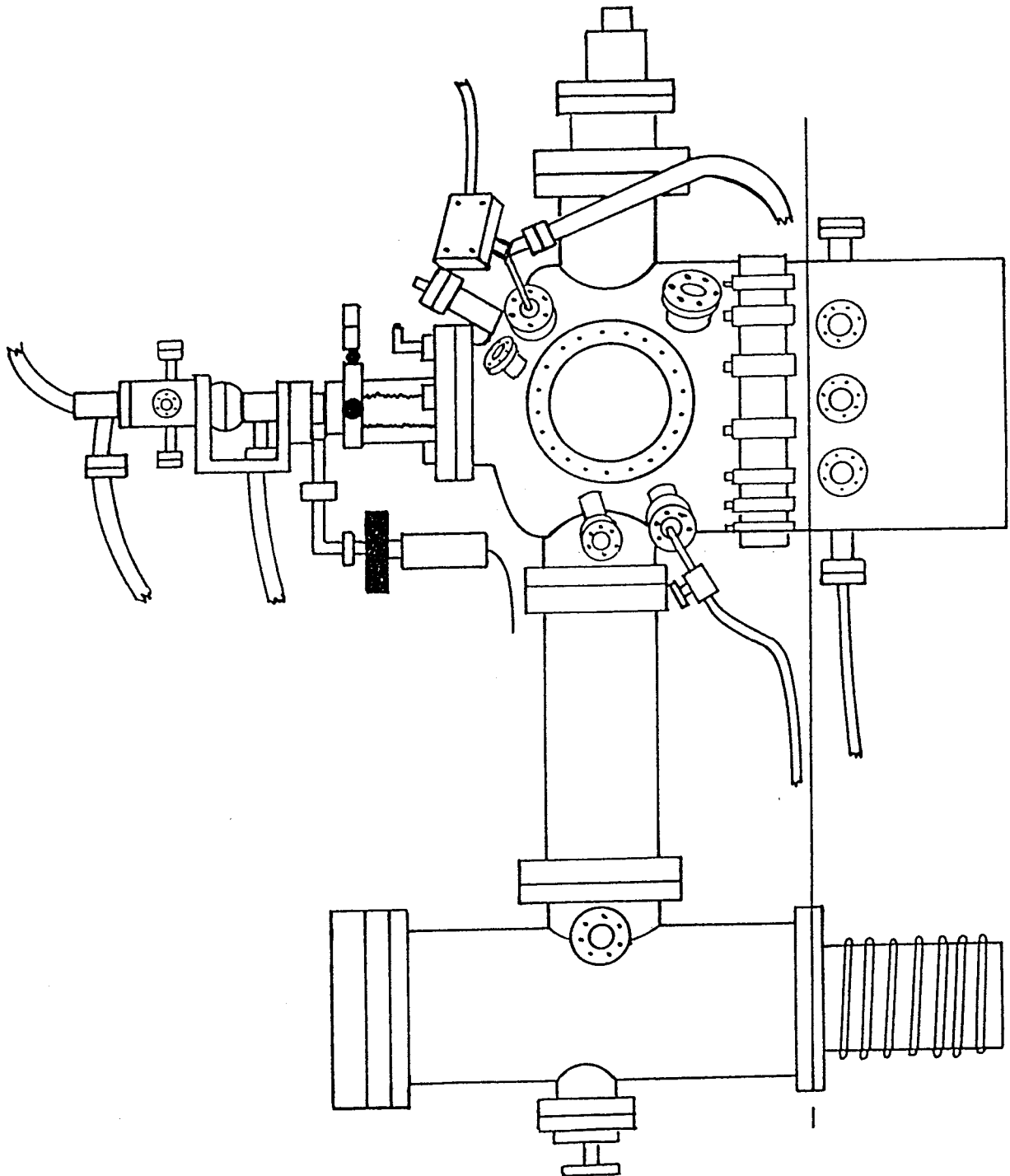
Basisdruck	$< 10^{-12}$ hPa (eingekühlt)
Saugleistung Kammer	2000 l/s (eingekühlt)
Kaltfahrzeit	3 min auf 6 K
He-Verbrauch	3.5 l/h
Temperaturbereich Probe	6 K – 1600 K
Heizverfahren	Ohmsche Heizung, max. 75 A
Heizratenbereich	0.01 – 70 K/s
Temperaturauflösung	25 – 70 mK
Temperaturabweichung	$< 100$ mK bei 0.01 – 5 K/s
Einschwingen nach T-Sprung	0.5 s auf 100 mK
Signal/Untergrundverhältnis	$10^5$
Nachweis der Raten	$10^{-6}$ – 50 ML/s
Zeitkonstante der Rate	8 ms
Readsorptionsrate	0.05 .. 1 (typisch 0.5)
Gastemperatur beim Dosieren	30 – 600 K

### III.A Vakuumkammer, Pumpsystem und begleitende Meßmethoden

Die Edelstahlkammer, in der die Messungen ausgeführt wurden (Abb.1, 2), geht auf eine ca. 15 Jahre alte Konstruktion der Firma Varian zurück. In der gekauften Ausführung ist sie in 2 Bereiche getrennt. Der Analysenteil, bestehend aus dem Quadrupol (Balzers QM 311), der LEED-Optik (Varian), dem Kelvinschwinger (Eigenbau Feulner) sowie den Gasduschen, nimmt die oberen 60 % des Gesamtvolumens von 100 l ein. Die Titansublimationspumpe und die Ionenpumpe sind unterhalb angeordnet. Ein Plattenventil trennt die beiden Bereiche. Die Diffusionspumpe ist über ein Verbindungsstück mit dem oberen Kammerteil verbunden.

Als Pumpen standen ursprünglich eine Ionengetterpumpe mit 200 l/s Saugleistung, bestehend aus 5 in seitlichen Taschen angeordneten Dioden, sowie eine stickstoffgekühlte Titansublimationspumpe zur Verfügung. Die Sublimationspumpe hatte eine bedampfbare Fläche von ca. 400 cm<sup>2</sup>, was günstigstenfalls einer Pumpleistung von 4500 l/s entspricht. Da beide Pumpen unterhalb eines Plattenventils angeordnet sind, wird die maximale Saugleistung durch dieses Ventil auf ca. 1000 l/s begrenzt. Zweck des Ventils ist die Abschottung der Pumpenkammer während des Dosiervorgangs. Beide Pumpen sind ungeeignet zum Abpumpen von Atmosphärendruck; zu diesem Zweck sind in dem Design von Varian zwei Sorptionspumpen vorgesehen.

An dieser Anordnung wurden im Laufe der Zeit wesentliche Änderungen notwendig:



**Abbildung III.A.1:** Die verwendete UHV-Apparatur: Links ist die Diffusionspumpe (Edwards EO4) mit  $L-N_2$ -Baffle zu sehen, rechts das Massenspektrometer und oben der  $L-He$ -gekühlte, drehbare und differentiell gepumpte Manipulator. Rechts oben befindet sich die heiz- und kühlbare Gasdusche.

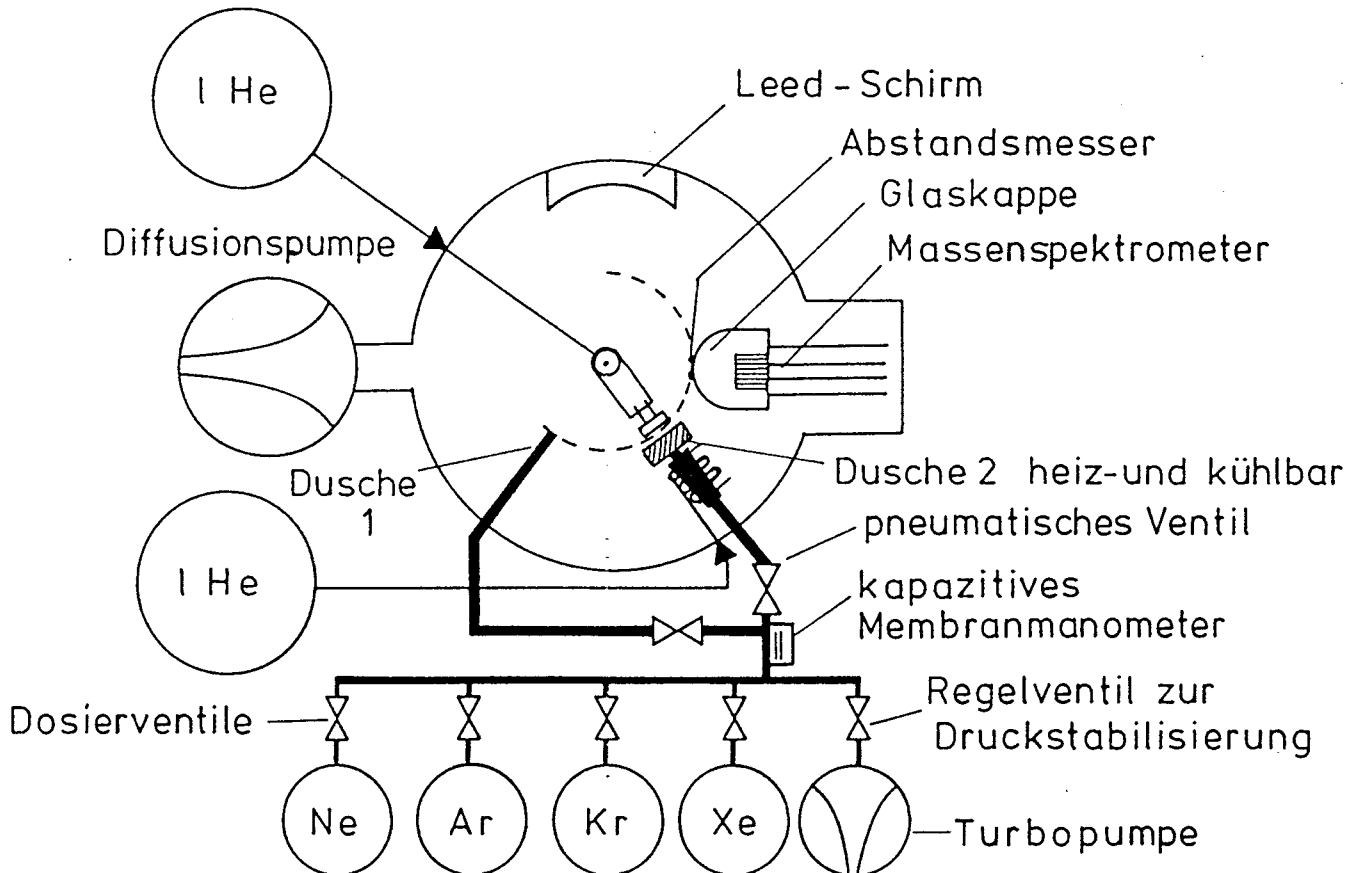


Abbildung III.A.2: Schemazeichnung der Meßapparatur.

Schäden an den Pumpelementen der Ionengetterpumpe machten den Austausch der Titanplatten vor Beginn der Experimente notwendig. Dabei wurden nur noch 4 der 5 Pumpentaschen bestückt. Um ähnliche Schäden in Zukunft zu vermeiden, wurde zur Schonung der Ionenpumpe an die Analysechamber eine Edwards-Diffusionspumpe mit 600 l/s Saugvermögen angeschlossen. Das Eindringen von Öldampf in die Kammer wird durch eine Kühlfalle zwischen Pumpe und Kammer vermieden, die als Nebeneffekt diese Saugleistung auf 200 l/s reduziert. In Verbindung mit einem kurzen Zwischenstück ergibt sich ein Saugvermögen von 160 l/s an der Kammer. Als sehr sinnvoll für die Stabilität des Enddrucks erwies sich dabei eine zweite Diffusionspumpe in Serie, die den Enddruck in der Hauptdiffusionspumpe von ca.  $8 \cdot 10^{-11}$  hPa auf  $< 3 \cdot 10^{-11}$  hPa senkt.

Da beim Abpumpen der belüfteten Kammer mittels der Sorptionspumpen Edelgase nicht gepumpt werden und auch der Enddruck dieses Pumpentyps ein Weiterpumpen mit der Diffusionspumpe nicht direkt ermöglicht, wurde als Ersatz für die Sorptionspumpen eine 50 l/s-Turbopumpe der Firma Balzers eingebaut, die im Normalbetrieb das Dosiersystem pumpt.

Die Kinetik von Edelgasen läßt sich mit diesem Aufbau sehr gut messen:

\* Die Ionenpumpe erlaubt das problemlose 'Halten' des Drucks, solange nur die

Abdampftrate der Kammerwände zu bewältigen ist. Um zu vermeiden, daß diese Pumpe durch Edelgase, die sie konstruktionsbedingt fast nicht pumpen kann, beschädigt wird, wird sie im Meßbetrieb, insbesondere während des Dosierens, ausgeschaltet. Nach Beendigung einer Meßreihe, nachdem der Kryohalter aufgetaut ist und alle physisorbierten Gase freigegeben hat, wird sie eingeschaltet.

- \* Die Titansublimationspumpe ist bestens geeignet, um aus dem Dosiergas stammende Fremdgase zu entfernen, soweit diese nicht schon beim ersten Stoß mit der Probe haften und diese direkt verschmutzen. Edelgase werden von ihr nicht gepumpt, es sei denn, die Temperatur von flüssigem Stickstoff, mit dem sie gekühlt wird, reicht aus, um das Edelgas zu physisorbieren, was bei Xenon der Fall ist. Vor Messungen mit Xenon wurde daher immer ein frischer Titanfilm verdampft, die Sublimationspumpe aber nicht eingekühlt, um Schwankungen im Xenon-Partialdruck in der Kammer durch Adsorption-Desorption an Teilen der Pumpe, die sich gerade auf der Grenztemperatur der Physisorption befinden, zu vermeiden.
- \* Der Vorteil der Diffusionspumpe liegt darin, daß die Atome/Moleküle wirklich aus der Kammer entfernt werden, 'Memory'- oder 'Sättigungs'-Effekte also ausscheiden. Die Diffusionspumpe war während fast aller Messungen geöffnet; bei den Gasen Neon, Argon und Krypton während Adsorption und Desorption, bei Xenon bei einem Teil der Experimente nur während der Desorption, um Kryotrapping in der immer eingekühlten Kühlfalle der Pumpe (wie bei der Sublimationspumpe) zu vermeiden.
- \* Der wichtigste Teil der Pumpleistung wird von der Oberfläche des Kryostaten erbracht, dessen Pumpleistung im eingekühlten Zustand bei ca. 2000 l/s liegt, ermittelt durch Vergleich mit der Saugleistung der Diffusionspumpe nach Berücksichtigung aller Leitwertbegrenzungen. Dies entspricht einer wirksamen Fläche von 200 cm<sup>2</sup>.

Im Laufe der Messungen ergaben sich Probleme mit der Ionenpumpe. Der Startvorgang wurde immer schwieriger, schließlich ließ sich die Pumpe gar nicht mehr starten, die Pumpelemente hatten Kurzschluß. Als Ursache zeigte sich nach Ausbau der Pumpelemente, daß die Titansublimationspumpe, deren Verdampfer zum Teil optische Verbindung mit der Ionenpumpe hat, nicht nur den gesamten unteren Teil der Kammer mit einem porösen, abblätternden Film überzogen hatte, sondern auch einige der Isolatoren der Ionenpumpe. Die Überschlüge, zu denen es trotz der integrierten Kriechstrecken kam, hatten zur fast völligen Zerstörung der Isolatoren geführt. Nach Abschmiegeln der Wände, Reinigung der noch funktionsfähigen und Ersatz der zerstörten Isolatoren durch Drehteile aus bearbeitbarer Keramik war die Pumpe wieder voll funktionsfähig. Die Sub-

limationspumpe wurde bei dieser Gelegenheit mit einem Kupferblech abgedeckt, um die optische Verbindung zwischen Verdampferquelle und Ionenpumpe zu unterbrechen.

Neben diesen Pumpen, die für den Druck in der Hauptkammer verantwortlich sind, gibt es noch zwei weitere. Sie sind notwendig, um Einströmung durch eine differentiell gepumpte Drehdurchführung zu verhindern, die der Rotation des Probenhalters um seine Längsachse dient. Der von der Firma Vacuum Generators gelieferte Durchführungstyp mit 2 Teflonringen erwies sich in Vorversuchen als nicht ausreichend dicht für UHV. Da zum Konstruktionszeitpunkt kein weiterer Anbieter auf dem Markt war, wurde eine getrennte zweite differentielle Pumpstufe, die aus einem Balg und einem Teflonring besteht, entwickelt und in Serie geschaltet. Die erste Stufe wurde durch eine 2-stufige Drehschieberpumpe gepumpt, die zweite Stufe durch eine 2 l/s-Ionenpumpe. Durch diese Anordnung konnte die Einströmrates auch bei Drehbewegungen auf  $< 10^{-10}$  hPa l/s gesenkt werden. Im Laufe der Messungen verschlechterte sich dieser Wert jedoch wieder, was am entsprechend erhöhten Strom in der Ionenpumpe ersichtlich war. Beim Zerlegen der Drehdurchführung erwies sich die sehr schlechte Qualität der verwendeten Teflonringe sowie die Oberflächenbeschaffenheit der Metaldichtflächen als die Ursache. Die Teflonoberfläche hatte eine schuppige Beschaffenheit, die bei jedem Drehvorgang zur Ablösung von Teflonteilen führte. Ringe einer auf den Bau von Dichtringen spezialisierten Firma, die daraufhin eingebaut wurden, führten zu wesentlich geringerem Abrieb. Außerdem wurden die Metall-Gleitflächen poliert, wodurch völlig stabiler Betrieb über die restliche Meßzeit erreicht werden konnte, trotz Ausheizzyklen über 200°C.

Zur Aufrechterhaltung des Vakuums im Störfall sind folgende Schutzmaßnahmen integriert:

- \* Alle Leitungen zu den Drehschieberpumpen sind mit elektrischen Ventilen versehen, die im Störfall automatisch geschlossen und erst nach einer Verzögerungszeit von 1-2 min nach Wegfall der Störung wieder geöffnet werden.
- \* Die Drehschieberpumpe, mit der die differentiell gepumpte Drehdurchführung betrieben wird, ist mit einem 'Vakuumpeservoir' von ca. 25 l verbunden. Wenn bei Stromausfall das Ventil zwischen Pumpe und Durchführung schließt, kann eine Zeitspanne von 12 h ohne Ansteigen des Kammerdrucks über  $2 \cdot 10^{-10}$  hPa völlig stromlos überbrückt werden.
- \* Die Turbopumpe, die im Normalbetrieb das Dosiersystem pumpt, ist zusammen mit der Ionenpumpe der Drehdurchführung sowie den Diffusionspumpen und den zugehörigen Drehschieberpumpen an einen Wechselmechanismus angeschlossen. Dieser wählt bei Stromausfall aus den im Labor vorhandenen Stromkreisen (Labornetz, Notstrom, Putzstrom) denjenigen aus, der noch Strom führt oder am schnellsten restauriert wird. Nach kurzem Schließen der Vorvakuumleitungen in der Umschaltphase laufen diese Pumpen daher meist durchgehend, da das Putznetz wesentlich stabiler ist als das Notstromnetz (!).

- \* Das Ventil der Kühlfalle, mit dem Diffusionspumpe und Analysenkammer getrennt werden können, ist mit einem Motor versehen, der in Kombination mit einem selbstentwickelten Steuergerät sowohl bei Stickstoffmangel (der durch einen PTC-Widerstand festgestellt wird), als auch bei Stromausfall – in diesem Fall mittels eines integrierten Akkus – das Ventil schließt. Öl aus der Diffusionspumpe kann so nicht in die Kammer kommen.

Um, ausgehend vom belüfteten Zustand, in der Meßapparatur UHV-Bedingungen zu erreichen, wird folgende Prozedur angewandt: Mit Turbopumpe und Drehschieberpumpe wird die Kammer von 1 bar auf  $10^{-4}$  hPa gepumpt. Die Turbopumpe übernimmt dabei zunächst die Funktion einer Öldampfsperre, mit sinkendem Druck dann den wesentlichen Teil der Kompression des Gases. Bei  $10^{-4}$  hPa wird das Ventil zur Diffusionspumpe geöffnet (Kühlfalle eingekühlt), woraufhin der Druck auf  $10^{-7}$  hPa sinkt. Bei diesem Druck wird die Kammer bei ca.  $200^{\circ}\text{C}$  12 h ausgeheizt. Während der folgenden Abkühlphase der Kammer wird die stark verschmutzte Kühlfalle der Diffusionspumpe durch Ausblasen des flüssigen Stickstoffs grob gereinigt und anschließend bei erneut eingekühlter Kühlfalle und noch warmer Kammer alle Heizfäden, insbesondere der der Gasdusche, ausgeheizt. Nach dem vollständigen Abkühlen der Kammer wird die Kühlfalle für 6 h bei  $200^{\circ}\text{C}$  und geschlossenem Ventil ausgeheizt.

Als Basisdruck stellen sich im störungsfreien Betrieb folgende Werte ein:

- \* warmer Kryostat:  $\sim 1 * 10^{-11}$  hPa
- \* kalter Kryostat:  $< 1 * 10^{-12}$  hPa

Der zweite Wert liegt bereits unter der sinnvollen Anzeige des zur Druckmessung verwendeten Leybold-Ionisationsmanometers. Die Röntgengrenze wird bei Bayard-Alpert Röhren mit  $2 * 10^{-11}$  hPa angegeben. Eine Extraktorröhre ist bei diesen Drücken, im Gegensatz zur üblichen Auffassung, nicht geeignet. Ihre niedrigere Röntgengrenze kommt durch starke Memory-Effekte nicht zum Tragen, obwohl ESD-Effekte ebenfalls verringert sein sollten (Redhead [1]). U.U. verhindert gerade dieser geringere ESD-Effekt eine Selbstreinigung der Röhre. Da die Bayard-Alpert Röhre jedoch geringere Drücke anzeigt als die Extraktorröhre, kann die Röntgengrenze nicht die entscheidende Rolle spielen. Meßfehler durch Leckströme im Sockel (falsches Vorzeichen) oder Offset des Meßverstärkers (Abklemmen des Kollektors), konnten ausgeschlossen werden. Zur Überprüfung der Drücke kann außerdem die Druckabsenkung während des Einkühlens des Kryostaten herangezogen werden, das Verhältnis der Saugleistungen von mehr als 1:10 ergibt die gleiche obere Grenze, wenn man  $1 * 10^{-11}$  hPa als Startwert voraussetzt.

Im Betrieb zeigen sich einige besondere Eigenschaften dieser Pumpenkombination:

Wird die Diffusionspumpe nachts geschlossen und nur die Ionenpumpe in Betrieb gelassen, so beträgt der Druck nach einem Tag nicht mehr  $\sim 1 * 10^{-11}$  hPa, sondern  $\sim 4 * 10^{-11}$  hPa, und zwar weitgehend unabhängig vom kurzfristigen Öffnen oder

Schließen der Diffusionspumpe. Diese Änderung ist mit dem Massenspektrometer nicht erfassbar. Vermutlich ist der Massenbereich des QMS von 1 bis 300 amu nicht ausreichend, um das ganze Molekül nachzuweisen, und die Zerfallsprodukte sind zu unspezifisch und gering, um sich vom immer vorhandenen ESD-Untergrund abzuheben.

Bei gleichzeitigem Betrieb von Ionen- und Diffusionspumpe ist bei geschlossenem Ventil zwischen Pumpe und Kammer der resultierende Druck in Pumpe und Kammer geringfügig höher als bei geöffnetem Ventil. Offensichtlich wirken die beiden Pumpen wechselweise sehr effektiv auf die Anteile des Restgases, die der andere Typ nicht pumpt.

Aus den geschilderten Pumpeneigenschaften ergibt sich folgender typische Weg eines Edelgasatoms nach Verlassen der Gasdusche:

Das Atom trifft entweder die Probe, wo es mit der Haftwahrscheinlichkeit adsorbiert wird, oder, u.U. nach mehreren Stößen mit der inerten Wand, die Oberfläche des Kryostaten (Andere Pumpen sind ca. 10-fach ineffektiver). Die zuerst auf der Probe adsorbierten Atome sammeln sich während des nachfolgenden Meßvorgangs ebenfalls auf der Kryostatoberfläche. Während der Reinigungsprozedur im Anschluß an jede Messung wird der größte Teil des Kryostaten so warm, daß das Edelgas desorbiert und von der Diffusionspumpe gepumpt wird. Die Restmenge wird erst beim Auftauen des Kryostaten frei.

Die folgenden Meßverfahren stehen zur Probencharakterisierung zur Verfügung:

- \* Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)
- \* Beugung langsamer Elektronen (LEED)
- \* Messung der Austrittsarbeit ( $\Delta\Phi$ )
- \* Hochaufgelöste Temperaturprogrammierte Desorption (HRTPD)

LEED- und AES-Messungen werden mit einer Standard 4-Gitter-LEED-Optik der Firma Varian durchgeführt. Die LEED-Kanone wird komplett mittels der Varian-Versorgung betrieben. Im Auger-Modus, wenn die Optik als Bremsfeldanalysator benutzt wird, ist nur die Kanone an das Original-Steuergerät angeschlossen. Eine selbstgebaute Versorgung von Feulner [2] wird zum Betrieb des Detektorteils verwendet.

Da das Steuergerät von Varian den Anforderungen nicht genügte, wurden Strahlstromregelung und Beschleunigungsspannung verbessert. Der Emissionsstrom wurde, statt der passiven Siebung mit einer Drossel, aktiv von parasitären 100 Hz-Störungen befreit, und die Einstellbarkeit und Konstanz der LEED-Spannung wurde verbessert.

Die Kelvin-Sonde ist eine Konstruktion von Pfnür, Feulner und Engelhardt [3]. Sie ermöglicht bei 1 Hz Bandbreite eine Auflösung von  $0.1 \text{ meV}_{r.m.s.}$ . Austrittsarbeytmessungen wurden zur Messung der Kohlenstoffverunreinigung verwendet.

Im Laufe der Arbeit erwies sich HRTPD als ein empfindlicheres Hilfsmittel zur Detektion von Verunreinigungen. In Verbindung mit Xenon lassen sich damit Kontaminationen

z.B. von Kohlenstoff  $< 0.1$  % ML und Sauerstoff  $< 0.02$  % ML detektieren. Die Methode setzt jedoch detaillierte Kenntnisse des speziellen Adsorbatsystems voraus.

## III.B Probe

### III.B.1 Kryostat, Probenaufhängung

In der Literatur ist eine Vielzahl von Probenaufhängungen beschrieben. Die meisten sind mit einer Stickstoffkühlung ausgerüstet, nur wenige sind für die Kühlung mit flüssigem Helium geeignet. Betrachten wir die Kriterien zur Beurteilung einer Kryo-Probenaufhängung. Die Reihenfolge in der folgenden Tabelle entspricht der Wichtigkeit für Kinetikmessungen an gereinigten Einkristallproben unter UHV-Bedingungen:

- \* Tiefste erreichbare Temperatur.
- \* Höchste erreichbare Temperatur (Reinigung).
- \* Anschlußmöglichkeiten für Heizung und Thermoelement.
- \* Konstanz der Temperatur.
- \* Konstanz der Pumpwirkung (geringes Restgas).
- \* Zugänglichkeit der Probenfläche für Messung.
- \* Kaltfahrzeit nach dem Reinigungsvorgang (Restgasadsorption nach Aufheizen).
- \* Zahl der mechanischen Freiheitsgrade.
- \* Auswirkung thermischer Strahlungsquellen auf die Probentemperatur (heiße Filamente).
- \* Heliumverbrauch.
- \* Aufwand beim Probenwechsel.

Eine typische Stickstoffkühlung ist in [1] beschrieben. Ihr Temperaturbereich umfaßt 77-1300 K, die Kaltfahrzeit beträgt 4 min von 1300 K auf 100 K, Strahlungsschilde sind nicht notwendig und Rotation um die Längsachse ist möglich. Wesentlich tiefere Temperaturen als 77 K sind mit  $\text{LN}_2$ -Kryostaten selbst durch Abpumpen nicht erreichbar.

Bei Manipulatoren mit Heliumkühlungen liegt die durch das Kühlmedium bedingte Grenze erheblich tiefer, die Kaltfahrzeiten sind jedoch teilweise indiskutabel lang: Durch schlechte Ankoppelung der Probe an den He-Tank sind bis zu 90 min beschrieben



[2], trotz eines 4-fachen Strahlungsschildes. Solche Zeiten sind bei üblichen UHV-Experimenten nicht mehr vertretbar, da Restgasadsorption in diesem Zeitraum die Reinigungsprozedur ad absurdum führen würde. Die meisten He-Kryostate arbeiten mit mindestens einem Strahlungsschild und benutzen flüssigen Stickstoff zu dessen Kühlung. Die Wärmeeinleitung, die durch den Anschluß der Stromzuführungen an die Probe hervorgerufen wird, ist meist inkompatibel mit der an der Probe zur Verfügung stehenden Kühlleistung; in solchen Fällen erfolgt die Heizung durch Elektronenstoß. Die folgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der beschriebenen Probenaufhängungen.

**Tabelle III.B.1: Probenaufhängungen**

Ref.	T-Ber.	Kaltfahrzeit	Freiheit	LN <sub>2</sub>	Schild	Heizung	Halterung
[2]	5.5–800K	90 min → 6K	dreher	ja	4-fach	E-stoß	Löten
[3,4]	7 –2200K	?	dreher	ja	2-fach	direkt	Nb-Stab
[5]	8 –1000K	5 min → 8K	dreher	–	1-fach	E-stoß	W-Stab
[6]	10–1300K	10 min → 10K	dreher	ja	1-fach	direkt	Klemmen
[7,8]	~ 15K	?	?	?	?	?	?
[9]	20–100K	20 min → 40K	–	–	1-fach	–	Klemmen
[10]	20–2000K	?	dreher	–	–	E-stoß	Ta-Stab
[11]	20–1200K	?	dreher	–	1-fach	?	?
[12]	23–1400K	?	dreher	–	1-fach	direkt	Mo-Feder
[13]	30–1600K	5 min → 80K	dreher	ja	1-fach	E-stoß	Ta plan
[14]	40–1500K	15 min → 60K	Cu-Band	–	1-fach	direkt	Mo/W-Stab
[15]	?	?	dreher	ja	2-fach	direkt	Ta-stab
[16]	0.3–320K	?	–	ja	2-fach	direkt	geschlossen
[17]	1.6–400K	?	–	?	3-fach	direkt	geschlossen

Die beiden letzten Kryostate sind Calorimeter, die keinen Zugang zur Probe von außerhalb des Kryostaten erlauben. Für Kinetikmessungen der hier beschriebenen Art sind sie daher unbrauchbar. Einige der Autoren sind mit der Angabe von Daten recht sparsam; z.B. ist in [7,8] nur ein Schätzwert für die tiefste Temperatur angegeben: die zweite Veröffentlichung beruft sich auf die erste, die einen Hinweis auf eine noch zu schreibende Veröffentlichung (die zweite?) enthält.

Angaben über den LHe-Verbrauch sind selten, sie bewegen sich zwischen 1 l/h und 8 l/h. Die Temperaturangaben sind von unterschiedlicher Qualität. In einem Fall wird die tiefste Temperatur durch Vergleich der Desorptionsraten mit Dampfdruckkurven aus der Gasphase ermittelt [7], in anderen Fällen wird die ohne Eichung sehr fragwürdige Messung mit Thermoelementen als Standard verwendet. Zwei Konstruktionen sind bemerkenswert:

Einerseits der Manipulator von Strongin et al. [3,4], da er bereits 1971 brauchbare Ergebnisse lieferte, andererseits die Konstruktion von Beckerle et al. 1988 [5], da sie wohl den gelungensten Kompromiß darstellt. Beide Konstruktionen sind jedoch für die hier notwendigen Anforderungen ungeeignet. Die erste ist mit ihrer zweifachen Abschirmung und einer sehr kleinen Öffnung zur Probe ( $\varnothing$  4.8 mm, Tiefe ca. 25 mm) für viele Meßmethoden unbrauchbar, insbesondere für TPD. Die zweite Konstruktion besitzt ebenfalls einen für TPD ungünstigen Schild und verwendet zum Heizen der Probe Elektronenstoß bzw. im unteren Temperaturbereich vermutlich Strahlung. Beide Heizverfahren sind in Verbindung mit TPD wegen der großen Zeitkonstanten und möglicher ESD-Effekte unbrauchbar.

Zum Messen von Edelgasen, insbesondere von Neon und Argon war daher eine Neukonstruktion notwendig. Der Manipulator besteht, wie einige aus der obigen Tabelle 1, aus zwei Teilen: Dem Kryostaten, der die notwendige Kühlleistung zur Verfügung stellt und der Probenaufhängung, die diese auf die Probe überträgt und für eine gute Ankopplung der Heiz- und Meßleitungen an die Probe sorgt.

#### *Kryostat:*

Der Kryostat und der zum Transfer aus der Vorratskammer notwendige Ne-Heber wurden von der Firma Air Products gekauft. Wegen wesentlicher Konstruktionsmängel mußten sie geändert bzw. ergänzt werden. Das Arbeitsprinzip weicht etwas von dem üblicher Kryostaten ab:

Es handelt sich um einen 'constant flow'-Kryostaten mit Gegenstromprinzip; Helium-Heber und Verdampfer bilden eine konstruktive Einheit. Aus der Heliumkanne werden mittels zweier Kapillaren ein Hauptstrom- und ein Nebenstromanteil von flüssigem Helium entnommen. Der Hauptstrom gelangt über eine ca. 0.2 mm dicke Kapillare in den Kryostaten, wo in einem Sinterkörper die Verdampfung des Heliums und damit der Wärmeübertrag stattfindet. Über die gesamte Länge des Hebers wird diese Kapillare umschlossen von einer zweiten Kapillare mit größerem Durchmesser, die vom Nebenstrom durchflossen wird. Dadurch wird eine weitgehende Abschirmung des Hauptstroms von der Umgebungstemperatur erreicht. Zusätzlich wird der Nebenstrom in einer dritten Kapillare etwa 2/3 des Weges wieder zurückgeleitet, wodurch eine Gegenstromkühlung erreicht wird. Der gesamte Komplex befindet sich innerhalb einer gemeinsamen Superisolation und ist in einem evakuierten flexiblen Balgsystem angeordnet. Der Vorteil der Aufteilung in 2 Ströme liegt in der Verringerung der Probleme, die sich durch Rückstau von in der Kapillare durch Wärmezufuhr gebildetem He-Gas ergeben, da das Gas im Nebenstrom, der von einer getrennten Pumpe versorgt wird, anfällt und daher keine Druckschwankungen im Hauptstrom verursachen kann. Der Nebenstrom beträgt typisch 10-20 % des Gesamtstroms.

Diese sehr effektiven Maßnahmen des Herstellers alleine hätten jedoch nicht ausgereicht, einen für diese Experimente ausreichend konstanten Fluß sicherzustellen. Die normalerweise verwendeten Drehschieberpumpen haben ein konstantes, druckunabhängi-

ges Saugvermögen. Wenn in der Kapillare durch Wärmezufuhr Helium verdampft, so vergrößert sich, je nach Endtemperatur, dessen Volumen erheblich. Da jedoch das pro Zeiteinheit gepumpte Volumen konstant bleibt, führt dieser Gas-Anteil zu stark verringertem Massefluß. Dadurch wird anteilig noch mehr Helium an den Wänden verdampft, solange bis so wenig flüssiges Helium in der Kapillare übrig ist, daß Expansion durch Verdampfen keine Rolle mehr spielt. Durch diesen Mechanismus kommt es zu Kipp-schwingungen des Helium-Stroms im Bereich von 0.1 – 1 Hz. Sie treten bei kleinem Fluß auf und sind bei dem verwendeten Heber je nach Pumpentyp unterhalb von ca. 5 l/h als 20prozentige Druckschwankungen beobachtbar. Aufgrund der, verglichen mit Raumtemperatur, typisch  $10^4$ -fach besseren Wärmeleitfähigkeit der Metalle und der wesentlich geringeren Wärmekapazität, folgt die Temperatur an der Probe diesen Schwankungen im Heliumfluß.

Um diese Schwingungen zu vermeiden, bieten sich 2 Möglichkeiten an:

- \* Transport des Heliums durch Überdruck.
- \* Konstanter Differenzdruck statt konstantem Volumen.

Die erste Möglichkeit wurde verworfen, da dabei die Kanne unter Überdruck stehen würde, was zwar zulässig wäre, aber neue Probleme verursachen würde, z.B. Verdampfung bei der anschließenden Entspannung und fehlende Möglichkeit zum Abpumpen.

Die zweite Möglichkeit wurde auf sehr einfache Weise realisiert. Ein großer Behälter wurde als Buffervolumen verwendet. Für die Höhe der Druckschwankungen ist das Verhältnis 'verdampfte Heliummenge' zu 'Volumen, in das die Verdampfung erfolgt' maßgebend. Das Volumen muß so groß sein, daß es den Druck über die Zeit der Kipp-schwingungen mittelt. 5-20 l in Haupt- und Nebenstrom erwiesen sich als ausreichend zur vollständigen Beseitigung der Instabilitäten. Beim Betrieb der Gasdusche, die weiter unten beschrieben wird, war das Buffervolumen aufgrund des nur rudimentären Kryostaten noch erheblich wichtiger. Das Prinzip ließ sich bei anderen Kryostaten mit großem Erfolg ebenfalls anwenden [18,19,20].

Das Helium, das möglichst gleichmäßig aus der Kapillare austreten soll, wird im Sinterkörper verdampft und gelangt über ein konzentrisches Rohr, das den bis zum Sinterkörper in den Kryostaten eintauchenden Heber umschließt, zur 18 m<sup>3</sup>/h-Drehschieber-Pumpe. Dadurch wird erneut mit dem Rückstrom gekühlt. Die Spitze des Kryostaten wird von einem Kupferteil gebildet, das auf der Unterseite im UHV ein blindes Gewindeloch aufweist, an das die Probenhalterung angeschraubt werden kann.

Diese an sich gut durchdachte Konstruktion der Firma Air Products hat Schwachstellen. Die erste zeigte sich, nachdem ca. 1000 l Helium verbraucht waren. Der Heber wurde anfänglich nach jedem Einkühlvorgang, also ca. nach 10-20 l, aus dem Kryostaten entfernt. Dies führte bei dem ca. 12.5 mm dicken Edelstahlrohr mit 0.2 mm Wandstärke zu Stauchungserscheinungen, da zu der Wand des Kryostaten nur ein Zwischenraum von ca. 0.1 mm blieb. Um den Heber weiter verwenden zu können, wurde er nur noch

in unumgänglichen Fällen aus dem Kryostaten entfernt; außerdem wurde das Rohr des Kryostaten um 0.1 mm gehont, wobei große Vorsicht notwendig war, um Späne, die den Sinterkörper verstopfen könnten, nicht ins Innere gelangen zu lassen, und um die Wandung nicht zu dünn zu machen. Nach dieser 'Operation' war der Kryostat wieder benutzbar, wenn auch mit obigen Einschränkungen.

Die zweite Schwachstelle zeigte sich im Betrieb, als die Testphase bereits abgeschlossen war: Nach einem normalen Meßtag ließ sich der Kryostat nicht mehr tiefer als 150 K kühlen. Nach einigen Versuchen, das sonst in solchen Fällen übliche Kondenswasser durch Abpumpen zu entfernen, zeigte sich beim Herausziehen des Hebers, daß er an einer Stelle völlig kollabiert war. Das Rohr, das die Kapillaren umgab, war soweit nach innen gedrückt, daß es an der gegenüberliegenden Rohrwandung anlag! Trotz des hohen Drucks, der für diese Kaltverformung aufgrund der rotationssymmetrisch angreifenden Kräfte notwendig war, ist vermutlich eine kleine Menge Helium, die beim Auftauen des Kryostaten zwischen den konzentrischen Rohren verdampfte, für den Schaden ausreichend gewesen. Aus Zeit- und Kostengründen wurde der Heber durch vorsichtiges Aufschneiden des Edelstahlrohres repariert, ohne die innenliegenden Kapillaren, die an der Schadenstelle am Rohr anlagen, zu beschädigen. Das Ersatzrohr wurde entsprechend dünner gewählt, um Probleme beim Einführen in den Kryostaten zu vermeiden, und an dem Stumpf des alten hartgelötet. Das in die Spitze integrierte Drosselventil konnte nicht rekonstruiert werden, was sich aber als kein Nachteil herausstellte. Im Rahmen der Reparatur wurde auch ein Sicherheitsventil integriert, um solche Betriebszustände in Zukunft zu vermeiden. In 10 % der Fälle sprach es beim Auftauen des Kryostaten an.

#### *Probenaufhängung:*

Ausgangspunkt für das Design der Probenaufhängung waren die Überlegungen, keinen Strahlungsschild zu verwenden, da dadurch sehr komplizierte Verhältnisse in der lokalen Druckverteilung entstehen würden (Labyrinth von Pumpen) sowie – wegen der kürzeren Zeitkonstante – direkte Ohm'sche Heizung der Probe zu benutzen. Um trotzdem mindestens vergleichbare Ergebnisse wie die in der Literatur beschriebenen Manipulatoren zu erreichen, waren zusätzliche Maßnahmen notwendig, um Wärmeleitung durch Heizdrähte und Wärmestrahlung von der Kammerwandung zu reduzieren.

- \* Verwendung von Material für die Heiz-Zuleitung an die Probe, das bei tiefen Temperaturen Wärme schlecht, aber Strom gut leitet.
- \* Gegenstromkühlung der Heizdrähte für die Probenheizung.
- \* Verwendung von Materialien mit hohem Reflexionsvermögen, um Strahlungsverluste zu verringern.
- \* Verwendung von Materialien mit guter thermischer Leitfähigkeit für die Verbindung Probe – Kryostat.

Die Heizbarkeit der Probe stellte weitere Bedingungen:

- \* Ausreichend hoher Widerstand der Verbindung Probe – Kryostat auch bei tiefen Temperaturen ( $\rho$  proportional  $T$ )
- \* Keine Materialien, die bei Temperaturen bis über die Reinigungstemperatur der Probe (hier  $> 1600$  K) schmelzen oder zu große 'Schmutzmengen' absondern

Zusätzlich waren noch die üblichen Randbedingungen für Materialien in UHV-Apparaturen zu erfüllen:

- \* Temperaturbeständigkeit bis  $250^\circ\text{C}$  während des Ausheizvorgangs.
- \* Ausreichend niedriger Dampfdruck ( $< 10^{-12}$  mbar) bei Betriebstemperatur und akzeptabler Dampfdruck unter Ausheizbedingungen.

Die meisten der in der Kryotechnik gebräuchlichen Materialien scheiden damit aus. Einige der übrigen Forderungen widersprechen sich. Zunächst die Anforderungen an die Heizleitungen:

Materialien mit geringem elektrischen Widerstand haben auch einen geringen thermischen Widerstand, da, solange Elektronenleitung überwiegt, das Wiedemann-Franz-Gesetz gilt (unabhängig von der Materialart):

$$\lambda \sim \sigma T \quad (\text{III.B.1})$$

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen, die im wesentlichen durch Streuung an Phononen bestimmt wird, bewirkt eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit proportional zu  $1/T$  bzw. Konstanz der thermischen Leitfähigkeit.

Bei tiefen Temperaturen muß bei der Wärmeleitung der Phononenanteil berücksichtigt werden. Er steigt bis zu seinem Maximum (abhängig von der Debye-Temperatur  $\Theta$ , typisch bei 10-40 K) mit  $\exp(-\Theta/2T)$ , aufgrund der Zunahme der Zahl der Phononen, die ausreichend viel Impuls für einen Umklappprozess haben, um danach mit  $1/T$  zu fallen, gemäß der mittleren freien Weglänge der Phononen.

Auch die Dichte der Störstellen hat bei tiefen Temperaturen Einfluß auf die mittlere freie Weglänge sowohl der Elektronen als auch der Phononen, wodurch neben der Materialart auch dessen Struktur und Reinheit wichtig wird.

Durch geringere Störstellendichte – reineres Material, Einkristalle – wird also bei Temperaturen zwischen 10 und 50 K der Anteil der thermischen Leitfähigkeit, der mit den Phononen gekoppelt ist, erhöht. Davon abgesehen, ändert aber keiner der Materialparameter den durch das Wiedemann-Franzsche-Gesetz bestimmten Quotienten zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit wesentlich.

Welche Möglichkeiten bestehen dann, um durch geeignete Materialwahl die Wärmeleitung zu senken?

Gesucht ist ein Material, das aus Sicherheitsgründen in der Lage ist, bei allen Temperaturen den Probenstrom mit ausreichend kleinen Verlusten tragen zu können, und das bei tiefen Temperaturen einen möglichst großen thermischen Widerstand haben soll. Diese Fragestellung ist jetzt nicht mehr materialunabhängig, da die elektrische Leitfähigkeit bei 300 K mit der thermischen Leitfähigkeit bei z.B. 4 K verglichen wird (besser ist noch das Integral der thermischen Leitfähigkeit zwischen 4 K und 300 K). Eine Legierung mit annähernd konstantem elektrischen Widerstand ist daher sinnvoll. Im Prinzip wäre es auch denkbar, gemäß dem Temperaturprofil und der damit wachsenden Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, die Zuleitungsdrähte zu verjüngen, das ist jedoch zu gefährlich, da ein geringes Aufheizen der Drähte zu thermischer Instabilität führen würde. Die folgende Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften einiger Materialien:

**Tabelle III.B.2:** *Eigenschaften wichtiger Materialien der Probenaufhängung*

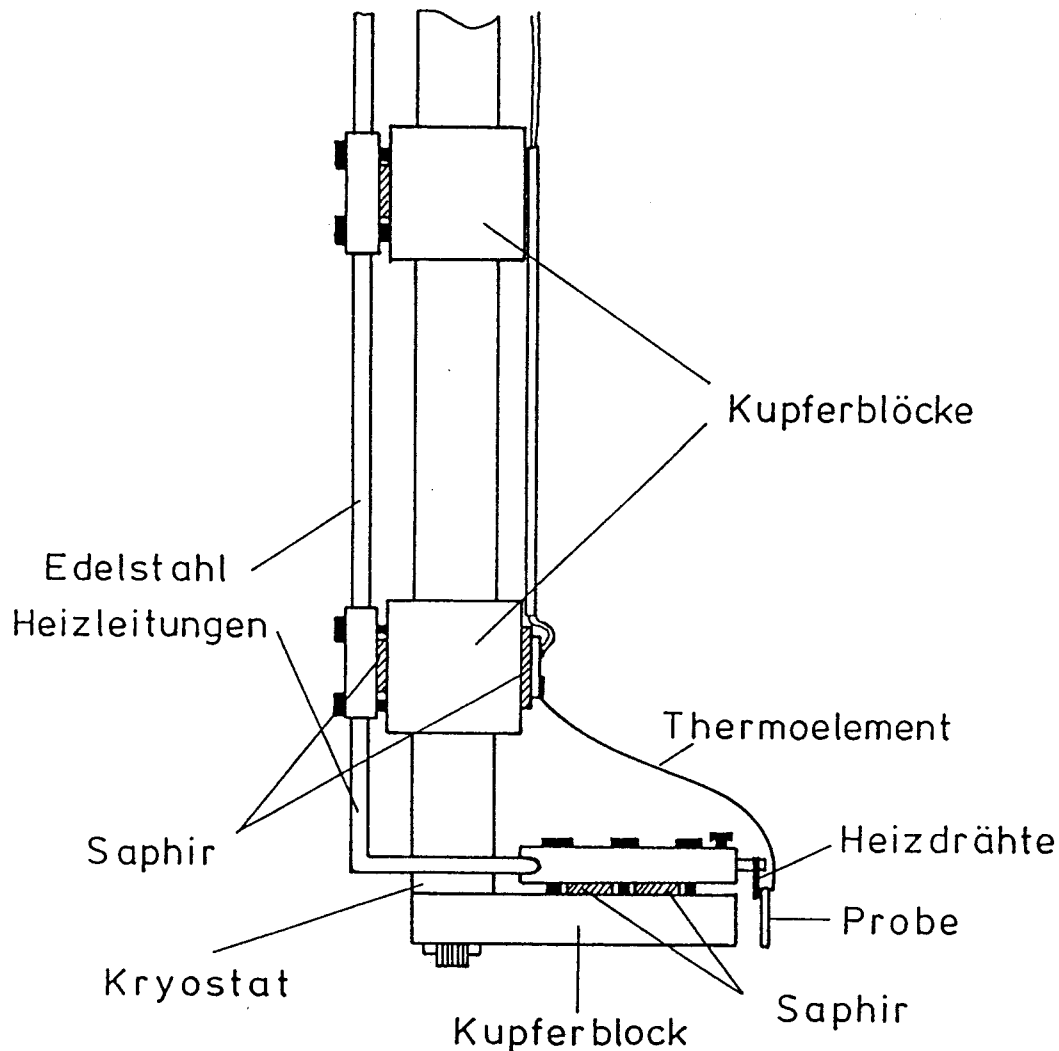
	$\lambda(4\text{K})$	$\lambda(300\text{K})$	$\varrho(300\text{K})$	$\lambda_{300}$	$\varrho_{300}$	$\lambda_4$	$\varrho_{300}$
Stainless steel	0.0025	0.15	70	10.5	0.175		
Monel	0.008	0.22	50	11.0	0.4		
Inconel	0.004	0.22	103	22.7	0.41		
Constantan	0.008	0.22	52	11.4	0.42		
Kupfer	3	4	1.69	6.8	5.1		

Die Einheiten sind  $\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$  und  $\mu\cdot\Omega\cdot\text{cm}$ . Andere Materialien wie Neusilber, die zu Edelstahl vergleichbare Eigenschaften aufweisen, sind nicht aufgeführt, da sie aufgrund der Komponenten der Legierung nicht UHV-kompatibel sind.

Das für Leiter normalerweise verwendete Material Kupfer ist also trotz seiner bei konstanter Temperatur ermittelten scheinbaren Überlegenheit von 0.65 gegenüber Edelstahl für die geforderte Anwendung um den Faktor 29 ungünstiger. Als weiterer Vorteil kommen bei einem Material mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit – gleicher elektrischer Widerstand des Stabes vorausgesetzt – die aufgrund der größeren Oberfläche günstigeren Abstrahlungseigenschaften während des Heizens hinzu, die eine höhere Belastung zulassen (Landolt-Börnstein [21,22]). Damit liegt Edelstahl als Material für die Heizzuleitungen fest.

Welches Material ist sinnvoll für die Aufhängung des Kristalls?

Die Forderung nach schlechter elektrischer Leitfähigkeit und guter Wärmeleitfähigkeit, beides bei tiefen Temperaturen, stehen in Konkurrenz. Die übliche Lösung mit 2 Zuleitungsdrähten aus gleichem Material bedingt Heizströme  $\gg 70\text{A}$  und trotzdem schlechte Wärmeleitung. Abhilfe schafft das Verteilen der beiden Eigenschaften auf die beiden Zuleitungsdrähte. Ein Draht heizt, der andere kühlt, bei höheren Temperaturen übernehmen beide Drähte die Heizfunktion. Als Kühldraht hat sich als möglichst reines Metall



**Abbildung III.B.1:** *Kryostat und Probenaufhängung: Die Probe ist über Heizdrähte, Kupferblöcke und Saphire (elektrische Isolation!) an den Kryostaten angekoppelt, die Stromzuführungen bestehen aus dem thermisch schlecht leitenden Edelstahl und sind an zwei Kupferblöcken vorgekühlt.*

mit hohem Schmelzpunkt (2177 K) Iridium bewährt. Zum Heizen ist eine Legierung mit hohem Restwiderstand, hier das ebenfalls hochschmelzende Wolfram-Rhenium, geeignet. Die Verbindungen zur Probe wurden durch Punktschweißen ausgeführt, wobei sich Sandwiches aus Platin und Tantal als nützlich erwiesen. Diese Punktschweißstellen sind sehr bruchanfällig bei durch Temperaturunterschiede hervorgerufenen, mechanischen Belastungen, da durch die ungleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten und Temperaturen der beiden Drähte jeder Heizvorgang auf die Schweißstelle ein Drehmoment ausübt. Durch parallele Anordnung der beiden Zuleitungen wurde das Drehmoment möglichst klein gehalten. Typische Standzeiten der Probenaufhängung waren 3000 Heizzyklen auf 650 K und 1000 Heizzyklen auf 1570 K.

Abb.1 zeigt die gesamte Probenaufhängung. 2 Edelstahlstangen mit 5 mm  $\varnothing$ , die mit flexiblen Kupferbändern an die Stromdurchführungen angeschlossen sind, leiten den Heizstrom zur Probe. An 2 Stellen sind sie thermisch an den rücklaufenden Heliumstrom angekoppelt. Das äußere Edelstahlrohr des Kryostaten ist zu diesem Zweck in einem Kupferblock 'eingespannt', der aufgrund der geringen Wandstärke des Rohrs von ca. 0.5 mm thermisch gut mit dem rückströmenden Gas verbunden ist. Der obere Block befindet sich im stationären Zustand auf einer Temperatur im Bereich von 100 K und nimmt den Hauptteil der Wärme auf, die die Stäbe von der Durchföhrung zur Probe leiten. Der untere Block hat ca. 25 K; die Wärmemenge, die er abföhren muß, beträgt ca. 500 mW. Die Verbindung zum vordersten Block, dessen Temperatur 4-5 K beträgt, erfolgt durch gebogene Edelstahlstangen von 4 mm  $\varnothing$ , der Wärmetransport beträgt ca. 10 mW. Die Edelstahlstäbe sind auf allen Blöcken mit 1 mm dicken Saphirplättchen isoliert, die mit hohem Druck zwischen die polierten Kupferteile gepreßt werden. In der Frontfläche der untersten saphir-isolierten Kupferteile befindet sich eine Bohrung, die 2 Wolframstangen mit 2 mm  $\varnothing$  aufnimmt. An diesen ist die Probe mittels eines Iridium- und eines Wolfram-Rhenium-Stabes aufgehängt, deren Querschnitt und Länge so gewählt sind, daß bei 1550 K beide Stäbe den gleichen Anteil an der Gesamtheizleistung haben und ca. 60 A fließen. Probenwechsel ist durch Abschrauben der Wolframstäbe leicht möglich. Die Oberfläche aller Kupferteile ist vor dem Einbau poliert worden, um den Reflexionskoeffizienten zu erhöhen (Kupfer hat je nach Oberflächenbearbeitung 3 % bis 80 % Emissivität, Edelstahl 5 %). Mit dieser Konstruktion ließen sich an der Probe 6 K erzielen, kalt genug, um Deuterium-Multilagen zu adsorbieren. Helium adsorbierte nicht auf der Probe, jedoch auf den Kupferteilen, was eine Temperatur von  $< 5.5$  K am untersten Kupferblock voraussetzt [23].

Diverse Versuche wurden unternommen, um die Temperaturverteilung entlang der Halterung und deren Ursache zu verstehen:

- \* Mittels einer Abschirmung wurde der Strahlungsanteil an der Wärmezufuhr auf die beiden unteren Kupferblöcke vermindert. Obwohl der Schild, der beide Klötze – mit Ausnahme der Probe – umschloß, eine Temperatur von weniger als 15 K hatte, sank die Probentemperatur um weniger als 0.5 K. Wegen der sehr lästigen Neon-Adsorption auf dem Schild (Untergrund) wurde er wieder entfernt.
- \* Ein Stickstofftank wurde eingebaut, um die Heizzuleitungen vor dem ersten Stützpunkt der Rückstromkühlung vorzuköhlen. Da kein Effekt sichtbar war, wurde er wieder entfernt.
- \* Durch Aufheizen mit einem Laser und einer Halogenlampe wurden die Wärmeleitfähigkeiten bzw. Emissivitäten der Bauteile zwischen Probe und unterstem Block abgeschätzt.



- \* Zusammen mit Friß wurde versucht die Temperatur zu senken, indem das Kupfer durch getempertes, hochpoliertes Silber ersetzt und Beryllium-Kupfer (geringere Wärmeleitung) zwischen die Kupferbänder geschaltet wurde. Dies ergab jedoch keine wesentlich tieferen Proben-Temperaturen.

Als Resümee ergibt sich: Die Probentemperatur resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr durch Strahlung und Wärmeableitung durch die Iridium- und Wolfram-Aufhängungen. Der unterste Block am Kryostaten ist wesentlich kälter als die Probe, und die Heizzuleitungen haben keinen Einfluß auf die Probentemperatur. Die geringe Emissivität der polierten Probe ( $\sim 1\%$ ) resultiert in ca. 0.5 mW Strahlungsleistung, da der zweite Halbraum durch den dahinterliegenden kalten Kupferblock abgeschirmt ist. Diese auf die Kristallfront auftreffende Strahlung reicht jedoch nicht aus, um die beobachtete Temperaturdifferenz von 1-2 K zu erklären. Die Punktschweißstellen und die Wolframstäbe als 'Antennen' für die Strahlung wären denkbar, da ihre Emissivität sicher wesentlich größer ist. Falsche Literaturangaben, die Wärmeleitung von Iridium und Wolfram sowie der Punktschweißstellen betreffend, konnten von Friß ausgeschlossen werden [19].

Hier noch einmal die Meßwerte der verwendeten Probenaufhängung in gleicher Form wie die obige Übersicht:

T-Bereich	Kaltfahrzeit	Freiheit	LN <sub>2</sub>	Schild	Heizung	Halterung
6-1600K	3 min → 6K	drehen	-	-	direkt	Ir,WRe,W-Stab

Der Helium-Verbrauch lag im stationären Betrieb bei ca. 3.5 l/h, zum Abkühlen sind ca. 1 l notwendig.

### III.B.2 Temperatur-Messung

Verglichen mit der im vorigen Kapitel beschriebenen Erzeugung tiefer Probertemperaturen ist deren Messung ungleich schwieriger. Die folgenden Anforderungen stellen sich an die Meßmethode:

- \* Meßbereich 5 K – 1600 K.
- \* Auflösung und Stabilität von besser als 1 % des Meßwerts über den gesamten Meßbereich.
- \* Meßwertaufnahme mit mindestens 10 Hz.
- \* Geringe Größe der Sonde an der Probe.
- \* Toleranz gegenüber Magnetfeldern (verursacht durch Heizstrom) sowie gegenüber elektrischen Wechselfeldern (verursacht durch unabgeschirmte Fenster und Durchführungen).
- \* UHV-kompatibler Dampfdruck aller zur Messung notwendigen Teile, auch bei hohen Proben-Temperaturen und während des Ausheizens der Kammer.
- \* Möglichst eine Meßmethode über den gesamten Temperaturbereich, zumindest Hochtemperatur-Kompatibilität auch der Niedertemperatur-Meßsonden.

Aus anderen Bereichen der Physik sind eine Reihe von Meßmethoden gebräuchlich, die hier jedoch ausfallen:

- \* Widerstandsmessung an Kohlewiderständen (Allen Bradley): Bei  $T > 500$  K Zerstörung des Widerstandes.
- \* Widerstandsmessung an Germaniumwiderständen: Bei  $T > 500$  K Zerstörung des Widerstandes.
- \* Widerstandsmessung an Platinwiderständen: Befestigungsprobleme, Messung nur  $T > 20$  K.
- \* Suszeptibilitätsmessung an paramagnetischen Salzen: Störung durch Magnetfeld, Sonde zu groß.
- \* Messung der Strahlungstemperatur mit Pyrometer: sehr ungenau wegen der Spektralverfälschung durch das Glasfenster und wegen der geringen Emissivität der Probe, nur im Hochtemperaturbereich möglich.
- \* Gasthermometer: Sonde zu groß, zu langsam.

Daneben gibt es 2 im Prinzip brauchbare Methoden:

- \* Widerstandsmessung an der Probe selbst.
- \* Thermospannungsmessung an speziellen Legierungspaaren.

Übersichten sind zu finden in [24,25].

Die Messung des Probenwiderstandes ist gut geeignet für Temperaturen, bei denen der Restwiderstand durch Versetzungen und Verunreinigungen keine große Rolle spielt und solange das Material nicht supraleitend wird. Von Michel und Gomer sind Kristallwiderstandsmessungen zur Temperaturbestimmung von Wolfram-Proben  $> 20$  K bekannt [26].

Trotz der niedrigen Sprungtemperatur von Ruthenium von  $T_s = 0.5$  K ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gut beschreibbar durch:

$$\rho \sim (T - T_0) \quad \text{für } T > T_0 \quad (\text{III.B.2})$$

Unterhalb von  $T_0 = 50$  K ist der Widerstand extrem klein und nur schwer meßbar [22]. Mit Vierleitertechnik und Lock-in-Verstärker wären trotzdem eichbare Widerstandsmessungen möglich, Meßraten  $> 10$  Hz jedoch sicher sehr schwierig gewesen.

Die Messung der Thermospannung ist in der Oberflächenphysik gut eingeführt und für Temperaturen  $100 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$  auch unproblematisch. Unterhalb von  $100$  K sind einige Thermoelementpaare etabliert, die ausreichende Thermokoeffizienten haben: Au/Fe gegen Ni/Cr ist mit konstant  $20 \mu\text{V/K}$  bis  $500$  K das geeignetste. Diese Thermoelemente schmelzen jedoch bereits weit unterhalb  $1600$  K. Lediglich Wolfram/Rhenium-Legierungen und Ni/Cr gegen Ni/Al (Chromel-Alumel, Typ K) halten diesen Temperaturen stand. Die Wolfram-Legierungen sind für Tieftemperaturmessungen ungeeignet, da sie – je nach Zusammensetzung – bei tiefen Temperaturen einen sehr kleinen Thermokoeffizienten oder sogar einen Inversionspunkt haben. Diese Legierungen sind auch relativ schlecht vermessen.

Trotz des ungünstigen Thermokoeffizienten mußte daher Chromel-Alumel verwendet werden. Die Thermospannung ist im Bereich oberhalb von  $250$  K konstant ca.  $40 \mu\text{V/K}$  und nimmt ab bis auf  $1 \mu\text{V/K}$  bei  $4$  K. Bei  $77$  K beträgt sie  $16 \mu\text{V/K}$  und bei  $10$  K  $2 \mu\text{V/K}$ . Diese Charakteristik ist sehr ungünstig, da gerade im Bereich tiefer Temperaturen zur Erzielung einer hohen relativen Auflösung hohe Thermokoeffizienten notwendig sind. Um  $0.1$  K bei  $6.5$  K (der tiefsten Temperatur) auflösen zu können, stehen nur noch  $150$  nV zur Verfügung. Diese Spannungsdifferenz entspricht aber am Referenzpunkt und an den Durchführungen einer Temperaturdifferenz von lediglich  $3.7$  mK!

Zur Klärung der Temperatur-Meßgenauigkeit gingen den Desorptionsexperimenten daher umfangreiche Vorversuche voraus. An einem Probendummy aus Kupfer waren ein Chromel-Alumel-Thermoelement, ein Gold-Eisen-Thermoelement sowie ein Kohleschichtwiderstand befestigt. Die Eichung aller Sensoren war zuvor durch Eintauchen in flüssiges Helium und flüssigen Stickstoff überprüft worden; die Meßwerte stimmten

innerhalb von  $\pm 0.3$  K mit den Sollwerten überein. Der Dummy wurde gekühlt und die verschiedenen Temperatur-Anzeigen aufgezeichnet. Die Übereinstimmung war sehr schlecht, obwohl die Eispunkte mit destilliertem Wasser/Eis betrieben, Temperaturgradienten durch dauerndes Umrühren vermieden wurden und die Durchführungen aus dem gleichen Material wie die Thermoelemente waren. Bei 77 K, also bei einer zuvor im  $\text{LN}_2$  'geeichten' Temperatur, zeigte Gold-Eisen 3 K wärmer und Kohle 2 K kälter an als Chromel-Alumel. Als tiefste Temperatur zeigte Chromel-Alumel 22 K an, bei Gold-Eisen und Kohle konnte man 15 K ablesen.

Diverse Ursachen lagen vor:

- \* Der Kohleschichtwiderstand ist schwer an den Kupferblock ankoppelbar, da der Keramikträger schlecht Wärme leitet. Die Zuleitungsdrähte übertragen den Hauptwärmestrom und müssen daher auf gleicher Temperatur wie der Meßpunkt sein.

Abhilfe: Mehrfaches Herumwickeln der lackisolierten Zuleitungen um den Block.

- \* Der Gold/Eisen-Schenkel des Thermoelements leitet Wärme erheblich schlechter als der Nickel/Chrom-Schenkel. An der Verbindungsstelle mit dem Kupferblock entstehen daher Temperaturgradienten im Thermoelement.

Abhilfe: Thermisches Buffern des Thermoelements nahe der Dummy-Temperatur.

- \* Oxidschichten auf den Klemmverbindungen des Chromel-Alumel-Thermoelements.

Abhilfe: Thermisches Buffern des Thermoelements an den Klemmstellen.

Durch diese Maßnahmen verringerten sich die Abweichungen zwischen Kohle und Chromel geringfügig, Gold wich jedoch im Bereich um 100 K noch um 2 K stärker von Kohle und Chromel ab. Der Einbau eines zweiten Chromel-Alumel-Paares, das statt 0.125 mm  $\varnothing$  nur noch 0.05 mm  $\varnothing$  aufwies, ergab das gleiche Ergebnis.

Versuchsweise wurde bei der Berechnung der Temperatur aus der Thermospannung ein konstanter Offset für die Thermospannung eingeführt. Durch geeignete Variation ließ sich die Abweichung zwischen Chromel-Alumel und Kohle unter  $\pm 0.25$  K im Bereich 10 – 100 K drücken ( $25\mu\text{V}$  Korrektur). Die Abweichung zu Gold betrug 3 bzw. 5 K ohne bzw. mit Buffer. In Abb.2 ist die Abweichung der verschiedenen Meßfühler vom Chromel-Alumel-Wert nach Korrektur um  $25\mu\text{V}$  aufgetragen.

Wie läßt sich der Offset rechtfertigen? Zur Klärung wird ein Schenkel eines Thermoelements in ein Voltmeter eingespannt. Nach kurzer thermischer Relaxation an den Klemmen zeigte das Voltmeter erwartungsgemäß  $< 0.5\mu\text{V}$ . Mit einem LötKolben wird jetzt der ca. 30 cm lange Draht lokal auf ca.  $200^\circ\text{C}$  erwärmt. Da von der erwärmten Stelle aus nach beiden Seiten nominell der Draht aus dem gleichen Material besteht und das Temperaturprofil gleich ist, erwartet man keine Spannung, solange die Klemmen

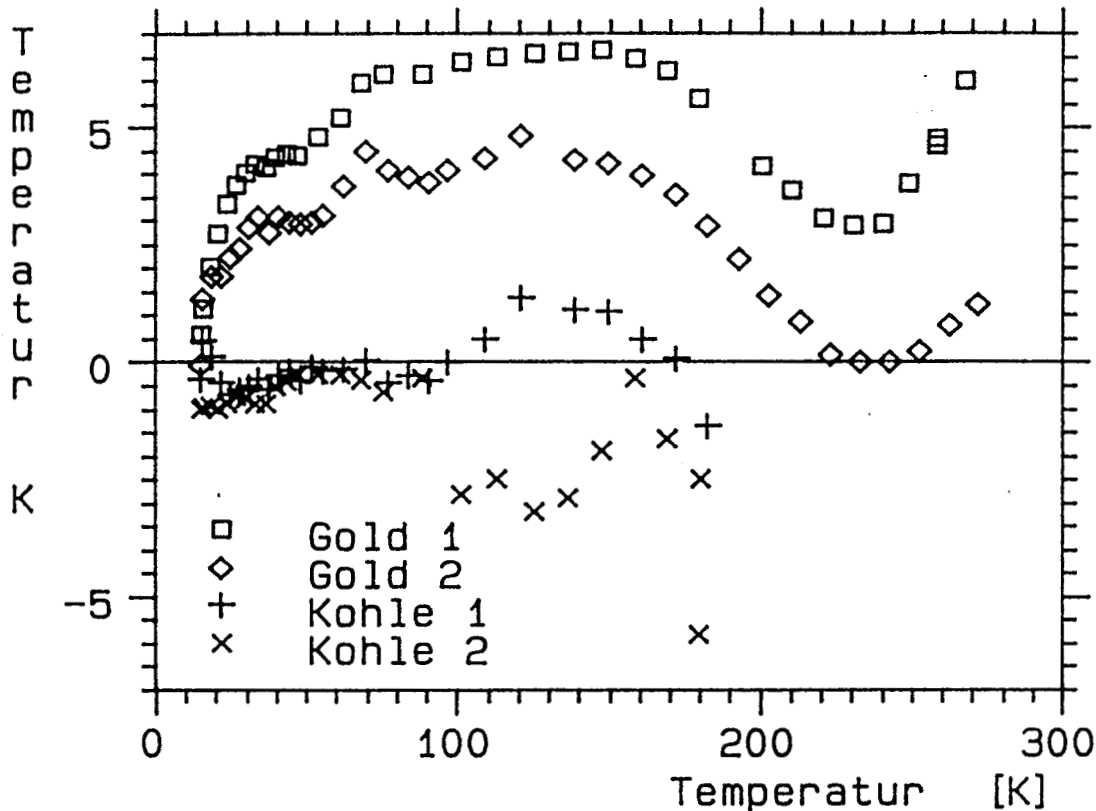
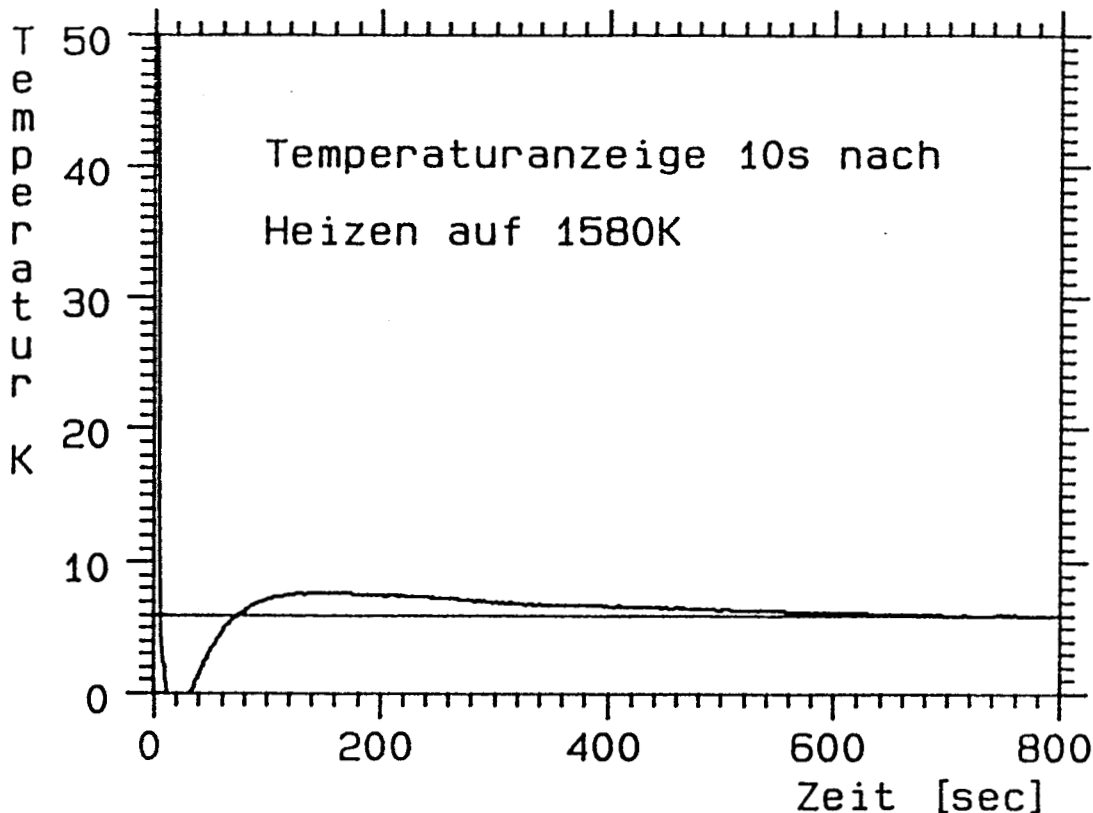


Abbildung III.B.2: Verlässlichkeit der Temperatursonden: Aufgetragen sind die Abweichungen zweier Kohlethermometer und zweier Au-Fe-Thermoelemente gegen die um  $25\mu\text{V}$  korrigierte Anzeige eines Typ K-Thermoelements. (Siehe Text)

kalt bleiben. Es lassen sich jedoch Spannungen beobachten, die, je nach der Kontaktstelle zwischen isoliertem LötKolben und Legierung, bis zu 1 mV mit beiden Vorzeichen betragen. Veränderungen der Kontaktstelle um typisch 1 mm spielen dabei die entscheidende Rolle. Offensichtlich ist die Legierung nur im Mittel ausreichend gut definiert und setzt sich aus verschiedenen einzelnen Thermoelementen zusammen. Es ist daher nicht ausreichend, nur zu versuchen, an Verbindungsstellen die nominell gleiche Legierung zu verwenden, sondern man muß zusätzlich den Temperaturgradienten über kritischen Stellen klein halten. Ähnliche Inhomogenitäten und deren Verhalten während Heizzyklen wurden bereits von Kollie et al. [27] beschrieben.

Beim Einbau der realen Probe wurden für die Verbindung zwischen Probe und Durchführung spezielle Leitungen verwendet: Statt eines einzelnen Drahtes wurde durch Verdrillen aus 16 dünnen Drähten eine Leitung hergestellt, die einem gleichdicken Draht in der Homogenität überlegen ist. Die mit dem LötKolben erzielbare Spannung sinkt erwartungsgemäß um den Faktor  $\sqrt{16}$ . Der im Betrieb verbleibende Thermospannungsoffset von typisch 5 –  $20\mu\text{V}$  wird rechnerisch korrigiert. Der Einfluß der kurzen auswechselbaren Verbindung zur Probe, die nur aus einem Draht mit 0.125 mm  $\varnothing$  besteht, wurde klein gehalten, indem die Verbindungsstelle auf konstanter Temperatur nahe der Proben temperatur stabilisiert wurde. Thermische Ankoppelung der verdrillten Drähte wurde soweit wie möglich vermieden, um die Ausbildung einer kontinuierlichen Tempe-



**Abbildung III.B.3:** *Einfluß von Temperaturgradienten entlang der Thermoelemente auf die Temperaturmessung: Die gemessene Temperatur während des Abkühlens nach einem Flash hängt stark vom thermischen Zustand des Kryostaten ab.*

raturverteilung entlang der Leitungen zu ermöglichen. Zur Sicherheit und zum Vergleich waren immer 2 äquivalente Thermoelementpaare an der Probe angebracht.

Die Stabilität dieser Anordnung lag auch nach Auswechseln der direkten Probenkontaktierung, notwendig beim Einbau einer neuen Probe oder nach Bruch der Aufhängung, bei etwa  $\pm 1\mu\text{V}$ . Zwischen den beiden Meßleitungen als ganzes – dünne Probenkontaktierung und verdrehte Zuleitungsdrähte – bestand hingegen ein Unterschied von  $10\mu\text{V}$ , der vom thermischen Zustand des Kryostaten abhängt. Ein Vergleich der beiden Temperaturmeßwerte während des Heizens und Kühlens zeigte, daß der Rückstrom des Heliums, dessen Temperatur von der verdampften Menge abhängt, wesentlichen Einfluß auf den Meßwert hat. In Abb.3 ist ein solcher Heiz-Abkühlvorgang gezeigt. Man sieht, daß der sich verschiebende Offset sogar zu einem Minimum der Temperaturanzeige und scheinbar negativen Temperaturen führen kann. Die Unterschiede sind jedoch für einen Meßvorgang untypisch, da die zum Flashen auf 1550 K notwendige Energie 10 bis 100-fach größer ist als die während des Messens übliche.

Neben den Meßfehlern, die durch zusätzliche Thermospannungen entstehen, sind noch Alterungserscheinungen der Thermoelemente und die Qualität der Punktstelle am Kristall wichtig.

Die Alterung der verdrehten Leitung kann vernachlässigt werden, da sie keinen Temperaturen wesentlich oberhalb  $200^\circ\text{C}$  ausgesetzt ist, und die Alterung nach Kollie et al.

[27] erst oberhalb 200°C einsetzt. Dies trifft natürlich nicht für das nicht verdrehte Stück direkt an der Probe zu. Hier ist die Alterung allerdings nicht verursacht durch den von Kollie beschriebenen Ordnungs-Unordnungsübergang, da er aufgrund der weitgehend konstanten Temperatur entlang des Drahtes kaum eine Rolle spielt, sondern durch Verschiebung der effektiven Meßstelle an der Punktung mit der Probe, da bei ausreichend hohen Temperaturen die beiden Legierungen 'ineinanderfließen'. Dies bedeutet, daß sich bei großen Temperaturgradienten entlang des Drahtes als Kreis-Integral des Seebeckkoeffizienten ein Wert ergibt, der einer kleineren Temperatur als der Proben temperatur entspricht. Im Extremfall, falls das Thermoelement 'überhitzt' wurde, kann der Effekt bis zu 5 % der Differenztemperatur ausmachen. Bei 1570 K bedeutet das 80 K Fehler.

Dieses 'Messen der falschen Temperatur' kann auch durch eine ungünstige Punkt-schweißstelle bewirkt werden. Zwei Extreme sind beim Punkten denkbar:

- a Beide Schenkel werden miteinander verbunden und am Kreuzungspunkt gemeinsam auf den Kristall gepunktet. In diesem Fall ist es wichtig, daß keine Verbindung zwischen den Schenkeln entsteht, die (bezogen auf die Drahtstärke) erheblich vom Kristall entfernt ist.
- b Die beiden Schenkel sind getrennt auf dem Kristall angeordnet. Die elektrische Verbindung geht über den Kristall. Der gleichzeitig durch den Kristall geleitete Heizstrom verursacht bei zu großem Abstand der Thermoelementdrähte eine Spannung, die sich zu der Thermospannung addiert.

Die Qualität der Punktstelle ist vor dem Einbau nur schwer beurteilbar und nachträglich ist die Verschiebung der Meßstelle nur durch Vergleich mit bekannten Referenztemperaturen erkennbar.

Zwei Korrekturen der Temperaturmessung wurden durchgeführt:

- \* Bei jeder Messung wurde vor dem Desorptionsvorgang die Temperatur der Probe zu einem fixen Zeitpunkt (meist 200 s) nach Beendigung des Reinigungsvorgangs gemessen. Durch Vergleich mit der Desorptionstemperatur von Neon ergab sich, daß die Proben temperatur zu diesem Zeitpunkt wesentlich stabiler war als der von der Raumtemperatur beeinflusste Thermoelement-Meßwert. Die Temperaturanzeige wurde daher bei jeder Messung zu diesem fixen Zeitpunkt auf einen bestimmten Wert (6 K) 'geeicht'. Durch diese Eichung auf die Start-Temperatur ergab sich eine Reproduzierbarkeit von  $\pm 50$  mK bei 10 K, also  $\pm 0.5$  %. Aufgrund des Anstiegs des Thermospannungskoeffizienten reduziert sich der Fehler bereits bei 20 K auf  $\pm 0.1$  %. Ohne die Eichung ergäbe sich, je nach Raumtemperaturdrift, ein Fehler von bis zu  $\pm 150$  mK bei 10 K.
- \* Die Korrektur des Meßfehlers, der, gemäß obiger Diskussion, durch Verschieben der Meßstelle von der Probe weg entsteht, war nur notwendig, wenn beide Thermoelemente 'defekt' waren. Aus Messungen mit nur einem defekten Thermoelement

war der Verlauf der Abweichung bestimmbar, die Größe konnte durch Vergleich mit Referenzspektren ermittelt werden. Der Meßfehler ließ sich dann im gesamten Meßbereich beschreiben durch:

$$\Delta T = \alpha(T - T_0) \quad \text{mit} \quad T_0 = 35K \quad (\text{III.B.3})$$

Mit  $\alpha$  zwischen 0 und 0.04 konnte die Abweichung unter 100 mK im Bereich zwischen 7 und 100 K gedrückt werden. Ein bestimmtes  $\alpha$  war, aufgrund der unveränderten Thermoelementeigenschaften nach dem Punktschweißen, für mehrere Serien (typisch 500-1000 Spektren) von Messungen gültig.

### III.B.3 Temperatur-Eichung

Wie im Kapitel Temperaturmessung beschrieben, gibt es keine Meßmethode, die mit ausreichender Genauigkeit den Absolutwert der Temperatur liefert. Der übliche Weg, der sich anbietet, ist eine Eichung, falls die Reproduzierbarkeit ausreichend gut ist. Aufgrund der diversen Fehlermöglichkeiten ist nur eine 'in situ'-Eichung sinnvoll. Welche Eichpunkte stehen zur Verfügung? Da das Anbringen von zusätzlichen Sensoren – wie beschrieben – ausscheidet, steht nur eine Möglichkeit zur Verfügung:

Der Vergleich der Desorptionseigenschaften von auf der Probe kondensierten ausreichend dicken Gasschichten mit im Gleichgewicht gemessenen Literaturwerten des Dampfdrucks dieser Gase. 'Ausreichend dick' ließ sich im Laufe dieser Arbeit präzisieren zu  $> 5 \text{ ML}$ ; oberhalb dieser Schichtdicke war innerhalb der Meßgenauigkeit kein Einfluß des Substrats auf die Verdampfungsgeschwindigkeit mehr sichtbar.

Im folgenden müssen 2 Begriffe getrennt werden: Der Dampfdruck  $p$ , der den Gleichgewichtszustand zwischen Gasphase und kondensierter Phase beschreibt, und die Verdampfungsgeschwindigkeit  $r$ , die dem Desorbieren der kondensierten Phase in ideales Vakuum entspricht.

Zunächst der Gleichgewichtszustand: Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$dp/dT = L/T\Delta V \quad (\text{III.B.4})$$

läßt sich für einen Phasenübergang fest  $\rightarrow$  gasförmig oder flüssig  $\rightarrow$  gasförmig und unter der Annahme, daß es sich bei letzterem um ein ideales Gas handelt, folgende Gleichung herleiten:

$$\ln p = -L/kT + \text{const} \quad (\text{III.B.5})$$

oder nach Integration:

$$p = p_0 \exp(-L/kT) \quad (\text{III.B.6})$$

$p$  ist der Dampfdruck der kondensierten Phase bei der Temperatur  $T$  und  $L$  die Verdampfungswärme.



Nun der Desorptionszustand: Zur Berechnung wird detailliertes Gleichgewicht angenommen. Das bedeutet in diesem Fall, daß Adsorptionsstrom und Desorptionsstrom betragsmäßig gleich groß sind und unabhängig voneinander. Aus der Zahl der Atome oder Moleküle, die im Gleichgewicht pro Zeiteinheit auf ein Flächenelement auftreffen ( $\Phi_{ADS}$ ), kann man daher auf die Desorptionsrate schließen.  $\Phi_{ADS}$  ist gegeben durch Druck  $p$ , Masse  $m$  und Temperatur  $T$  der Teilchen (z.B. Reif [28]):

$$\Phi_{ADS} = p/\sqrt{2\pi mkT} \quad (\text{III.B.7})$$

Berücksichtigt man den Haftfaktor  $s$ , so ergibt sich die Adsorptionsrate bzw. Desorptionsrate  $r$  zu:

$$r = \Phi_{ADS} s = ps/\sqrt{2\pi mkT} \quad (\text{III.B.8})$$

Der Druck  $p$  schließlich kann den Gleichgewichtsüberlegungen entnommen werden:

$$r = r_0 \exp(-E_d/kT) \quad (\text{III.B.9})$$

mit

$$r_0/p_0 = s/\sqrt{2\pi mkT}$$

Bei nicht aktivierter Adsorption ( $L = E_d$ ) und  $s = 1$  sind Gleichgewichts- und Desorptionszustand gleichwertig.

Welcher der beiden Fälle liegt in diesem Experiment vor? Im Zusammenhang mit dem Detektorsystem wird gezeigt, daß im Prinzip beide Grenzfälle realisierbar sind. Welcher verwendet wird, hängt von der Readsorptionswahrscheinlichkeit  $R$  ab.

$R$  ist die Zahl der Desorptionsvorgänge, die ein Teilchen durchläuft, bevor es gepumpt wird.  $R = \infty$  bedeutet Gleichgewicht, also der erste Grenzfall,  $R = 0$  Desorption ohne Readsorption, also in ideales Vakuum, der zweite Grenzfall. Im vorliegenden Experiment wird noch gezeigt, daß  $0.05 < R < 1$  gilt; überwiegend wurde mit  $R = 0.5$  gemessen.

Bereits ohne Kenntnis der Größe von  $R$  ist sichtbar, daß in beiden Fällen die Verdampfungswärme  $L$  der führende temperaturabhängige Term ist. Für den vor dem Exponentialterm stehenden Faktor ist jedoch auch die Größe von  $R$  wichtig.

Der vom QMS gelieferte Meßwert ist direkt proportional zur Dichte der Teilchen im Ionisationsvolumen. Bei gegebener Gastemperatur (viele Stöße mit der Wand) und Gasart ist die Dichte im Gleichgewichtsfall proportional zu  $p$  und im Desorptionsfall proportional zu  $r$ . Die erste Eichung nach der Messung erfolgt durch Normierung der Abdampftrate auf ML/s, indem die Menge der ersten Monolage als Vergleich herangezogen wird. Es gilt dann

$$d\Theta/dt = k_0 \exp(-L/kT) \quad (\text{III.B.10})$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k_0$  muß nun noch mit  $r_0$  bzw.  $p_0$  in Verbindung gebracht werden.  $d\Theta/dt$  [ $\text{ML s}^{-1}$ ] kann bei bekannter Flächendichte der Atome  $n$  [ $\text{m}^{-2}$ ] in  $r$  [ $\text{Atome s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ] umgerechnet werden:

$$r = n * d\Theta/dt \quad (\text{III.B.11})$$

Im Gleichgewichtsfall oder unter Annahme von detailliertem Gleichgewicht, ergibt sich daraus der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$ :

$$k_0 = \alpha p_0 \quad (\text{III.B.12})$$

mit

$$\alpha = s / (n \sqrt{2\pi m k T})$$

In den folgenden beiden Tabellen 3 und 4 sind Literaturwerte für  $L$ ,  $p$  und  $\alpha$  zusammengestellt.  $\alpha$  ist fast gasartunabhängig, die geringen Variationen sind auf die unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen  $T$  zurückzuführen. Das resultierende  $k_0$  ist ebenfalls angegeben.

Binding Energy 1meV = 11,6K

**Tabelle III.B.3: Verdampfungswärmen von Edelgasen**

Gas	$T$ K	$n$ $10^{18} \text{m}^{-2}$	$\log \alpha$	$L$ K	$\log p_0$ (hPa)	$\log k_0$	$\Delta S$ k
Ne	7.5	11.6	6.27	250	6.80	13.1	2.39
Ar	28	8.1	5.99	943	7.55	13.5	1.99
Kr	38	7.2	5.81	1335	7.72	13.5	1.68
Xe	52	.2	5.71	1895	7.80	13.5	1.37

Bei den Literaturwerten der latenten Wärme  $L$  ist deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt, soweit diese den Quellen zu entnehmen war [29–39]. Die angegebenen Werte für  $L$  und  $\log(p)$  gelten bei der experimentell ermittelten Desorptionstemperatur, es wurde jeweils der gewichtete Mittelwert über die unterschiedlichen Veröffentlichungen gebildet. Der Spalte  $\Delta S$ , die die Abweichung vom Erwartungswert der TST beschreibt, liegt der Ausdruck

$$\Delta S/k = \ln(k_0) - 2 - \ln(kT/h) - \ln(s) \quad (\text{III.B.13})$$

zugrunde, der im Kapitel II abgeleitet wurde.

Der Multilagenhaftfaktor wurde in sehr guter Näherung auf  $s = 1$  gesetzt.

Bei Molekülen läßt sich die Flächendichte wegen der fehlenden Symmetrie nicht so leicht angeben. Da der Wert ohne Bedeutung für die weitere Auswertung ist, wurde nur die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  berücksichtigt:

Tabelle III.B.4: Verdampfungswärmen von Nichtedelgasen

Gas	$T$ K	$n$ $10^{18}m^{-2}$	$\log \alpha$	$L$ K	$\log p_0$ (hPa)	$\log k_0$	$\Delta S$ k
H <sub>2</sub>	5.5	?	6.23	111	5.01	11.2	-1.71
D <sub>2</sub>	6.5	?	6.20	157	5.16	11.4	-1.38
N <sub>2</sub>	25	?	5.90	842	7.40	13.3	1.62
CO	27	?	5.89	1027	9.63	15.5	6.64
O <sub>2</sub>	29	?	5.87	1110	9.09	15.0	5.41
NO	55	?	5.73	2049	10.6	16.3	7.76
N <sub>2</sub> O	75	?	5.67	2993	10.0	15.7	8.08

Wie kann man diese Tabellen zur Temperatur-Eichung verwenden? Zwei Möglichkeiten bieten sich an:

- A Vergleich von Dampfdruck – Temperatur – Wertepaaren mit dem Desorptionsexperiment.
- B Vergleich der latenten Wärme  $L$  des Phasenübergangs mit der Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate.

Die Methode A ist sehr einfach und übersichtlich. die Daten müssen keinerlei hohen Ansprüchen genügen, um eine ausreichend präzise Temperaturbestimmung zu ermöglichen. Von Beckerle et al. [5] wird sie verwendet, um die tiefste Temperatur ihres Kryostaten abzuschätzen. Ihr Nachteil ist die Notwendigkeit einer exakten Absolut-Eichung der Druckmessung. Auch die Größe  $\alpha$ , und damit die Struktur des Adsorbatkristalls, geht direkt in das Ergebnis ein. Auch die Skalenfehler der Druckmessung, die bei den Referenzmessungen aus der Literatur auftraten, wirken sich aus. Bei Neon bedeutet ein Fehler in der Druckeichung um den Faktor 2 einen Temperaturfehler von 0.16 K, also 2 %.

Die Methode B setzt keine Druckeichung voraus, da nur die Steigung von  $\log(p)$  gegen  $1/T$  verwendet wird. Ein Eichfehler würde nur zu einer Parallelverschiebung der Geraden führen. Nachteilig ist jedoch der größere Aufwand bei der Auswertung und die Notwendigkeit von wesentlich besseren Daten, da mindestens 2, besser 3 – 4, Zehnerpotenzen Druckvariation für ein ausreichendes Temperaturintervall benötigt werden.

Bei der in dieser Arbeit angewandten Prozedur wurde, neben dem Vergleich der latenten Wärme aller aufgeführten Gase, bei Edelgasen zusätzlich der Absolutwert des Drucks in Form des exponentiellen Vorfaktors überprüft.

Als erste Eichung wurde zunächst die aus dem im vorigen Kapitel beschriebenen Vergleich zwischen den verschiedenen Meßmethoden hervorgegangene verwendet. Die einzige Korrektur bestand danach in einer Offsetspannung von  $25\mu V$  zu der Thermospannung

nach der Tabelle von Omega [25]. Die so aufgenommenen Meßwerte für  $L$  wurden mit den Literaturwerten verglichen, wobei sich zeigte, daß mit sinkender Temperatur die Abweichung wuchs. Die Korrektur der Offsetspannung wurde daraufhin so verringert, daß der Meßwert von Neon mit dem Mittelwert der Literaturangaben übereinstimmte. Diese Offsetkorrektur gemäß den Multilagensorptionseigenschaften von Neon ist von den verwendeten verdrehten Zuleitungsdrähten abhängig und beträgt ca.  $20\mu\text{V}$ . Sie wurde im folgenden als Referenz verwendet. Da der Thermospannungskoeffizient mit wachsender Temperatur zunimmt, ist bei Neon die Empfindlichkeit für eine Offsetvariation am größten.

In den Abb.4–13 sind die Desorptionsspektren der gemessenen Gase zu sehen. Die Darstellung erfolgt in der Art, die in Kapitel 'Physikalische Grundlagen' bereits beschrieben wurde. Bei den Edelgasen ist die Zuordnung der verschiedenen Lagen einfach, bei den übrigen physisorbierten Gasen bereitet zum Teil bereits die Abgrenzung von eventuellen chemisorbierten Lagen Schwierigkeiten. Bei  $\text{N}_2\text{O}$  ist mittels Regressionsanalyse ein Knick in der Steigung erkennbar (abgesehen vom hier nicht abgezogenen Untergrund), der eventuell auf eine Reaktion während der Desorption hindeutet. Bei  $\text{NO}$  ist eine solche Reaktion auch direkt erkennbar. Die prinzipielle Brauchbarkeit der Methode geht aus der guten Übereinstimmung zwischen der Fitgeraden und den Meßwerten für die meisten Gase hervor.

In Abb.14 sind die Meßwerte mit den Literaturwerten verglichen. Wie man sieht, streuen die Angaben der verschiedenen Autoren vergleichbar stark wie die Werte aus dieser Arbeit. Lediglich  $\text{D}_2$  (Schlechteste Voraussetzungen: Beginn der Skala, eventuell nicht mit den Literaturwerten übereinstimmende Steigung der Thermospannung) und  $\text{NO}$  (Dimerisierung?) weichen stärker ab. Als zusätzliche Überprüfung der tiefsten Temperatur von 6 K kann noch die Tatsache herangezogen werden, daß es möglich war, außer den ersten beiden physisorbierten Lagen von Wasserstoff und Deuterium auch Multilagen von Deuterium zu adsorbieren. Frieß hat die tiefste Probertemperatur auf ca. 5 K weiter senken können, bestätigte den Meßwert von Neon und erhielt eine Verdampfungswärme für  $\text{D}_2$ , die mit den Literaturangaben besser übereinstimmt [19].

Im folgenden soll noch eine 'einfache Methode' vorgestellt werden, die ohne allzu präzise TPD-Messungen eine hinreichend verlässliche sekundäre Temperatureichung ermöglicht:

Aus einem Thermodesorptionsspektrum, das Mono- und Multilagen umfassen muß ( $> 5 \text{ ML}$ ), wird im ersten Schritt die Fläche des Monolagenpeaks bestimmt. Dieser Wert  $\Theta_R$  dient als Referenz. Im zweiten Schritt wird die Temperatur des Multilagenpeaks ermittelt, bei der sein Integral einem bestimmten Bruchteil, hier 25 %, dieses Referenzintegrals entspricht. Da ab 5 Monolagen der Einfluß des Substrats auf die Desorptionsenergie ausreichend klein ist, ist das Desorptionssignal bedeckungs- und substratunabhängig, solange in der Schicht keine Reaktionen stattfinden. Der Einfluß der Heizrate ist aufgrund des Exponentialterms der Ratengleichung klein. Er kann berücksichtigt werden, indem

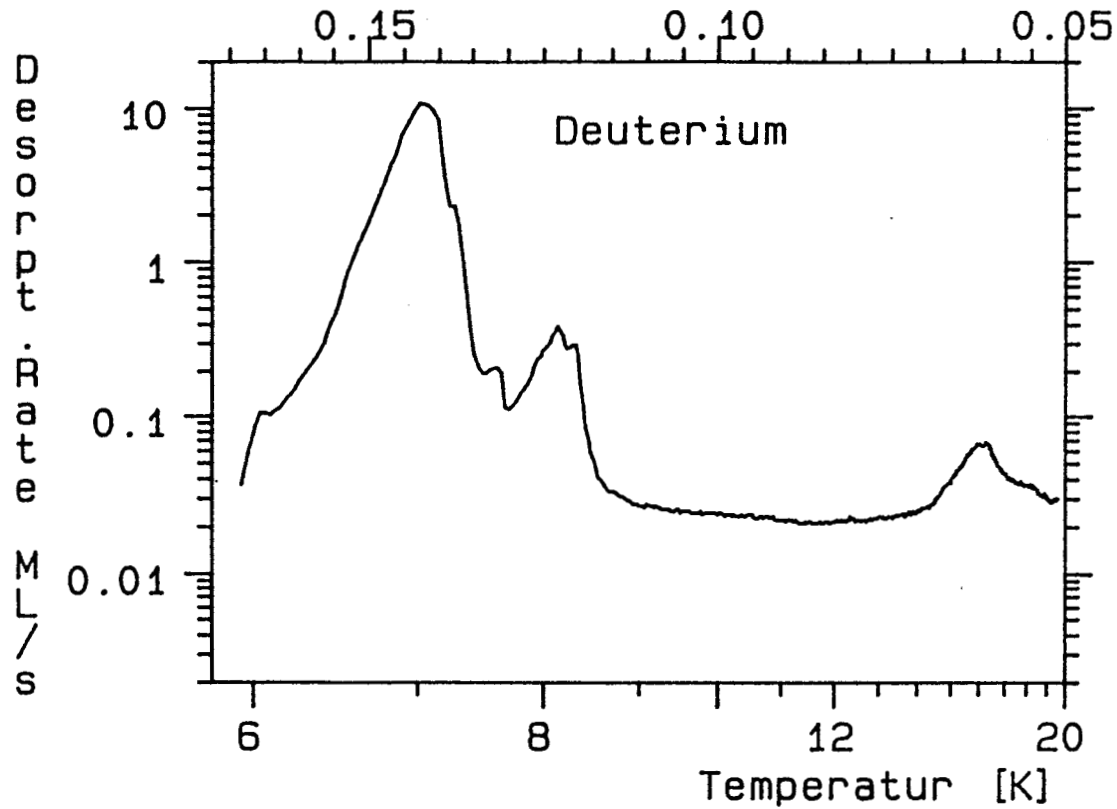


Abbildung III.B.4: TPD-Spektrum von Deuterium-Multilagen: Die erste physisorbierte Lage desorbiert bei 16 K, die zweite erscheint bei etwa 8 K.

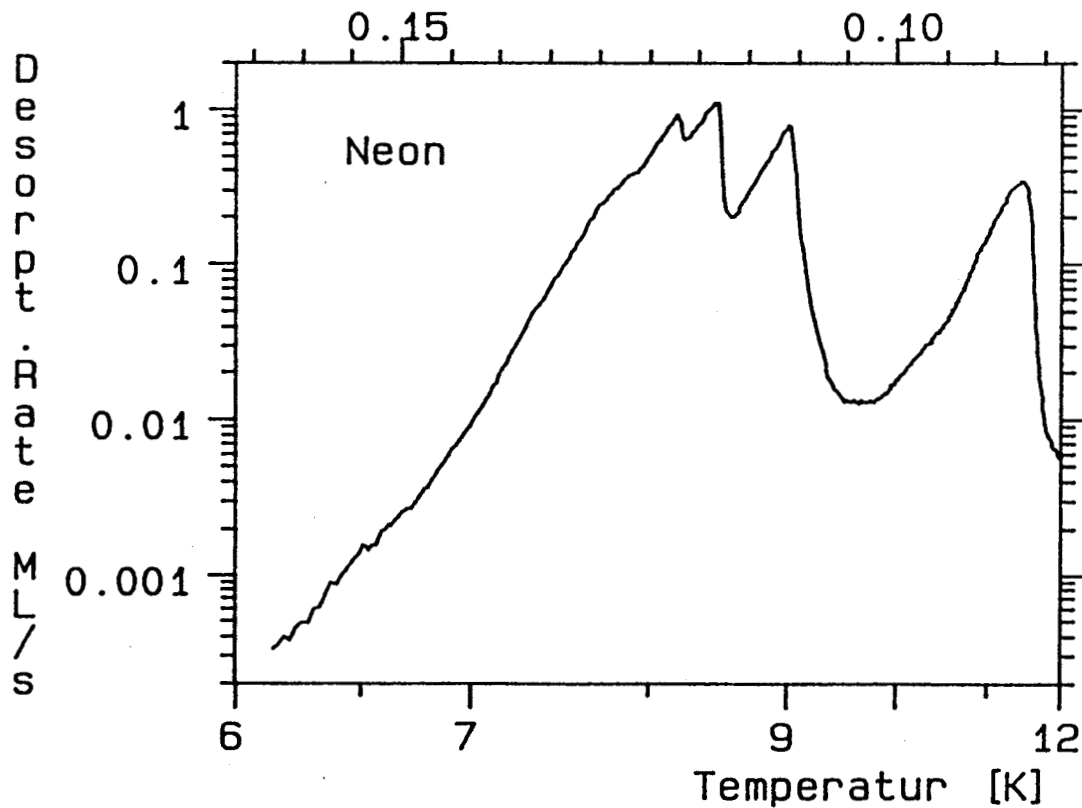


Abbildung III.B.5: TPD-Spektrum von Neon-Multilagen: Die erste Lage desorbiert bei 11.5 K, vier weitere Lagen sind auflösbar.

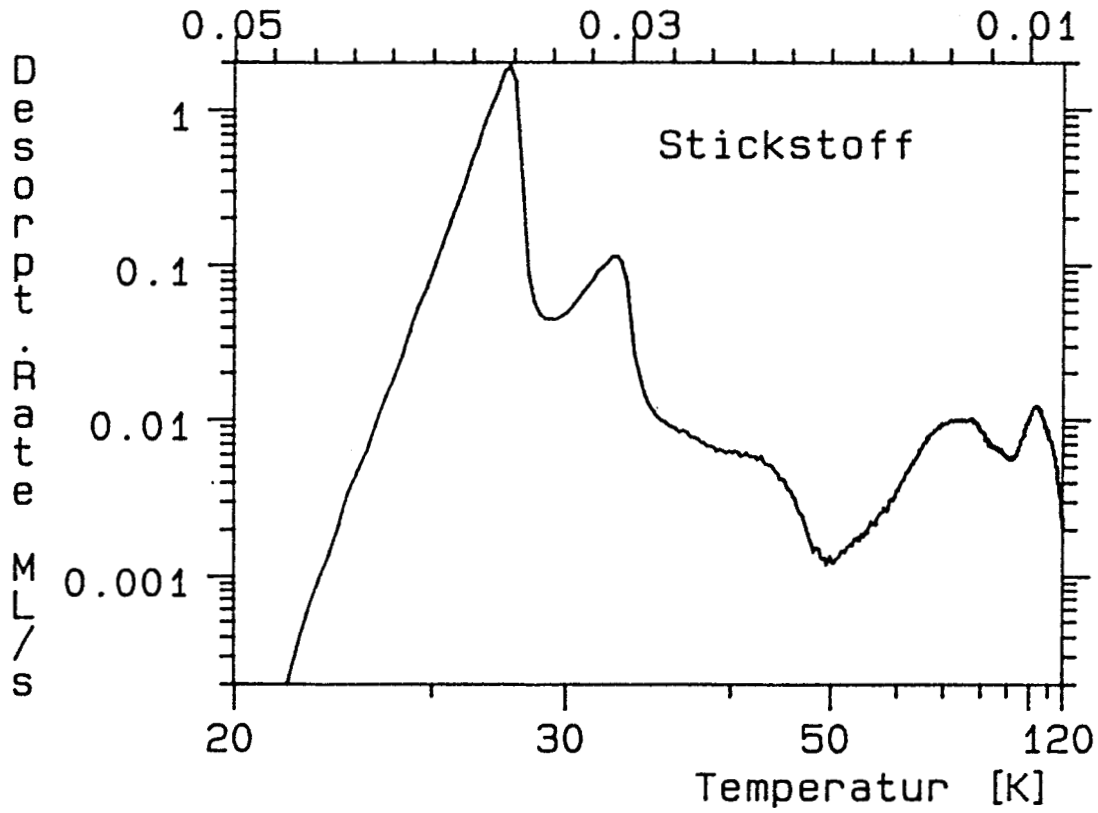


Abbildung III.B.6: TPD-Spektrum von Stickstoff-Multilagen.

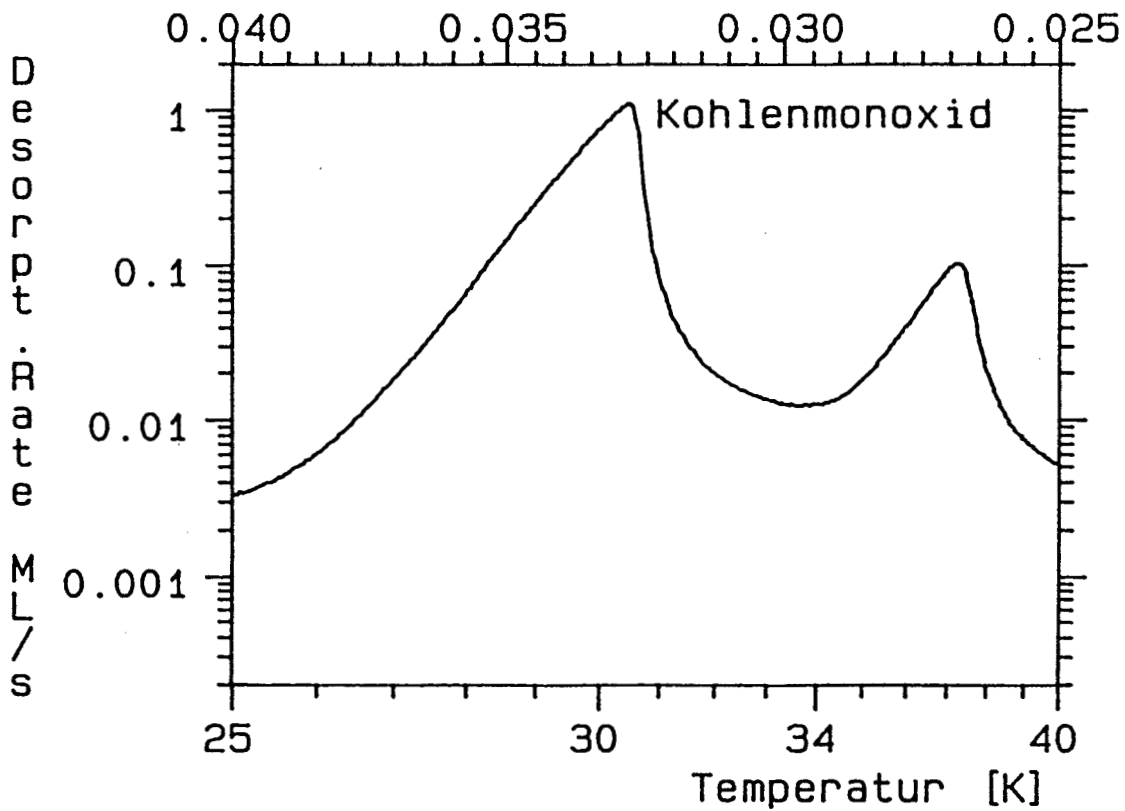


Abbildung III.B.7: TPD-Spektrum von in Multilagen adsorbiertem CO.

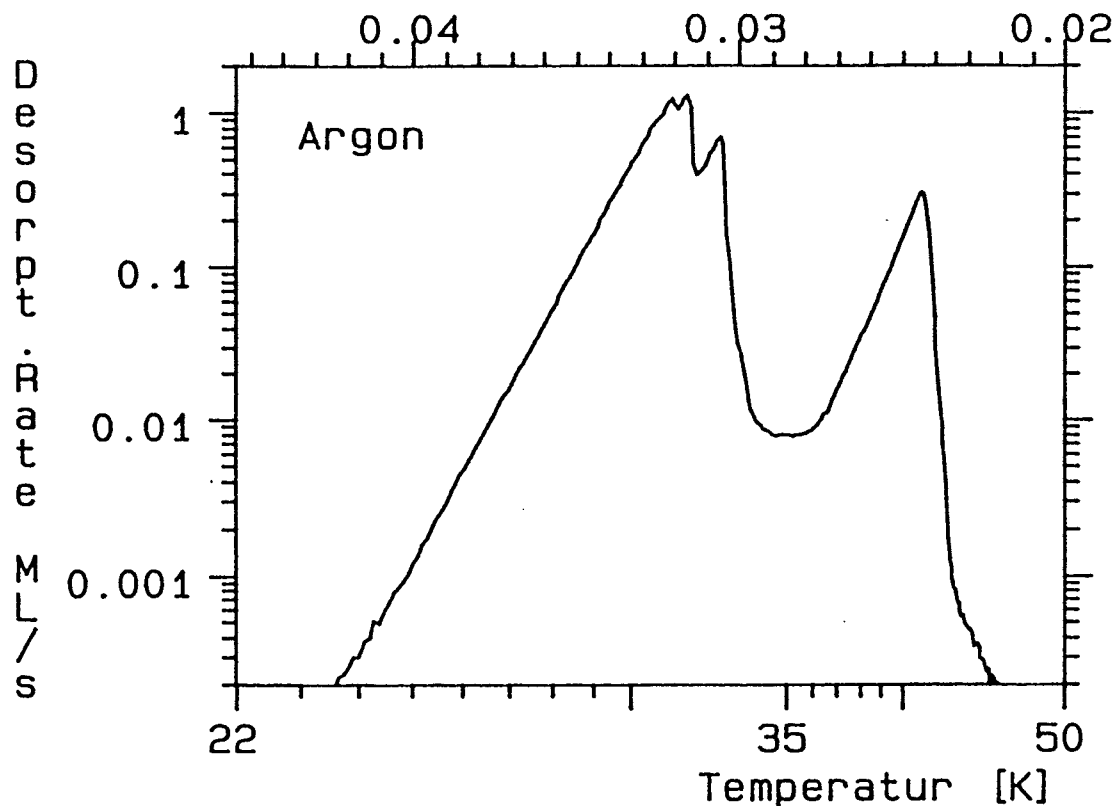


Abbildung III.B.8: TPD-Spektrum von Argon-Multilagen: Die erste Lage desorbiert bei ca. 40 K, drei weitere Lagen sind auflösbar.

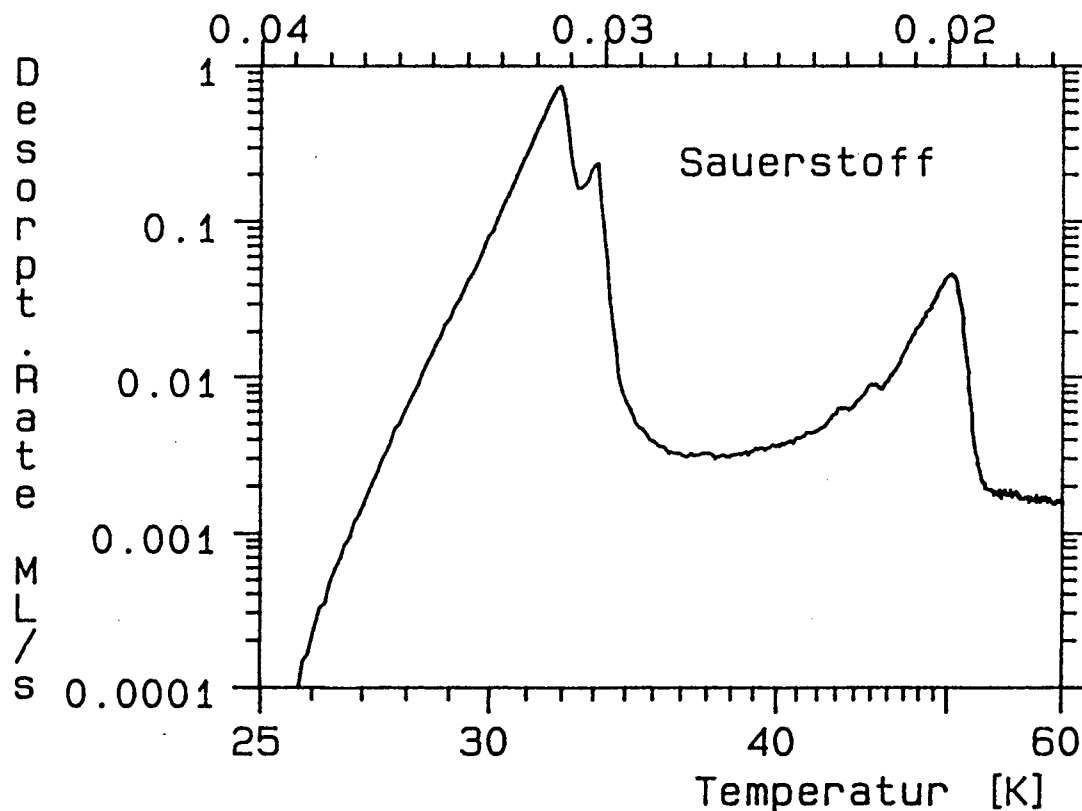


Abbildung III.B.9: TPD-Spektrum von in Multilagen adsorbiertem Sauerstoff.

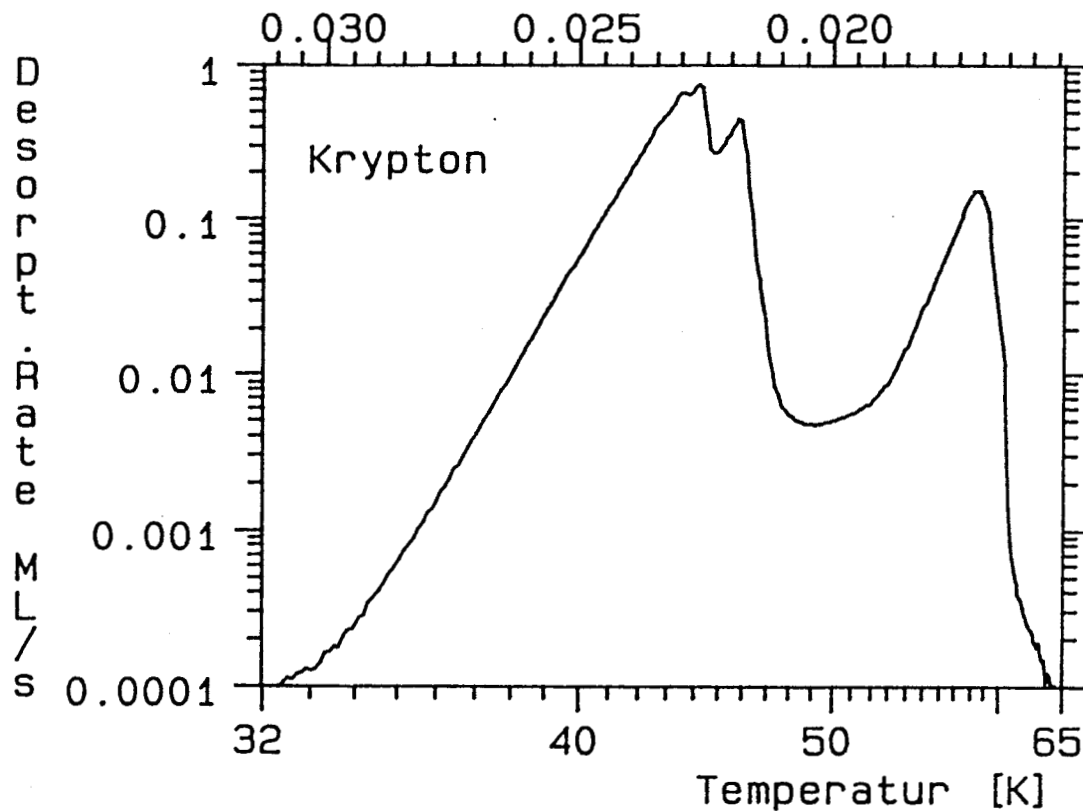


Abbildung III.B.10: TPD-Spektrum von in Multilagen adsorbiertem Krypton: Außer der ersten Lage bei ca. 58 K sind drei weitere Lagen auflösbar.

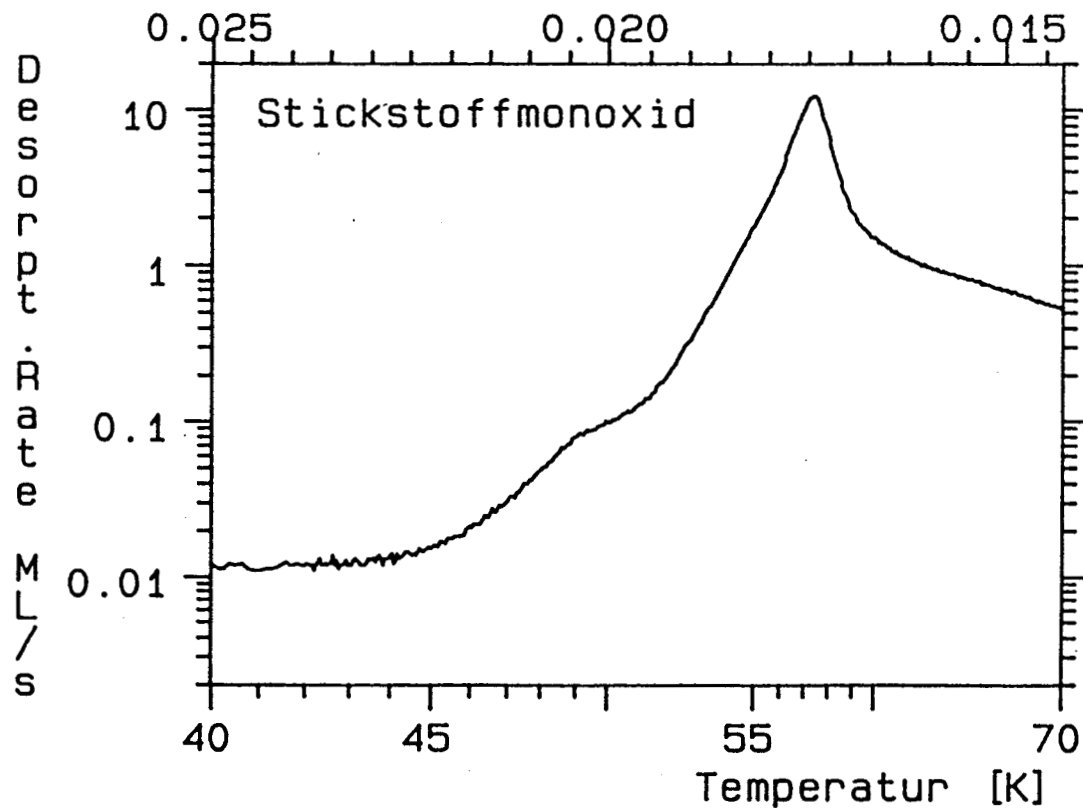


Abbildung III.B.11: TPD-Spektrum von NO-Multilagen.



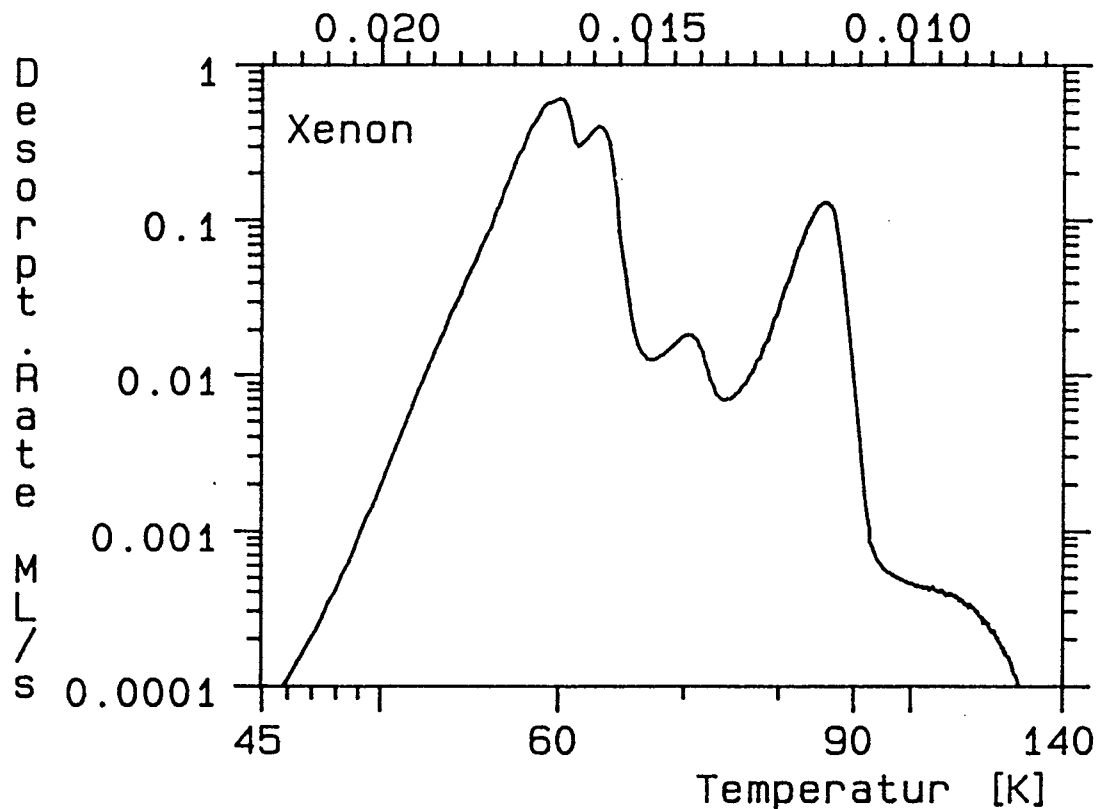


Abbildung III.B.12: TPD-Spektrum von in Multilagen adsorbiertem Xenon: Außer der ersten Lage bei ca. 85 K sind zwei weitere Lagen zu sehen.

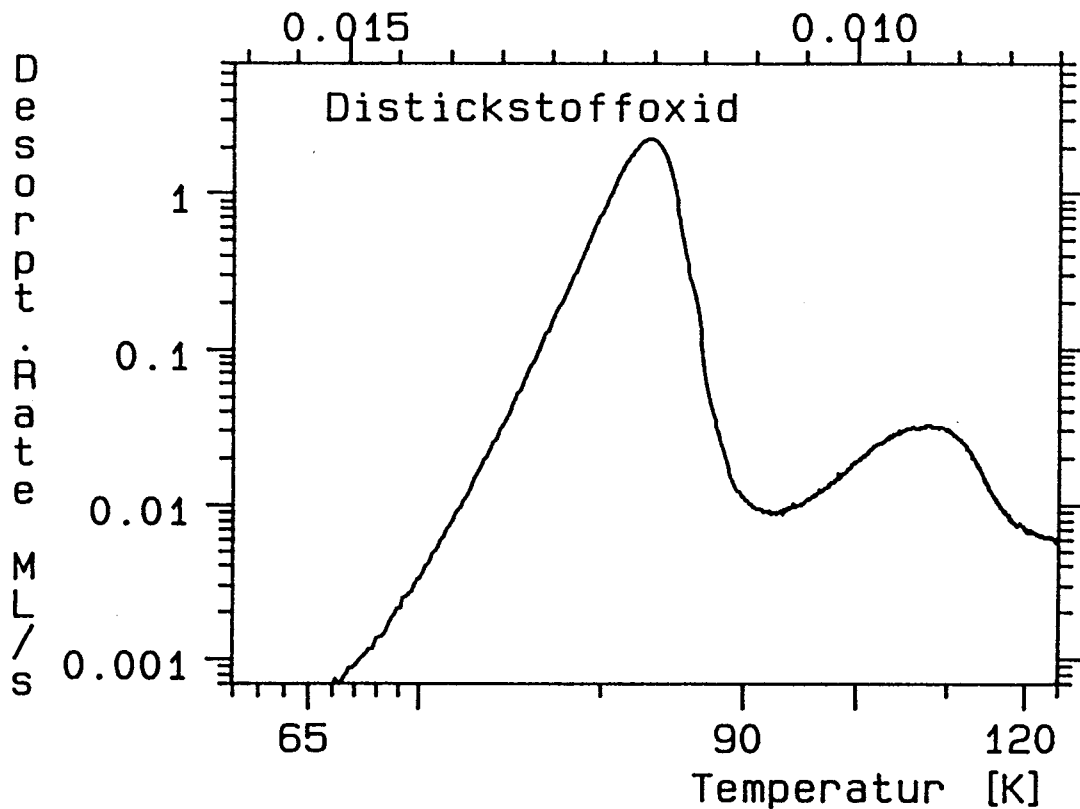


Abbildung III.B.13: TPD-Spektrum von N<sub>2</sub>O-Multilagen.

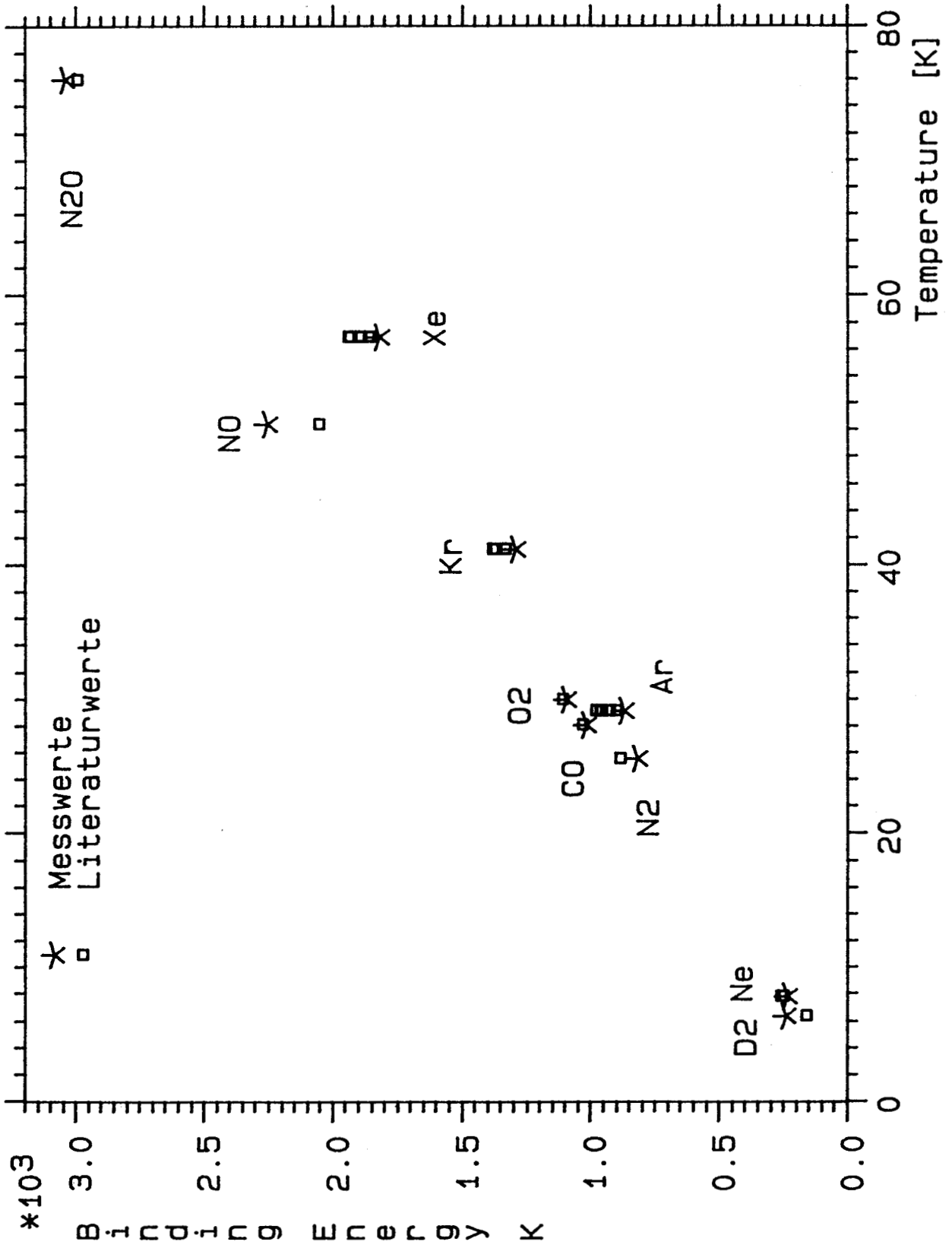


Abbildung III.B.14: Vergleich der aus den Anstiegsflanken von Multilagen-TPD-Spektren ermittelten Bindungsenergie mit Literaturwerten für die Sublimationswärme. Die Abszisse gibt die Desorptionstemperatur an.

die Referenzmenge  $\Theta_R$  durch die Heizrate geteilt wird. Für die bedeckungsunabhängigen Multilagen gilt:

$$d\Theta/dt = -k_0 \exp(-E/kT) \quad (\text{III.B.14})$$

Die bis zur Temperatur  $T_m$  desorbierte Menge  $\Theta_m$  ergibt sich damit zu

$$\Theta_m = - \int_0^{T_m} \frac{d\Theta}{dt} dt = \frac{1}{\beta} \int_0^{T_m} k_0 \exp \frac{-E}{kT} dT \quad (\text{III.B.15})$$

mit  $dT/dt = \beta$ , der Heizrate. Um die Temperatur heizratenunabhängig abzulesen, ist es lediglich notwendig den Referenzwert  $\Theta_R$  durch  $\beta$  zu teilen, bevor er zur Bestimmung der Temperatur aus der Multilagenflanke verwendet wird.

In der folgenden Tabelle 5 sind die sich ergebenden Temperaturen – auf 1 K/s normiert – einiger geeigneter Gase angegeben.

Slope of spectrum gives binding energy of adsorbat 1meV = 11,6K

**Tabelle III.B.5:** Desorptionstemperaturen von Gasmultilagen

	gemessen bei Heizrate K/s	Gesamte Bedeckung ML	Temperatur (25% ML) K(bei 1K/s)	Meßwerte Steigung K	Literaturwerte Steigung K
D <sub>2</sub>	0.2	15.4	(6.6)	(104)	68
Ne	0.2	4.7	8.2	103	109
N <sub>2</sub>	0.5	7.2	25.9	356	366
CO	0.2	8.1	29.2	442	446
Ar	0.5	6.1	29.5	379	410
O <sub>2</sub>	0.2	6.3	31.0	476	482
Kr	0.5	5.5	41.6	563	580
NO	1.0	36.0	50.2	980	890
Xe	1.0	4.4	56.2	792	823
N <sub>2</sub> O	0.5	20.6	76.8	1322	1300

### III.B.4 Temperatur-Regelung

In den vorigen Kapiteln wurden als Anforderungen an die Temperaturmessung 1 % Auflösung und Reproduzierbarkeit, mindestens 10 Hz Meßrate sowie ausreichende Netzbrummunterdrückung genannt. Die zur Messung verwendeten Chromel-Alumel-Thermoelemente weisen bei 6 K eine Steigung von ca. 15  $\mu\text{V}/\text{K}$  auf, bei einem Absolutwert von ca. –7 mV. Die erforderliche Auflösung beträgt also 100 nV Gleichspannung, der durch schlechte Abschirmung eine 50 Hz – Wechselspannung von 1 mV überlagert sein kann. Bei der Reinigungstemperatur von 1600 K beträgt die Thermospannung ca.

65 mV, die erforderliche Dynamik also  $\sim 10^6$ . Aus der verwendeten Integrationszeit von 20 ms (= 1 Netzperiode) ergibt sich als theoretische Grenze der Auflösung  $2 * 4$  nV, dem doppelten Widerstandsrauschen an  $20\Omega$  [40]. Diese Rauschgrenze ist jedoch nur bei perfekter Impedanzanpassung und gekühltem Vorverstärker erreichbar.

Den Thermospannungen steht ein Strom von 60 A gegenüber, der bei der Reinigungstemperatur durch die Probe fließt. Zur Messung von LEED-Bildern wird er mit ca. 1:1 Tastverhältnis unterbrochen, um während der Messung Magnetfelder auszuschalten.

Die Regelung soll Heizraten von mindestens 0.1 K/s bis 10 K/s kontrollieren können und thermische Stufenfunktionen mit Einschwingzeiten unter 1 s auf 1 % der Temperatur ausführen können. Die Thermospannungskennlinie muß entzerrt werden und es sollen möglichst ein digitaler und ein analoger Temperatúrausgang zur Verfügung stehen.

Industriell angebotene Temperaturregelungen erfüllen diese Anforderungen bereits hinsichtlich der erforderlichen Stabilität und Auflösung nicht, außerdem sind sie wesentlich zu langsam und unflexibel in der Programmierbarkeit. In der Literatur sind die folgenden Konstruktionen beschrieben:

Die Spalte VV gibt an, ob in der Konstruktion ein Thermoelementvorverstärker enthalten ist, in der Spalte Lin wird eine eventuelle Linearisierung aufgezeigt und die Spalte LEED gibt an, ob die Möglichkeit zum Choppfen des Heizstroms besteht.

Die älteren Konstruktionen bestehen meist nur aus einigen Operationsverstärkern, die einen Proportionalregler (P) bilden, sowie teilweise einer zeitlinear ansteigenden Spannungsquelle [46-50,52]. Teilweise handelt es sich auch nur um Steuerungen (Ste) [51,53,54]. Methoden zur Erzeugung komplexerer Zeitabhängigkeiten wurden auch vorgeschlagen [60], ebenso wie Verfahren, mit deren Hilfe man die Kennlinie der Thermoelemente entzerren kann [59]. Die neueren Konstruktionen benutzen zum Regeln einen Computer und setzen die analogen Signale vorher und nachher entsprechend um [41,44,45]. Lediglich [41] verwendet den Computer auch zum Linearisieren der Kennlinie. Trotz der höheren Komplexität dieser Systeme werden die Eigenschaften jedoch nicht wesentlich besser, da die Programmierung in Basic oder Fortran ausreichend kurze Responsezeiten nicht zuläßt. Durch die zum Teil etwas komplexeren Regelalgorithmen (PID), die im folgenden näher beschrieben werden, wird der Zeitversatz wieder ausgeglichen. Die einzige Regelung, die kein Thermoelement als Sensor verwendet [26], erreicht durch Messung des Probenwiderstandes im Bereich unter 100 K gute Regeleigenschaften. Zu Vergleichszwecken sind noch Daten einiger Bad-Kryostate angegeben [55-58], die sich mit Temperaturstabilitäten bis zu  $\pm 0.5\mu\text{K}$  von den typischen Werten der UHV-Regelungen ( $\pm 0.2$  K) wesentlich unterscheiden. Der Grund liegt in dem nicht UHV- und Hochtemperaturkompatiblen Sensor sowie der großen Zeitkonstante. Der Arbeitsbereich aller Regelungen, bis auf [26], ist auf Temperaturen oberhalb der Grenze von  $\text{LN}_2$  beschränkt, was wesentliche Vereinfachungen des Designs mit sich bringt, wie im folgenden gezeigt wird.

Für die Regeleigenschaften der Probe sind mehrere Größen maßgebend:

\* Die Wärmekapazität  $c(T)$  der Probe. (Ruthenium)

Tabelle III.B.6: Temperaturregelungen

Ref.	Prinzip	Sensor	T-Bereich K	Heizrate K/s	$\Delta T$ K	$\Delta t$ s	Einschw. s	VV	Eis	Lin	LEED	Booster	
Einkristall:													
41	dig	PID	WRe	77–2200	0.1–200	?	0.2	3s $\pm$ 1K	+	–	+	+	15A DC
42	?	?	?	80–1200	0.01–30	$\pm$ 0.2	?	?	–	–	–	+	–
43	ana	P	NiCr	80–1000	?–10	$\pm$ 0.2	–	?	+	+	–	+	100A AC
26	ana	P	$R_{Samp}$	20–?	?	$\pm$ 0.1	–	0.5s $\pm$ 0.5K	–	–	–	–	–
44	dig	?	NiCr	80–1500	1–10	$\pm$ 0.5	0.3	10s $\pm$ 3K	+	–	–	–	–
45	dig	PID	FeCu	80–1030	0.02–0.5	$\pm$ 0.3	1.0	30s $\pm$ 1K	–	–	–	–	–
46	ana	P	WRe	100–1200	?	$\pm$ 5	–	?	–	–	–	–	20A AC
47	ana	I	NiCr	100–1500	2–50	?	–	?	–	–	–	–	–
48	ana	P/D	NiCr	300–820	0.1–10	$\pm$ 10	–	$\sim$ 3s	+	–	–	–	–
49	ana	P	WRe	500–1300	0.5–20	$\pm$ 5	–	?	–	–	–	–	–
50	ana	P	WRe	300–1300	?	?	–	?	–	–	–	+	AC
51	ana	Ste	–	300–900	0.15–10	$\pm$ 1	–	?	–	–	–	–	AC
Filament:													
52	ana	P	$R_{Samp}$	300–1200	$10^3–10^5$	$\pm$ 5	–	0.002s	+	–	–	–	100A DC
53	ana	Ste	–	300–2500	?	?	–	?	–	–	–	–	3A DC
54	ana	Ste	–	300–1100	75–800	?	–	?	–	–	–	–	–
Bad:													
55	ana	PID	Therm	290–300	0–0.1	$\pm 10^{-3}$	–	100s	+	–	–	–	AC
56	dig	P	Therm	230–400	$0–10^{-3}$	$\pm 10^{-3}$	?	?	+	+	–	–	AC
57	ana	P	Therm	0–4	?	$\pm 10^{-6}$	–	?	+	–	–	–	DC
58	ana	P	$R(Pt)$	85–105	?	$\pm 0.03$	–	?	+	–	–	–	DC
Linearisierung:													
59	ana	–	NiCr	300–1300	–	$\pm 0.5$	–	–	–	+	+	–	–
Programmierung:													
60	dig	–	–	300–900	$10^{-3}$	–	?	–	–	–	–	–	–

- \* Die Wärmeleitfähigkeit der Zuleitungsdrähte  $\lambda(T)$ . (Iridium)
- \* Die Wärmestrahlung der Probe bzw. der Umgebung  $\Phi(T)$ .
- \* Der nichtlineare Zusammenhang zwischen Strom  $I$  und Leistung  $P(T) = I^2 * R(T)$  in den Heizdrähten. (Wolfram-Rhenium)

**Tabelle III.B.7:** Temperaturabhängigkeit einiger Parameter der Probenaufhängung

	6 K	25 K	50 K	100 K	300 K	1500 K	
$c(T)$	0.0002	0.0034	0.040	0.15	0.24	0.28	J/g K
$\lambda(T)$	9	20	3	1.8	1.5	1.5	W/cm K
$\Phi(T)$	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	0	320	mW/cm <sup>2</sup>
$\varrho(T)$	50	50	50	50	90	300	$\mu\Omega$ cm
$\lambda/c$	45000	5900	75	12	6.3	5.4	g/s cm

In  $\Phi$  ist der Absorptionskoeffizient miteingerechnet, und  $\varrho$  ist eine Mittelung über beide Schenkel [21,22].

Der Quotient  $\lambda/c$ , der neben der Strahlung bei höheren Temperaturen den entscheidenden Einfluß auf die Zeitkonstante hat, ändert sich zwischen 6 K und 100 K um den Faktor 4000. Die Thermospannungskennlinie ändert im gleichen Temperaturbereich ihre Steigung um den Faktor 12. Ein Anpassen dieser nichtlinearen Funktionen ist mit analogen Mitteln sehr kompliziert. Für jeden der temperaturabhängigen Parameter wären eine Tabelle, z.B. mittels je dreier Multiplizierer, die ein Polynom dritten Grades emulieren, oder mittels je einer Diodenmatrix, die eine Widerstandstabelle schaltet, notwendig gewesen. Veränderungen der Programmierung wären jeweils mit entsprechend aufwendigen Abgleicharbeiten verbunden gewesen. Auch eine Brummunterdrückung wäre rein analog ohne Verlust an Bandbreite schwierig. Die Verwendung eines Mikroprozessors war daher zwingend.

Abb.15 ist eine Übersicht der konstruierten Regelung. Die Thermospannung wird in einem rausch- und driftarmen Vorverstärker nach Umrechnung auf 0°C Referenztemperatur um den Faktor 100 vorverstärkt. Mittels eines über 1 Netzperiode integrierenden ADC's wird das Signal in Zählimpulse umgewandelt. Ein Mikroprozessor linearisiert die Thermospannung, vergleicht Ist- und Sollwert und berechnet nach einem erweiterten PID-Algorithmus die Heizleistung, die über einen DAC und einen Booster als Heizstrom an die Probe geleitet wird. Sowohl der 80 A-Booster als auch der Vorverstärker sind über Optokoppler vom Rechner getrennt, wodurch die Probe potentialfrei bleibt. Im folgenden soll genauer auf die einzelnen Komponenten der Regelung eingegangen werden, wobei nicht die Schaltpläne oder konstruktive Details im Vordergrund stehen sollen, sondern die Konstruktionsidee.

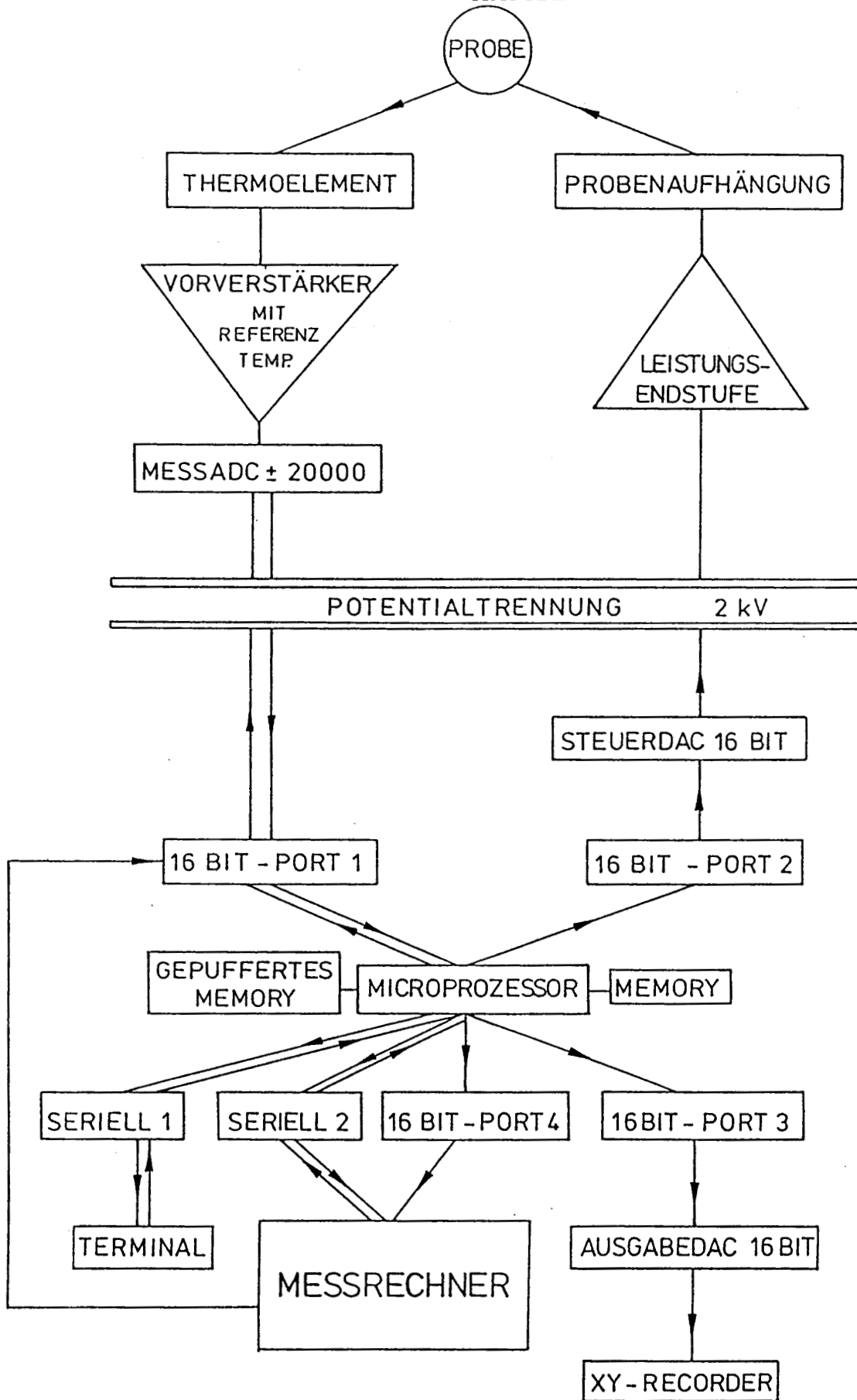


Abbildung III.B.15: Schemazeichnung der Temperaturregelung (Erklärung im Text).

*Der Vorverstärker mit Eispunkt*

Zwei Möglichkeiten bieten sich an, um die korrekte Thermospannung zu messen:

- \* Messung der Raum-Temperatur an der Referenzstelle und Korrektur mit der bekannten Temperatur / Spannungsabhängigkeit.
- \* Stabilisierung der Temperatur an der Referenzstelle und Korrektur mit Festwert.

Die zweite Methode hat mehrere Vorteile: Durch die Temperatur-Stabilisierung werden Drifts des nachfolgenden Verstärkers eliminiert, Probleme mit Temperaturgradienten zwischen der Meß- und der Referenzstelle vermieden und Änderungen der Steigung werden belanglos.

Zur Temperaturstabilisierung ist der Vorverstärker in einen Kupferklotz mit 5 mm dicken Wänden eingebaut. Um den Einfluß von Raumtemperaturschwankungen klein zu halten, ist dieser Klotz mit einem 5 mm dicken Plexiglas mantel umgeben, der lediglich an einer Stelle zur Wärmeableitung durch Aluminium ersetzt ist. Die thermische Zeitkonstante dieser Anordnung liegt im Bereich einer Stunde, wodurch das Regeln wesentlich erleichtert ist. Mittels der Durchlaßspannung von 4 in Serie geschalteten Dioden wird die Temperatur des Kupferblocks gemessen. Ein einfacher Integralregler stabilisiert die Temperatur auf  $40^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ mK}$ . Aufgrund der Steigungsänderung der  $U(T)$ -Kurve entspricht diese Temperaturänderung einem Meßfehler von 0.05 K bei 6 K Probertemperatur.

Um das Rauschen des Verstärkers klein zu halten, werden die zum Konstruktionszeitpunkt besten monolithischen Operationsverstärker OP 27 verwendet. Sie dienen jedoch nur der Nachverstärkung. Die Eingangsstufe bildet eine Anordnung von 3 Transistor-Paaren MAT 02, die parallel geschaltet sind. Das konstruktiv bedingt sehr geringe Spannungsrauschen dieser Transistoren wird durch das Parallelschalten nochmals um den Faktor  $\sqrt{3}$  verringert, da die einzelnen Rauschquellen statistisch unabhängig sind. Dieses Verfahren könnte im Prinzip beliebig oft fortgesetzt werden, der Eingangsstrom erhöht sich allerdings durch jedes weitere Transistor-Paar.

Das Rauschen dieser Anordnung beträgt  $500 \text{ pV}/\sqrt{\text{Hz}}$  bzw. weniger als 40 nV im Intervall 0.1 bis 10 Hz. Die thermische Drift des Offsets ist kleiner als 100 nV/K, wobei dieser Wert nur in Anwendungen von Interesse ist, bei denen die Temperatur des Meßverstärkers nicht stabilisiert wird; die Drift wird dann von den Thermospannungen der Zuleitungen bei weitem überdeckt.

An dem typischen Quellwiderstand des Thermoelements von  $20\Omega$  ruft der Eingangstrom von  $6\mu\text{A}$  bereits einen Fehler von  $120\mu\text{V}$  hervor. Er wird daher mittels Feldeffekttransistoren, die als Stromquellen geschaltet sind, zu  $< 100 \text{ pA}$  kompensiert.

Die Kompensation der Referenzspannung auf  $0^{\circ}\text{C}$  ist hinter der ersten Stufe vorgesehen, um Einflüsse auf die Stabilität zu vermeiden. Die Thermoelementzuleitungen, die ohne Unterbrechung bis in das Kupfergehäuse gezogen werden, sind im Inneren mit Schutzdioden versehen, die Überspannungen, wie sie z.B. beim Kontakt von Probe und Heizwendel bei Elektronenstoßheizungen vorkommen, vom Verstärker abhalten.



Am Ausgang des Vorverstärkers steht die Thermospannung, bezogen auf 0°C und um den Faktor 100 verstärkt, zur Verfügung.

#### *Der Integrierende ADC*

Die vorverstärkte Thermospannung ist immer noch von dem 50 Hz-Brumm überlagert. Damit er keine störenden Einflüsse hat, muß entweder immer in der gleichen Phase zu ihm gemessen werden, oder besser, über ein Vielfaches der Periodenlänge integriert werden. Mittels des 'dual slope'-Verfahrens wird hier, phasenstarr mit der Netzfrequenz, 20 ms lang integriert. Die Korrelation mit der Netzfrequenz übernimmt eine PLL-Schaltung, die über ein Ausgangssignal des Wandlers rückgekoppelt ist. Nach der Integrationszeit braucht der verwendete Baustein ICL 7135 weitere 60 ms, um seinen Nullpunktabgleich durchzuführen und den Integrationswert durch Rückintegration zu ermitteln. Der Meßwert steht dann mit  $\pm 20000$  Counts zur Verfügung. Diese Dynamik von  $4 \cdot 10^4$  reicht jedoch nicht aus. Entsprechend dem unsymmetrisch benötigten Spannungsbereich wurden die 40000 Counts von  $-10$  mV bis 60 mV verteilt. Die resultierende Auflösung beträgt  $1.75 \mu\text{V}$ . Um die geforderten 100 nV zu erreichen, wird der Meßbereich auf den Ausschnitt beschränkt, für den die hohe Auflösung notwendig ist, also von  $-6.5$  mV bis  $-2.5$  mV. Im Bereich niedriger Temperaturen, mit entsprechend flacher Steigung der Thermoelementkurve, wird mit 100 nV eine Auflösung zwischen 3 mK und 70 mK erzielt, im Bereich großer Steigung  $> 200$  K ergibt  $1.75 \mu\text{V}$  eine Auflösung zwischen 45 mK und 55 mK. Die Umschaltung der Bereiche erfolgt mit einer entsprechenden Hysterese von 10 K bei etwa 200 K per Software.

Der ADC kann also über den gesamten Temperaturbereich von 0 – 1600 K die Thermospannung mit einer Auflösung besser als 70 mK messen. Der Netzbrumm wird mit mehr als 120 dB ( $= 10^6$ ) unterdrückt, solange er den Verstärker nicht übersteuert. Die Drift ist geringer als 0.5 LSB und die Abtastfrequenz ist 12.5 Hz, die Periode also 80 ms, wovon 20 ms lang integriert wird. Die Signale zwischen Mikroprozessor und ADC werden über Optokoppler übertragen.

#### *Der Mikroprozessor*

Typ und Aufbau des verwendeten Mikroprozessors wurden festgelegt durch einen Kompromiß zwischen Funktionalität und Kosten. Ein vorhandener Personalcomputer wurde zum Entwicklungssystem umgebaut und der Regler wurde aus Steckkarten aufgebaut. Beide Rechner basieren auf einer Z80-CPU: das Entwicklungssystem war ein TRS80 unter CPM, der Temperaturregler ein ECB-Bussystem mit einem Betriebssystem, das von Michalk [61] angepaßt wurde. Folgende Steckkarten wurden verwendet:

- \* Die CPU-Karte: sie besteht aus einem EPROM mit dem Betriebssystem, einer PIO – die jedoch nicht verwendet wurde –, der SIO, über die die Kommunikation mit dem Terminal erfolgt, sowie den zum Betrieb notwendigen TTL-Bausteinen. Die Taktfrequenz ist 4 MHz, Baudraten bis 9600 sind möglich. Die Leiterplatte wurde ohne Bestückung gekauft und geringfügig modifiziert.

- \* Die PIO-Karte: sie trägt 4 PIO's mit jeweils 16 IO-Kanälen und 2 CTC mit jeweils 4 8-Bit-Zählern. Da eine geeignete Karte im Handel nicht verfügbar war, wurden sie neu entwickelt. Nach dem Test der zweiseitig durchkontaktierten Leiterplatte wurde eine größere Zahl davon im Auftrag kommerziell gefertigt, um weitere Geräte damit ausrüsten zu können. Die Umsetzung des Schaltplanes der PIO-Karte in das Layout wurde, wie auch bei der ADC-Karte, von Breitschafter durchgeführt [18].
- \* Die Memory-Karte: sie wurde universell für verschiedene Anwendungen ausgelegt. In 8 Steckplätze können geeignete Memory-Bausteine eingesetzt werden; möglich sind EPROM's unterschiedlicher Speicherdichte mit max. 28 Pin und statische RAM's bis 28 Pin. Eine Logik auf der Karte erlaubt die Verwendung als Speicher außerhalb der für Z80-Systeme normalen 64k (Banking). Mittels eines Hard- und Software-Schreibschutzes sowie eines NiCd-Akkus ist ein vollständiger Schutz der Daten möglich. Zusätzlich ist auf der Karte eine batteriegepufferte Uhr untergebracht. Diese Karte wurde ebenfalls selbst entwickelt und, bis auf die Vervielfältigung der Leiterplatte, auch gefertigt.

Zusammen mit Netzteilen und der Busplatine sind diese Karten in einem 19-Zoll-Einschub untergebracht, der außerdem eine DAC-Karte mit 2 16-Bit-Wandlern enthält, die für die Ausgabe der Proben temperatur und des Heizstroms notwendig sind. Eine 'Watch-dog-Schaltung' überwacht die Funktion des Mikroprozessors und nimmt im Störfall einen selbstsicheren Zustand ein.

Alle Karten wurden so konzipiert, daß eine Verwendung bei anderen Experimenten in anderen Kombinationen problemlos möglich ist. Die Karten wurden mit ausführlichen Dokumentationen inklusive Abgleichanweisungen sowie der notwendigen Software und Teststeckern zum Testen versehen. Bis auf die CPU-Karte sind alle Karten mittels Selbsttest zu überprüfen.

#### *Der Booster*

Als Endstufe waren 2 Versionen im Einsatz: Die erste mit einem wassergekühlten Array von 16 Transistoren, die zweite mit 22 gebläsegekühlten Transistoren. Die zweite Version war notwendig, um bei der Wasserkühlung auftretende Isolationsprobleme durch Kondenswasser an der Kühlplatte in den Griff zu bekommen. Bei beiden Versionen wird der Probenstrom an einem Shunt gemessen und geregelt. Der Ausgangsstrom kann bis zu 100 A bei 10 V betragen, wozu am Eingang 0 – 10 V notwendig sind. Mittels eines Optokopplers, der zur Temperaturstabilisierung mit einem zweiten Optokoppler rückgekoppelt wird, sind Ein- und Ausgang galvanisch getrennt. Die Anstiegszeiten der Konstantstromquelle – bei Chopperbetrieb wichtig – liegen bei  $5\mu\text{s}$  ohne den Optokoppler, und  $100\mu\text{s}$  mit diesem.

#### *Die Software*

Welche Aufgaben muß der Mikroprozessor erfüllen?

- \* Umrechnung der Counts aus dem ADC in Spannung bzw. Temperatur.
- \* Umschaltung der Auflösung des ADC.
- \* Berechnung der Heizgeschwindigkeit.
- \* Choppen der Heizleistung für LEED.
- \* Berechnung der Solltemperatur aus den Vorgaben des Benutzers.
- \* Berechnung der aktuellen temperaturabhängigen Regelparameter.
- \* Berechnung des Stell-Anteils der Heizleistung aus den gespeicherten Daten vorangegangener Justierläufe.
- \* Vergleich von Ist- und Solltemperatur und Berechnung der nötigen Heizleistung mittels eines erweiterten PID-Algorithmus.
- \* Darstellen aller Meßwerte am Schirm.
- \* Abfragen der Tastatur um den Solltemperaturverlauf ändern zu können.
- \* Abfragen der Tastatur um die Regelparameter ändern zu können.
- \* Selbständiges Abspeichern der Leistung während der Justierläufe.

Diese Aufgaben muß die CPU innerhalb von 80 ms, dem Zeitraum zwischen 2 Meßwerten, erledigen. Da sie der alten 8-Bit-Generation angehört - eine 16-Bit-Integermultiplikation dauert selbst bei optimierter Software 0.4 ms - ist leicht ersichtlich, daß der zusätzliche Zeitverlust durch eine Hochsprache nicht mehr tolerabel gewesen wäre. Das gesamte Programm wurde daher in Z80-Assembler geschrieben, jedoch so modular, daß es dem Komfort einer Hochsprache nicht wesentlich nachsteht.

In das Programm, das ca. 8000 Zeilen Assembler-Code umfaßt, sind 2 Interrupts integriert: Einer reagiert auf die SIO, die die Kommunikation mit dem Terminal sicherstellt; dieses Modul wurde von Michalk [61] geschrieben. Der zweite Interrupt ist für die Kommunikation mit den angeschlossenen Wandlerkarten zuständig. Der Kern des Programms hat Ähnlichkeit mit einem Realtime-Kernel, da keine Blockade der unterschiedlichen Funktionen untereinander auftreten darf: Die Maximalzeit muß unter allen Betriebsbedingungen eingehalten, Ist- und Soll-Temperatur sowie Heizleistung müssen rechtzeitig berechnet werden. Jedem Modul steht eine maximale Zeit zur Verfügung: falls z.B. im Eingangsmodul kein Tastaturinput vom Benutzer erfolgt, wird es verlassen und das nächste aufgerufen. Die Kommunikation SIO - Terminal wird in zeitkritischen Fällen verschoben; lediglich die Temperaturmeßwerte werden dann angezeigt. Die verschobenen Operationen werden in den nächsten Zyklen nachgeholt.

Alle vom Benutzer eingegebenen Solltemperaturverläufe, sowie die Regelparameter und diversen Tabellen, können dem Zugriff des Programms entzogen und auch gegen Netzausfall gesichert werden, indem sie in den speziell schreibgeschützten Teil des CMOS-Memorys kopiert werden. Zusätzlich ist es möglich, mittels einer Schnittstelle die verwendeten Tabellen zwischen Regelung und Hostrechner auszutauschen, um sie zu bearbeiten und zu sichern.

#### Der Regelalgorithmus

Unter der Annahme einer homogenen Temperatur über die Probe kann der Wärmefluß an der Probe durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$m_s c_s(T_s) dT_s/dt = A_w \lambda_w(T_w) dT_w/dz |_0 + \varepsilon \sigma A_s (T_e^4 - T_s^4) \quad (\text{III.B.16})$$

Die Temperatur  $T_w$  des Haltedrahtes ist gegeben durch:

$$\rho_w c_w(T_w) \partial T_w / \partial t = \rho_e(T_w) i^2 + \lambda_w(T_w) \partial^2 T_w / \partial z^2 \quad (\text{III.B.17})$$

mit  $T_w(z=0) = T_s$  und  $T_w(z=B) = T_B$

wobei der Strahlungsterm, der bei hohen Temperaturen sicher wesentlich ist, bereits weggelassen wurde und die Abhängigkeit der Bad-Temperatur von der zugeführten elektrischen Leistung unberücksichtigt ist (Vergleiche Abb.16).

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Parameter besteht keine Möglichkeit einer analytischen Lösung, selbst bei Vernachlässigung des Strahlungsterms in der ersten Gleichung. Engstrom und Weinberg haben in [41] die Lösung eines ähnlichen Problems vorgestellt; sie haben jedoch die falsche Annahme gemacht, daß die elektrisch zugeführte Leistung in der Probe entsteht, wodurch die zweite Gleichung entfällt und der Stromterm leicht in die erste Gleichung integriert werden kann. Außerdem sind sie, aufgrund ihres eingengten Temperaturbereichs, von temperaturunabhängigem  $\lambda$  und  $c$  ausgegangen.

Zur Regelung der Probe ist es jedoch nicht notwendig, die obigen Gleichungen zu lösen. Es genügt, für jeden Zustand einen Parametersatz zu finden, der die Probeneigenschaften ausreichend gut wiedergibt. Dieser lokal linearisierte Parametersatz kann in Abhängigkeit von Temperatur und Leistung entsprechend mitgeführt werden.

Jeder Regelkreis funktioniert so, daß aus der Differenz zwischen Ist- und Sollwert, der Regelabweichung, sowie deren zeitlichem Verlauf, eine Stellgröße abgeleitet wird, die, zusammen mit der Störgröße auf die Regelstrecke einwirkend, den Istwert möglichst konstant hält. In diesem Modell werden Änderungen des Sollwertes im Prinzip gleich behandelt wie Störungen. Auf beide Größen wird reagiert. Das ist jedoch nicht sinnvoll, da, im Gegensatz zur Störgröße, der zeitliche Verlauf des Sollwertes vorher bekannt ist. In diesem Punkt ist eine agierende Steuerung, die das Verhalten der Regelstrecke vorausberechnet und die Stellgröße ohne Rückkoppelung entsprechend wählt, wesentlich günstiger. Warum also nicht die Vorteile beider Verfahren kombinieren? Bei dem hier

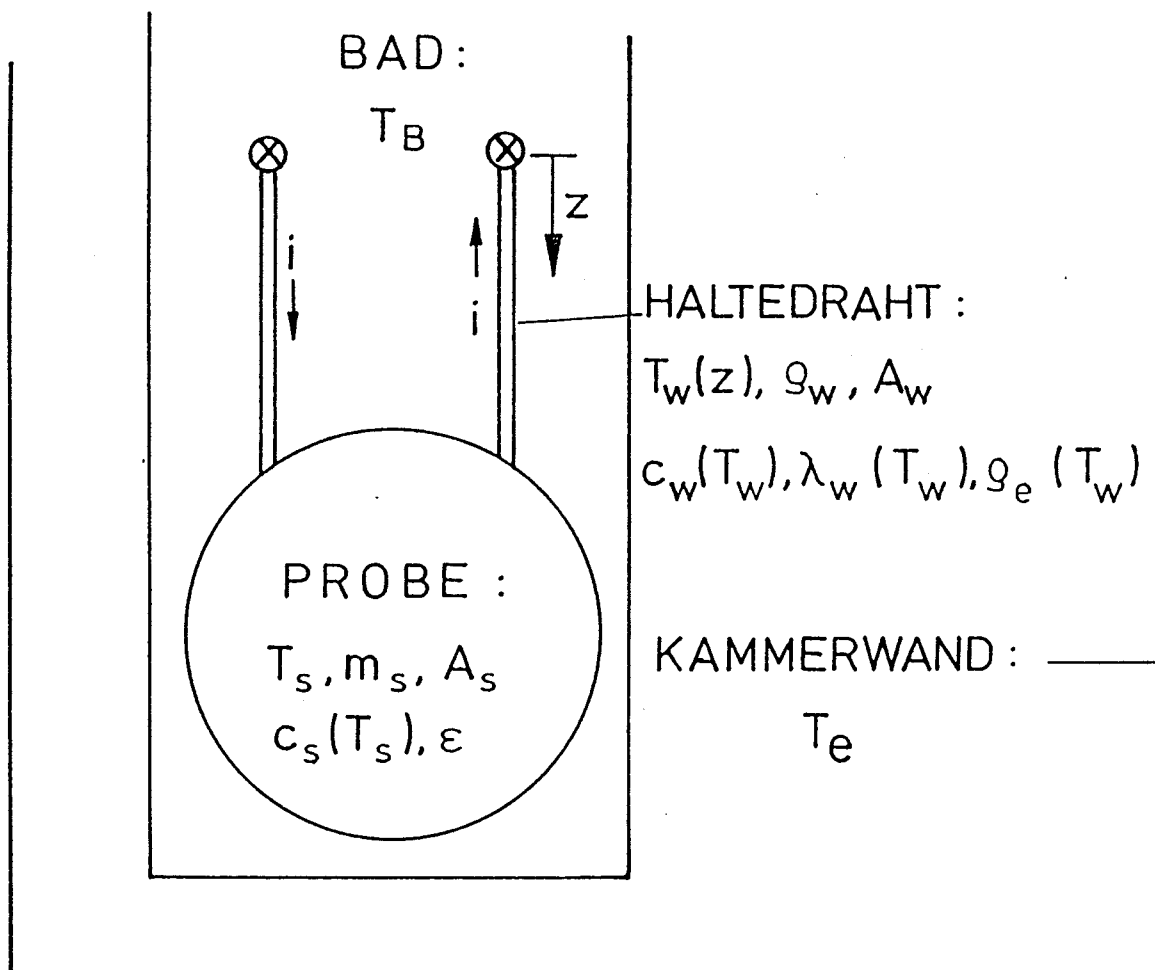


Abbildung III.B.16: Zum Wärmehaushalt der Probe (vgl. Glgn. III.B.16 und 17).

Probe:	$T_s$	=	Temperatur
	$m_s$	=	Masse
	$A_s$	=	Fläche
	$c_s(T_s)$	=	Wärmekapazität
	$\epsilon$	=	Emissivität
Halte draht:	$T_w$	=	Temperatur
	$A_w$	=	Querschnitt,
	$z$	=	Abstand Bad/Probe
	$\lambda_w(T_w)$	=	Wärmeleitfähigkeit
	$c_w(T_w)$	=	Wärmekapazität
	$\rho_e(T_w)$	=	elektrischer Widerstand
	$\rho_w$	=	Dichte
	$T_B$	=	Badtemperatur
	$T_e$	=	Wandtemperatur
	$i(t)$	=	Stromdichte
	$\sigma$	=	Stefan-Bolzmann-Konstante

vorgestellten Regelkreis übernimmt die Steuerung mindestens 90 % der Stellgröße und die Regelung den Rest. Die Verstärkung des Reglers kann entsprechend niedriger gewählt werden, oder die Abweichung ist über 10-fach kleiner.

Der wesentliche Nachteil einer Steuerung liegt in dem hohen Aufwand zur Ermittlung der Steuerkennlinie. Jeder Temperatur muß eine Leistung zugeordnet werden und da auch Temperaturprofile mit  $dT/dt \neq 0$  zugelassen sind, ist das Feld zweidimensional. Um manuelles Vermessen der Kennlinien unnötig zu machen, ist ein selbstlernendes Verfahren integriert: Das Programm ist in der Lage, während eines linearen Temperaturanstiegs mit der Heizrate  $\beta$  die benötigte Leistung  $P(T, \beta)$  zu protokollieren. Die übrigen Parameter und Zeitkonstanten müssen bei diesem Sweep nicht besonders gut an die Probe angepaßt sein, da die Leistung zwar stark von  $T$  abhängt, aber nur schwach von  $\beta$ . Abweichungen von der Solltemperatur sind nur relevant, wenn  $|dT/dt - \beta| > 0.5 \text{ K/s}$  ist. Die so erzeugte Tabelle wird als Basis des nächsten Heizvorgangs verwendet, der dann entsprechend genauer abläuft. Das Verfahren kann beliebig iteriert werden, konvergiert jedoch bereits typisch nach 2 – 3 Zyklen gegen die Regelgenauigkeit von  $< 100 \text{ mK}$ .

Mit diesem Verfahren kann für ein bestimmtes  $\beta$  die optimale Steuerkennlinie ermittelt werden. Wählt man  $\beta_1 \rightarrow 0$ , also eine so geringe Heizrate, daß die Leistung dem stationären Wert entspricht, und bestimmt bei einer zweiten, möglichst großen, Heizrate  $\beta_2$  ebenfalls die Steuerkennlinie, so kann man aus der Differenz der Kennlinien – nach Teilen durch  $(\beta_2 - \beta_1)$  – den dynamischen Anteil, im wesentlichen verursacht durch die Wärmekapazität der Probe, ermitteln. Dieser Wert wird in einer weiteren Tabelle in der Regelung abgelegt, und bei jedem Sweep, linear genähert mit der aktuellen Heizrate, zur Erzeugung der Stellgröße herangezogen.

Um einmalige Aufheizvorgänge zu Beginn jedes Sweeps, z.B. an der Aufhängung, abdecken zu können, wurde zusätzlich ein exponentiell abklingender Peak zu Beginn jedes Sweeps vorgesehen, dessen Intensität ebenfalls proportional zu  $\beta$  ist, und dessen Breite und Höhe variierbar sind. Der gesamte Stellanteil  $P_S(t)$  ergibt sich damit zu:

$$P_S(t) = s(T(t)) + \beta(t)d(T(t)) + \gamma\Theta(t - t_0)\exp(-(t - t_0)/\tau) \quad (\text{III.B.18})$$

$\Theta$	Heaviside'sche Stufenfunktion
$t_0$	Beginn des Sweeps
$s(T)$	statische Leistungstabelle
$d(T)$	dynamische Leistungstabelle
$\beta, \gamma, \tau$	frei wählbare Koeffizienten

Mit diesem Steueranteil allein – nach Abschalten des Regelanteils – kann man die Temperaturabweichung unter 2 % senken, solange man an den Startbedingungen wie He-Durchfluß, Starttemperatur und Abkühlzeit nichts ändert.

Auf die Steuerung ist eine Regelung aufgesetzt, die die verbliebene Abweichung korrigieren soll. Ihr Anteil an der Stellgröße wird mit einem erweiterten PID-Algorithmus

erzeugt (PID steht für die einzelnen Pfade, über die die Regelabweichung verstärkt wird: Proportional - Integral - Differentiell).

Die einfachste denkbare Regelung besteht aus einem P-Regler. Die Regelabweichung, die Differenz zwischen Sollwert  $S$  und Istwert  $I$ , wird um den Faktor  $\alpha$  verstärkt und der Regelstrecke als Stellgröße  $Y = \alpha(S - I)$  zugeführt. Der Istwert ergibt sich, stark vereinfacht, aus der Stellgröße und der Störgröße  $Z$  durch  $I = a(Y + Z)$ . Die Regelabweichung lautet damit:

$$I - S = Z(a/(1 + a\alpha)) - S(1/(1 + a\alpha)) \quad (\text{III.B.19})$$

Die Verstärkung  $V = a\alpha$  spielt dabei die entscheidende Rolle. Für  $V \rightarrow \infty$  ginge die Abweichung in diesem einfachen Modell gegen Null. Leider ist das Zeitverhalten nicht berücksichtigt: In einem geschlossenen Regelkreis ist es zur Vermeidung von Schwingungen notwendig, daß die Gesamtverstärkung bei allen Frequenzen oberhalb der Grenzfrequenz mit der kritischen Phasendrehung  $180^\circ$  kleiner als 1 ist. Der Begriff Phasenreserve  $\varphi$  bezeichnet die Differenz zwischen  $180^\circ$  und der Phase, bei der, in einem Bodediagramm betrachtet, die Gesamtverstärkung 1 wird.  $\varphi = 90^\circ$  beschreibt den aperiodischen Grenzfall, bei  $\varphi = 180^\circ$  setzt eine ungedämpfte Schwingung ein. Diese Obergrenze für die Verstärkung  $\alpha$  legt eine minimale Regelabweichung fest, die von einem P-Regler nicht unterschritten werden kann. Mittels eines integralen Anteils ist es möglich, im Limit  $t \rightarrow \infty$  die Regelabweichung zu Null zu machen, da dort  $V \rightarrow \infty$  gilt.  $\varphi$  wird davon nicht betroffen, solange der Integralteil nur im Bereich geringer Phasendrehung der Regelstrecke wirkt. Der differentielle Teil sorgt für eine Erhöhung der Verstärkung oberhalb der kritischen Frequenz des Proportionalreglers. Allerdings wird gleichzeitig die Gesamtphasendrehung durch den Regler verringert, so daß die Phasenreserve konstant bleibt. Vergleiche Abb.17.

Zu diesen konventionellen Anteilen des PID-Reglers wurden nichtlineare Terme hinzugefügt. P- und I-Teil wurden mit einem quadratischen Anteil versehen, sodaß die Verstärkung bei großen Regelabweichungen erhöht werden kann, ohne die Stabilität im Kleinsignalverhalten zu beeinflussen. Der Koeffizient des D-Teils wurde von der Drift-richtung und der Regelabweichung abhängig gemacht. Zum Schutz der Leitungen ist es notwendig, den Strom durch die Probe nach oben zu begrenzen. Der Integralteil, dessen Integrationskonstante noch frei wählbar ist, wurde daher mit einer oberen Schranke versehen, um sicherzustellen, daß dieses nichtlineare Verhalten zu keinen Sättigungseffekten führt. Außerdem wurde ein Mechanismus vorgesehen, der bei größeren Temperatursprüngen die Integrationskonstante kurz vor Erreichen der Endtemperatur setzt. Der Regelanteil ergibt sich daher mit  $\vartheta = I - S$  zu:

$$P_R = -\alpha \left[ \begin{array}{l} 1 \vartheta \quad (1 + \delta|\vartheta|) + \\ \varepsilon \frac{d\vartheta}{dt} \quad (1 + \omega\vartheta \operatorname{sign}(d\vartheta/dt)) + \\ \lambda \Sigma \quad (1 + \mu|\Sigma|) \end{array} \right] \quad (\text{III.B.20})$$

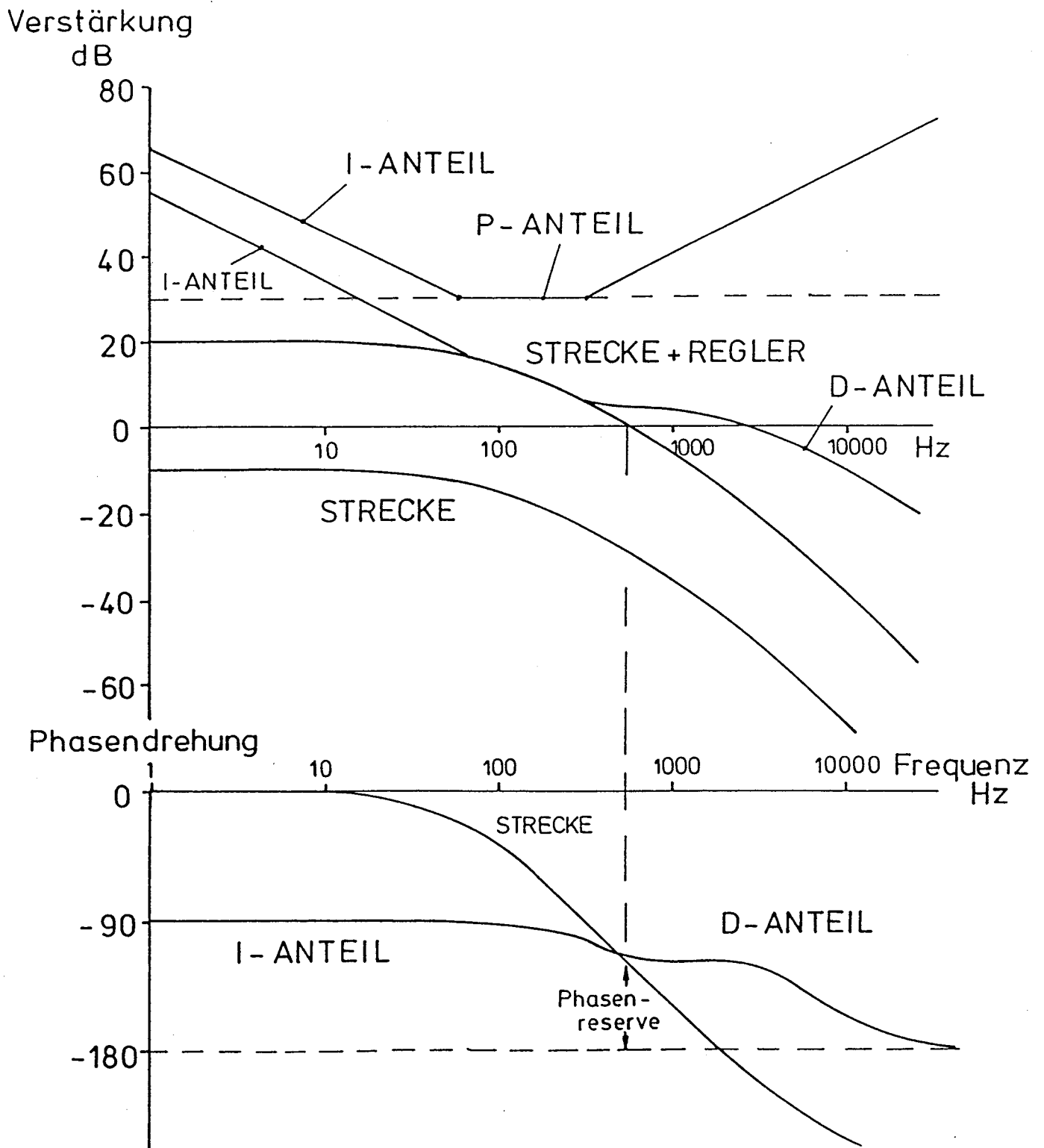


Abbildung III.B.17: Zur Funktionsweise eines PID-Reglers (vgl. Text).



$\Sigma = \int \vartheta dt$  und  $\Sigma < \Phi \alpha, \delta, \varepsilon, \omega, \lambda, \mu, \Phi$  sind frei wählbare Koeffizienten.

$\alpha(T)$  ist an die benötigte Leistung gemäß der Tabelle  $p(T, \beta)$  angepaßt.

Die gesamte Stellgröße  $Y$  ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Proben- bzw. Zuleitungs-Widerstandes zu:

$$Y = \sqrt{(P_S + P_R)/\varrho(T)} \quad (\text{III.B.21})$$

### Die Temperaturprofile

Die Bedienung der Regelung ist in einem Manual erklärt, in dem auch das Vorgehen beim Einstellen der Parameter beschrieben ist [62]. An dieser Stelle soll nicht das Manual wiederholt werden, sondern ein Überblick über die Möglichkeiten zur Erzeugung der Temperaturprofile gegeben werden:

Prinzipiell sind alle Arten von Profilen, die keine zu steilen Anstiegsflanken erfordern, leicht programmierbar, z.B. Heizen mit  $1/T$ , exponentielles Heizen, usw. In dem Experiment bestand jedoch bisher kein Bedarf über die 3 folgenden Typen hinaus, die daher für den Benutzer implementiert wurden:

- \* Zeitunabhängige Temperaturen.
- \* Zeitlinear ansteigende und abfallende Temperaturen.
- \* Sprungfunktionen zwischen 2 Temperaturniveaus.

Als sehr wichtig hat sich die Möglichkeit zur Aneinanderreihung dieser Funktionen zu Programmen und deren beliebige Wiederholung herausgestellt. Einerseits können Meßzyklen so unter absolut gleichen Bedingungen, auch die Pumpverhältnisse in der Kammer durch die He-Kühlung betreffend, reproduziert werden; andererseits sind nur so Reinigungszyklen über mehrere Stunden hinweg mit vertretbarem Aufwand möglich. Auch periodische Temperaturprofile, wie sie in der Bestimmung des Haftfaktors von Ne und Xe verwendet wurden, sind so entstanden.

Das Konzept der Temperaturregelung ist so universell, daß es ohne Änderungen an Hard- oder Software für eine große Zahl von Probenheizungen eingesetzt werden konnte. Die erste Anwendung fand in Kombination mit einer Probenheizung durch Elektro- nstoß bzw. thermische Strahlung statt [18], wobei der funktionale Zusammenhang zwischen  $Y$  und  $P$  linear war, da die Entzerrung der Spannungs-/Leistungskennlinie im Booster stattfand. In dem vorliegenden Experiment wurden verschiedene Kristall- aufhängungen mit direkter Heizung getestet. Schließlich wurde diese Regelung für andere Experimente nachgebaut und eingesetzt [63]. Zum Zeitpunkt des Schreibens der Arbeit existierten 11 Exemplare, die an Experimenten, die sich hinsichtlich Proben-Material, Kühlmethode und Probenaufhängung unterscheiden, erfolgreich im Einsatz sind.

Es folgt eine Zusammenfassung der Eigenschaften der konstruierten Temperaturre- gelung im Einsatz mit LHe-gekühlter direkter Heizung.

Tabelle III.B.8: Eigenschaften der Temperaturregelung

Temperaturbereich (Im Experiment durch Kühlung auf $> 6$ K beschränkt)	1 – 1600 K
Heizratenbereich (Im Experiment durch Probe auf $< 70$ K/s beschränkt)	0.01–300 K/s
Auflösung	25 – 70 mK
Temperaturabweichung (Sweep)	$\pm 100$ mK
Temperaturabweichung (Fix)	$\pm 50$ mK
Einschwingzeit auf $\pm 50$ mK (10 K Sprung)	0.5 s
Meßwiederholrate	80 ms
Sensor	NiCr
Netzbrummunterdrückung	$10^4$
Booster	100 A DC
Potentialtrennung	2 kV
Linearisierung	ja
Integrierter Eispunkt	ja
Integrierter Vorverstärker	ja
Choppmöglichkeit für LEED	ja
Regelprinzip:	Steuerung + erweiterter PID
Programmierbarkeit:	Konstant, Sweep, Sprünge + Linearkombinationen

Die folgenden Meßkurven sollen einen kurzen Überblick über die Eigenschaften der Regelung geben:

Zunächst sollen die Abweichungen des Stellwertes von der idealen Geraden demonstriert werden. Der aus Abb.18 ersichtliche Zusammenhang zwischen Probertemperatur und Heizleistung wird automatisch ermittelt und berücksichtigt. Der Verlauf ohne die Widerstands- und Leistungskorrektur ist ebenfalls eingezeichnet.

Abb.19 und 20 zeigen die Effizienz des 'Lernprozesses' bei der automatischen Ermittlung des korrekten Stellwertes. Für 5 K/s und 0.2 K/s ist die Temperaturabweichung in der Nähe eines absichtlich falsch gesetzten Stützwerts vor der automatischen Korrektur und nach zweimaligem durchlaufen des Lernprogramms gezeigt. Deutlich ist die Reduzierung der Temperaturfehler von 2 K auf 0.2 K bzw. von 1 K auf 0.05 K zu erkennen.

Abb.21 und 22 zeigen einen linearen Temperaturanstieg mit 1 K/s sowie die zugehörige Temperaturabweichung im kritischen Temperaturbereich von 6 bis 150 K bei gut eingestellter Regelung.

In Abb.23 und 24 ist ein Temperatursprung von 25 K auf 33 K dargestellt, die Parameter wurden für diesen Sprung zuvor optimiert. Abb.25 und 26 zeigen den entsprechenden Temperaturverlauf für einen optimierten Sprung von 45 K auf 88 K. Dabei

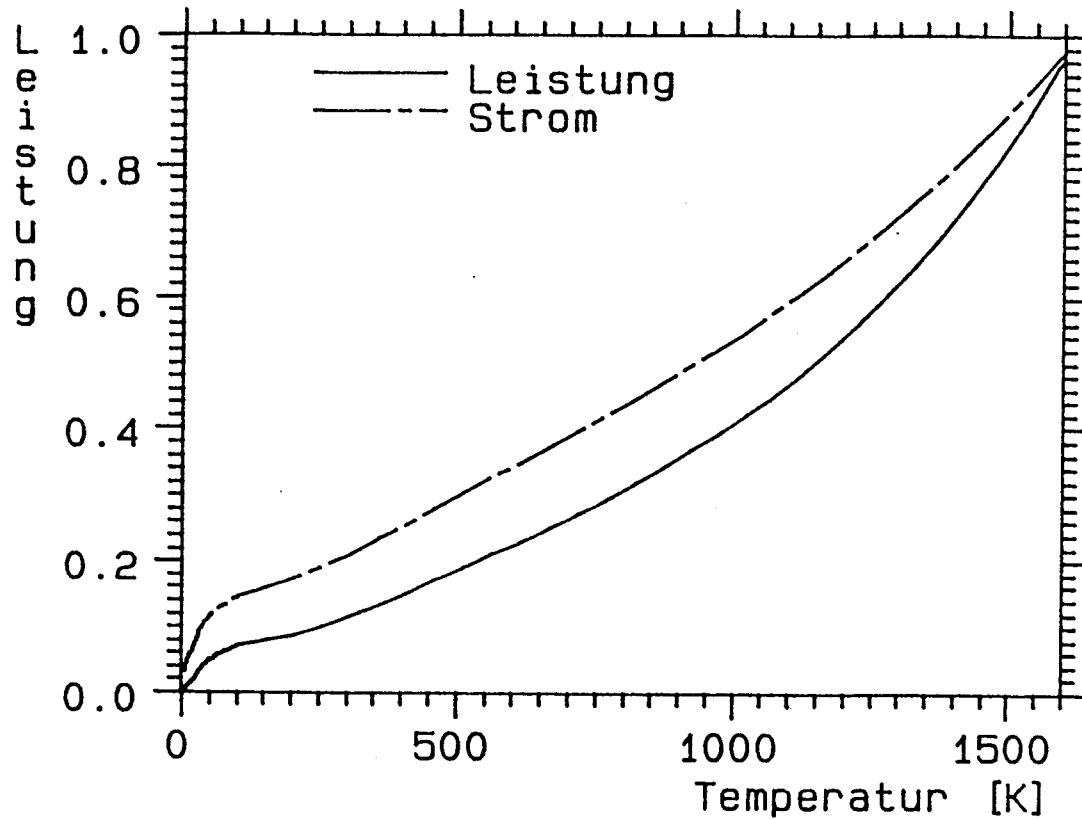


Abbildung III.B.18: Der hier gezeigte Stellteil der Heizleistung und des Heizstromes weicht deutlich von einer Geraden ab.

wird deutlich, daß bei der höheren Temperatur die gestiegene Wärmekapazität das Einschwingverhalten verschlechtert.

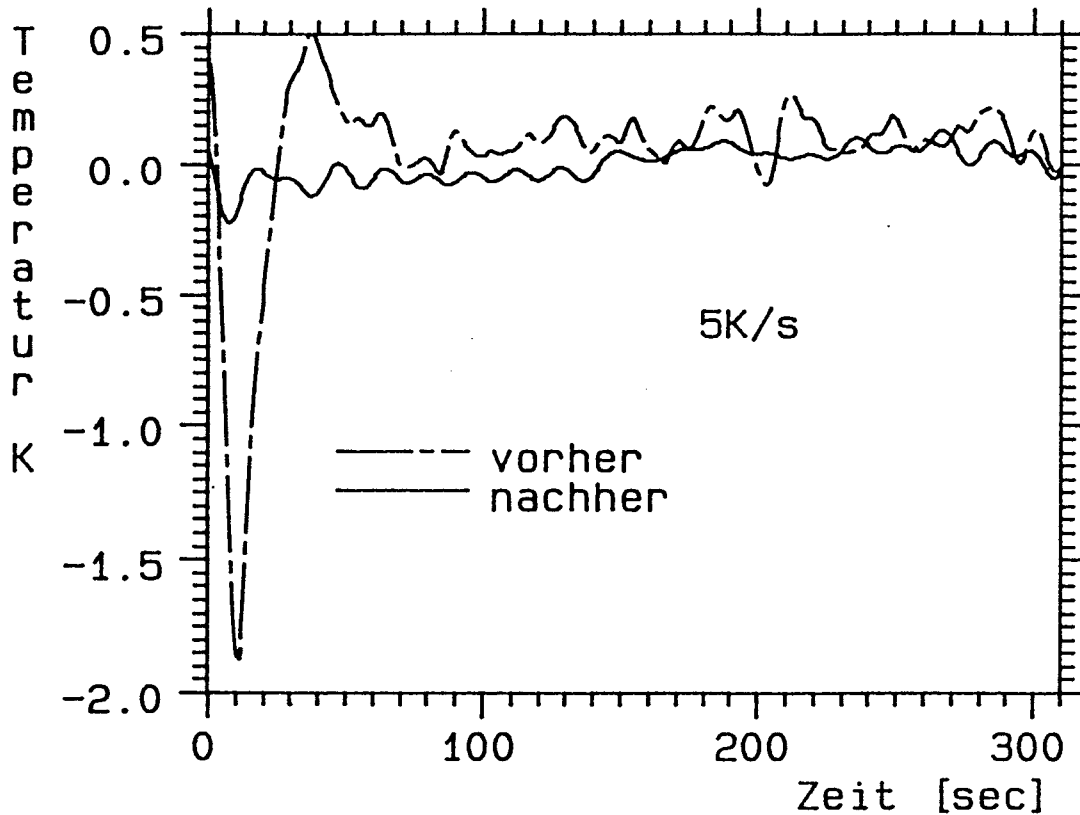


Abbildung III.B.19: Effizienz des Lern-Algorithmus zur Bestimmung des Stellanteils der Heizleistung: Temperaturabweichung für einen Heizzyklus mit 5 K/s nach Verändern eines Stützwertes und nach zweimaligem Lernprozeß.

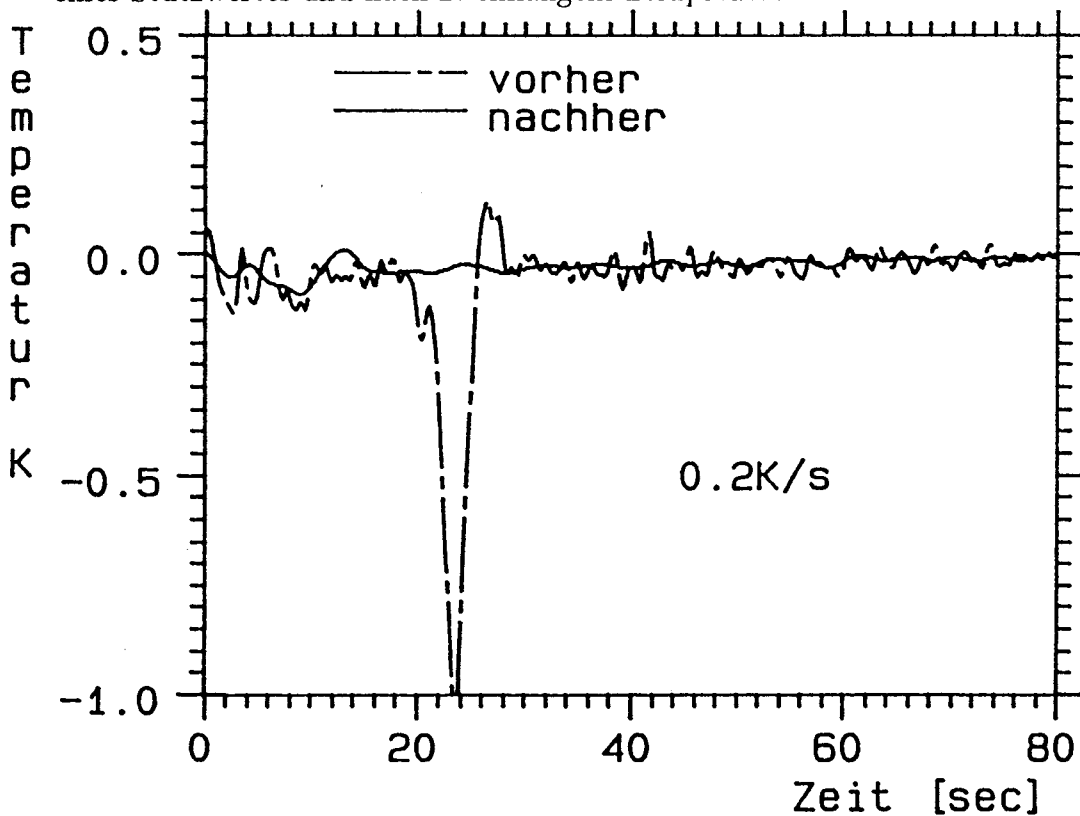


Abbildung III.B.20: Effizienz des Lern-Algorithmus zur Bestimmung des Stellanteils der Heizleistung: Temperaturabweichung für einen Heizzyklus mit 0.2 K/s nach Verändern eines Stützwertes und nach zweimaligem Lernprozeß.

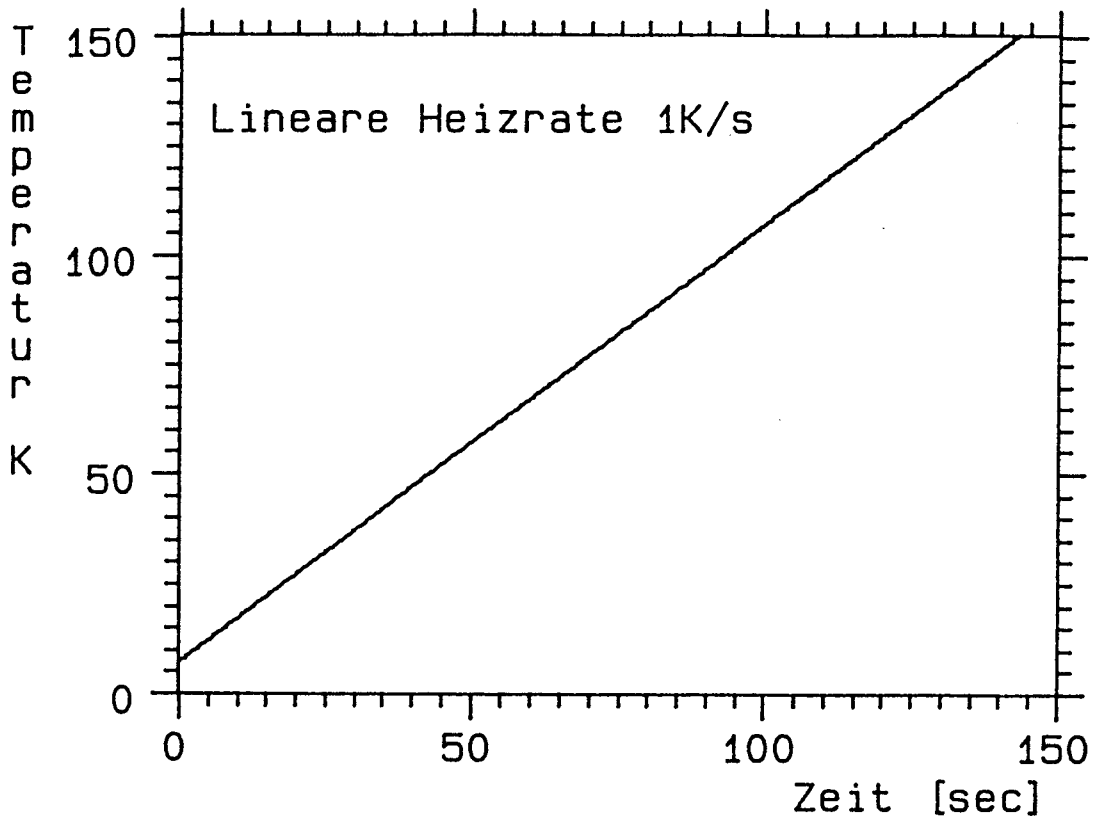


Abbildung III.B.21: Mit Hilfe der beschriebenen Temperaturregelung erzeugtes lineares Temperaturprofil.

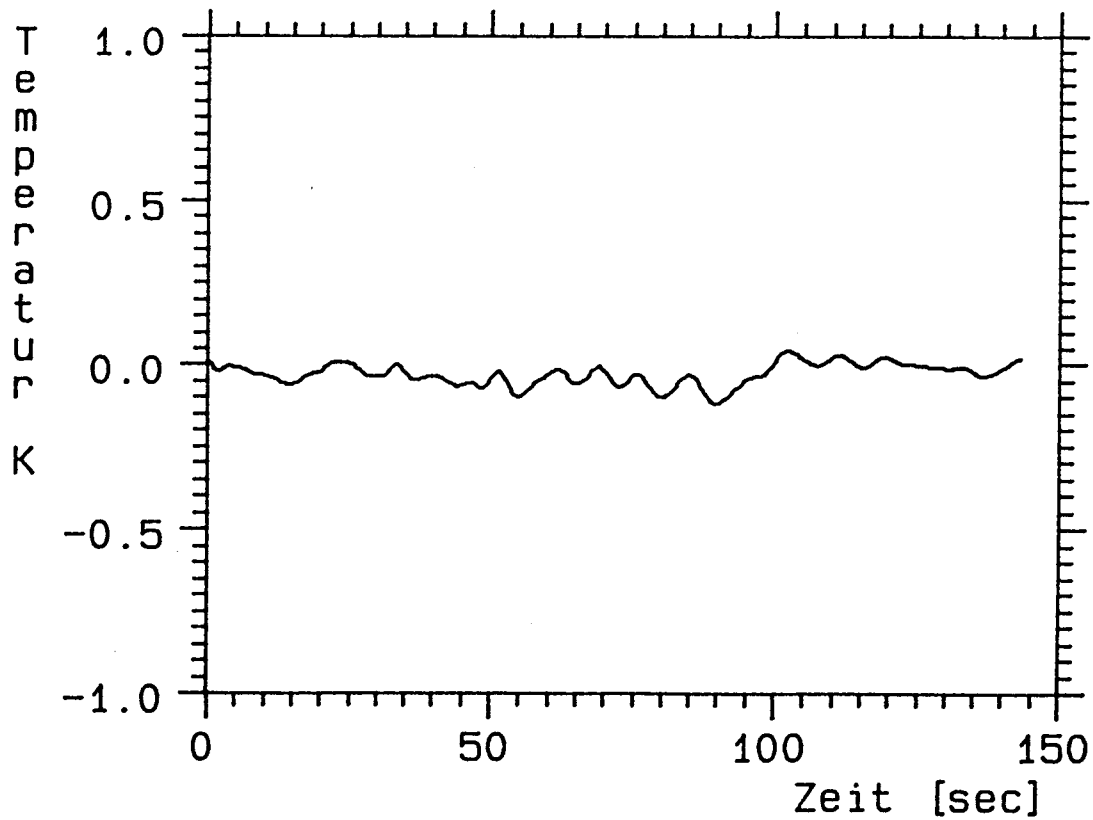


Abbildung III.B.22: Qualität des Temperaturprofils aus Abb. III.B.21: Aufgetragen ist die Temperaturabweichung vom Sollwert.

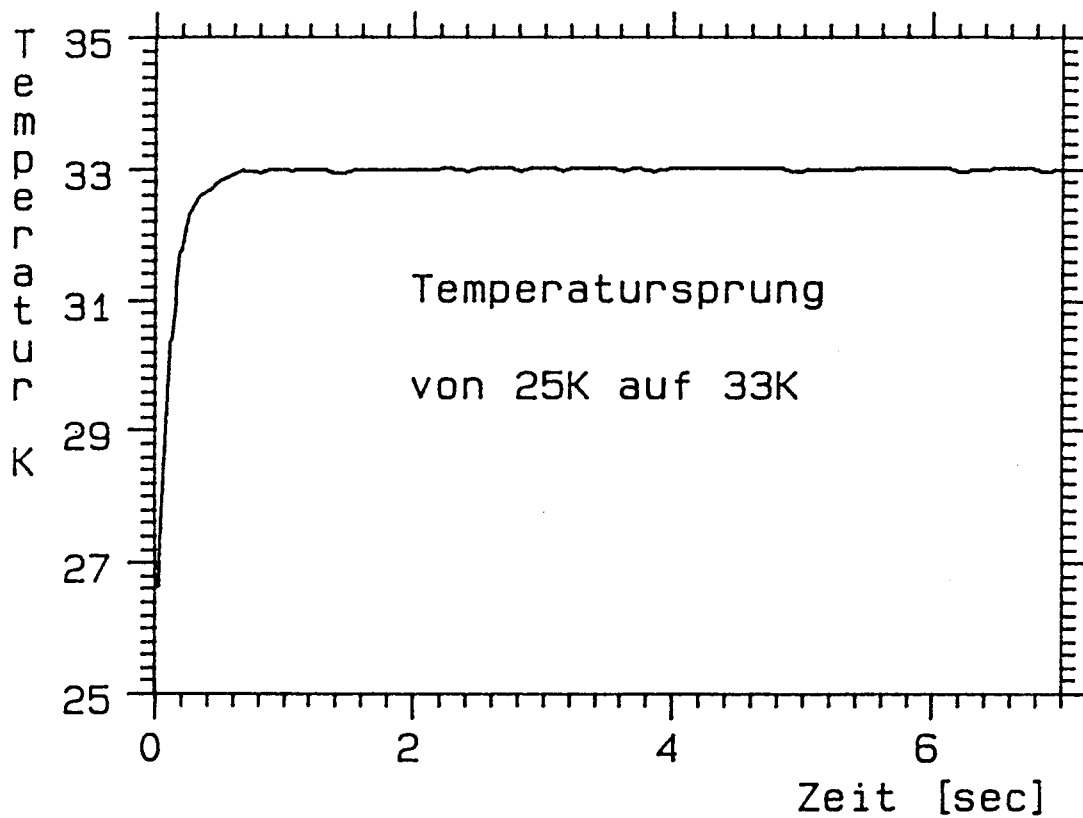


Abbildung III.B.23: Mit Hilfe der beschriebenen Temperaturregelung erzeugter Temperatursprung von 25 auf 33 K.

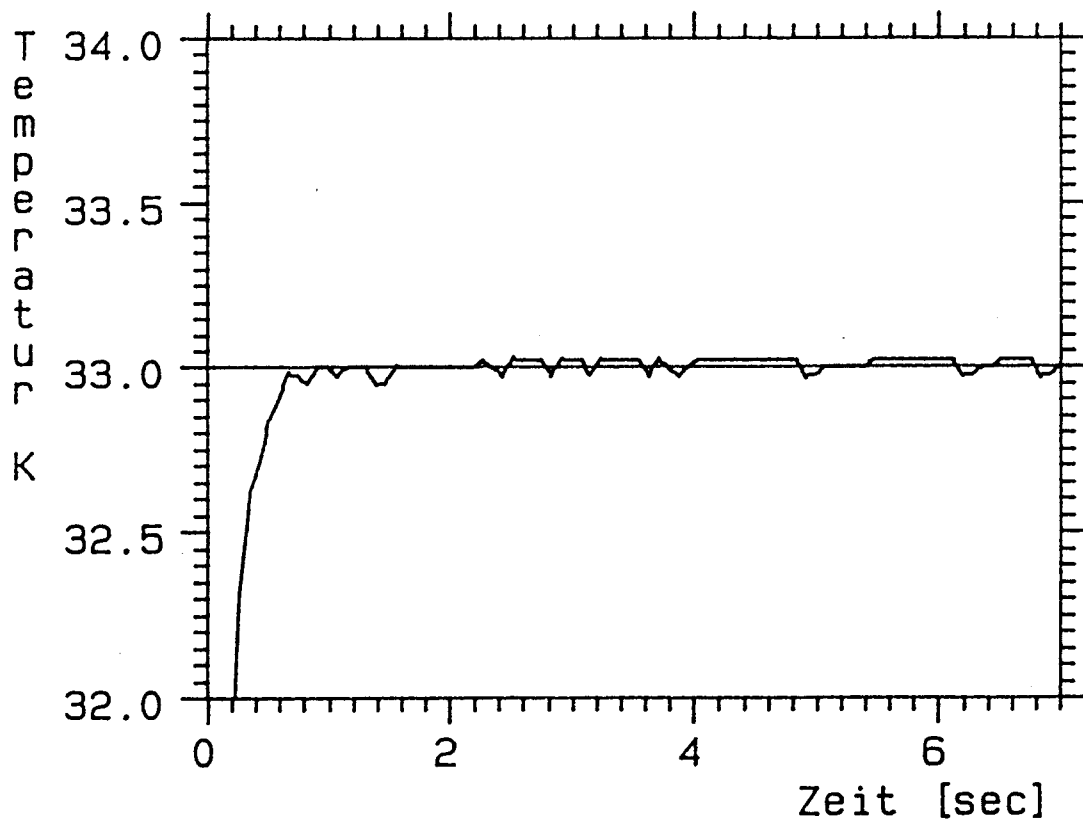


Abbildung III.B.24: Qualität des Temperatursprungs aus Abb. III.B.23: Man beachte den geänderten Maßstab der Ordinate.

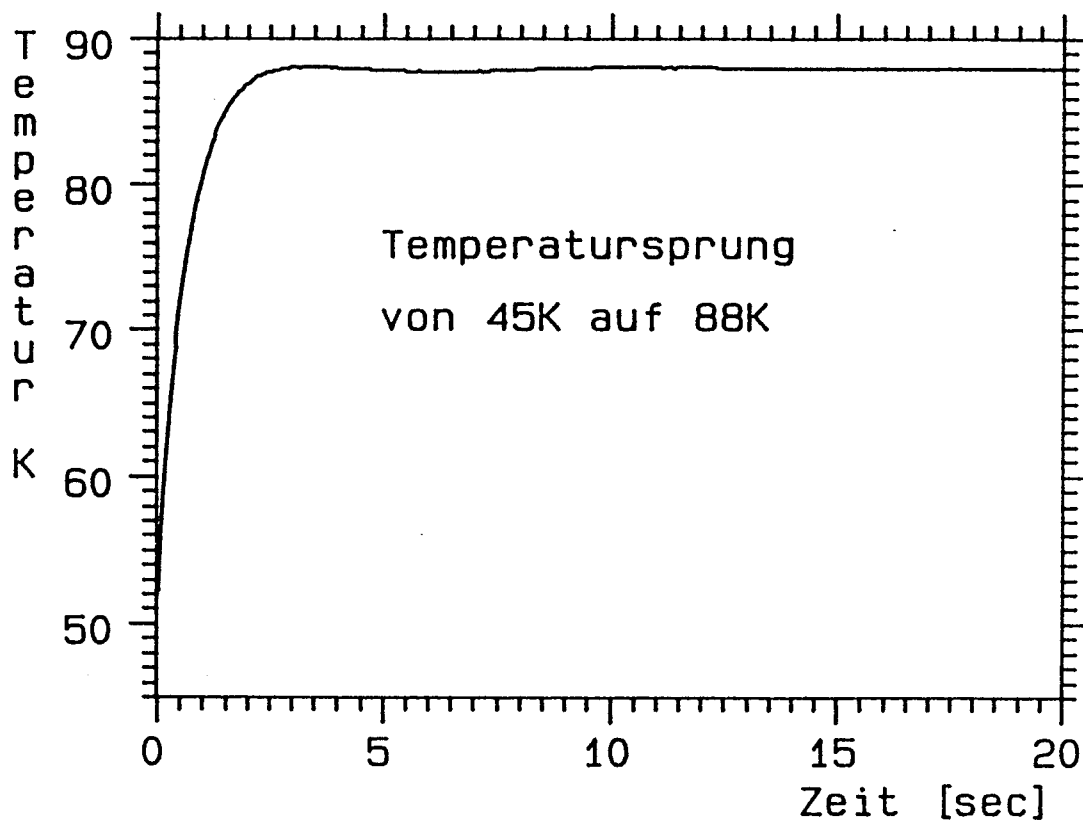


Abbildung III.B.25: Mit Hilfe der beschriebenen Temperaturregelung erzeugter Temperatursprung von 45 auf 88 K.

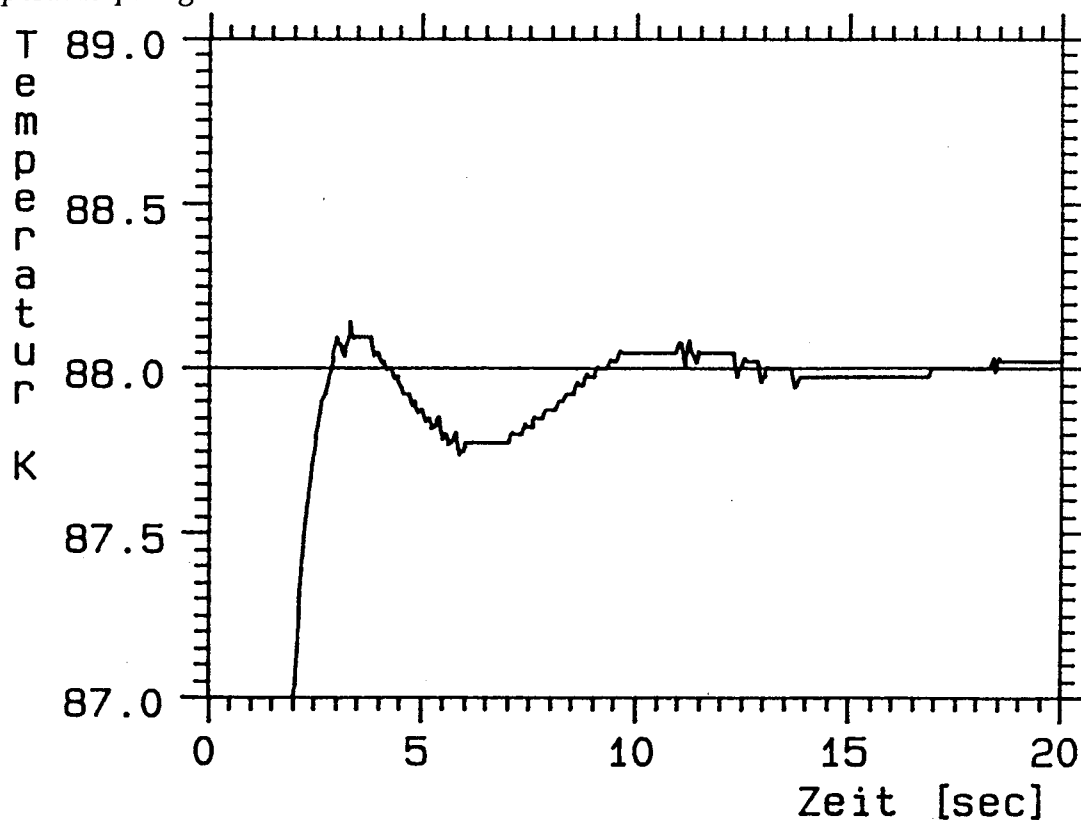


Abbildung III.B.26: Qualität des Temperatursprungs aus Abb. III.B.25: Man beachte den geänderten Maßstab der Ordinate. Die höhere Wärmekapazität der Probe verursacht Überschwinger im Einschwingvorgang.

## III.C Detektorsystem

### III.C.1 Massenspektrometer, Emissionsregelung, Verstärkerkappe, Abstandsmessung, Readsorption

Thermische Desorption als Meßmethode wurde bereits sehr früh in der Oberflächenphysik angewandt. Die ersten Messungen stammen von Taylor und Langmuir aus dem Jahr 1933 [1]: Ein Cäsiumfilm, der auf einem polykristallinen Wolframfilament adsorbiert war, wurde durch plötzliche Temperaturerhöhung des Filaments desorbiert und durch einen zweiten Wolframfaden, der auf ausreichend hoher Temperatur gehalten wurde, ionisiert. Der von den Cäsiumionen hervorgerufene Strom wurde von einem ballistischen Galvanometer aufgezeichnet.

Diese als 'flash filament' bezeichnete Methode wurde im Lauf der Zeit verfeinert. Der zweite Faden wich einer Druckmeßröhre bzw. einem Massenspektrometer, die Zeitauflösung wurde 'verbessert', das Filament gegen einen Einkristall ausgetauscht, die Temperatur mitgeschrieben und schließlich wurde die Heizgeschwindigkeit kontrolliert.

Die Desorptionsrate  $r$  läßt sich nach Redhead [2] mit einer solchen Anordnung aus dem Saugvermögen der Pumpe  $S$ , dem Kammervolumen  $V$  sowie dem Basisdruck  $p_0$  und der Gastemperatur  $T$  bestimmen:

$$r = [(p - p_0)/\tau + dp/dt] * V/kT \quad \text{mit } \tau = V/S \quad (\text{III.C.1})$$

$\tau$  wird als Zeitkonstante der Anordnung bezeichnet.

Der erste Term gibt das Gleichgewicht zwischen Desorption und Pumpen wieder, der zweite Term entspricht dem 'Füllen' der Kammer. 2 Grenzfälle, entsprechend den beiden Termen, sind möglich:

A:  $(p-p_0)/\tau \gg dp/dt$

In diesem Fall ist das Meßsignal  $p(t)$  direkt proportional zur Desorptionsrate; er ist nur bei kleinen Heizraten oder hohen Saugleistungen realisierbar.

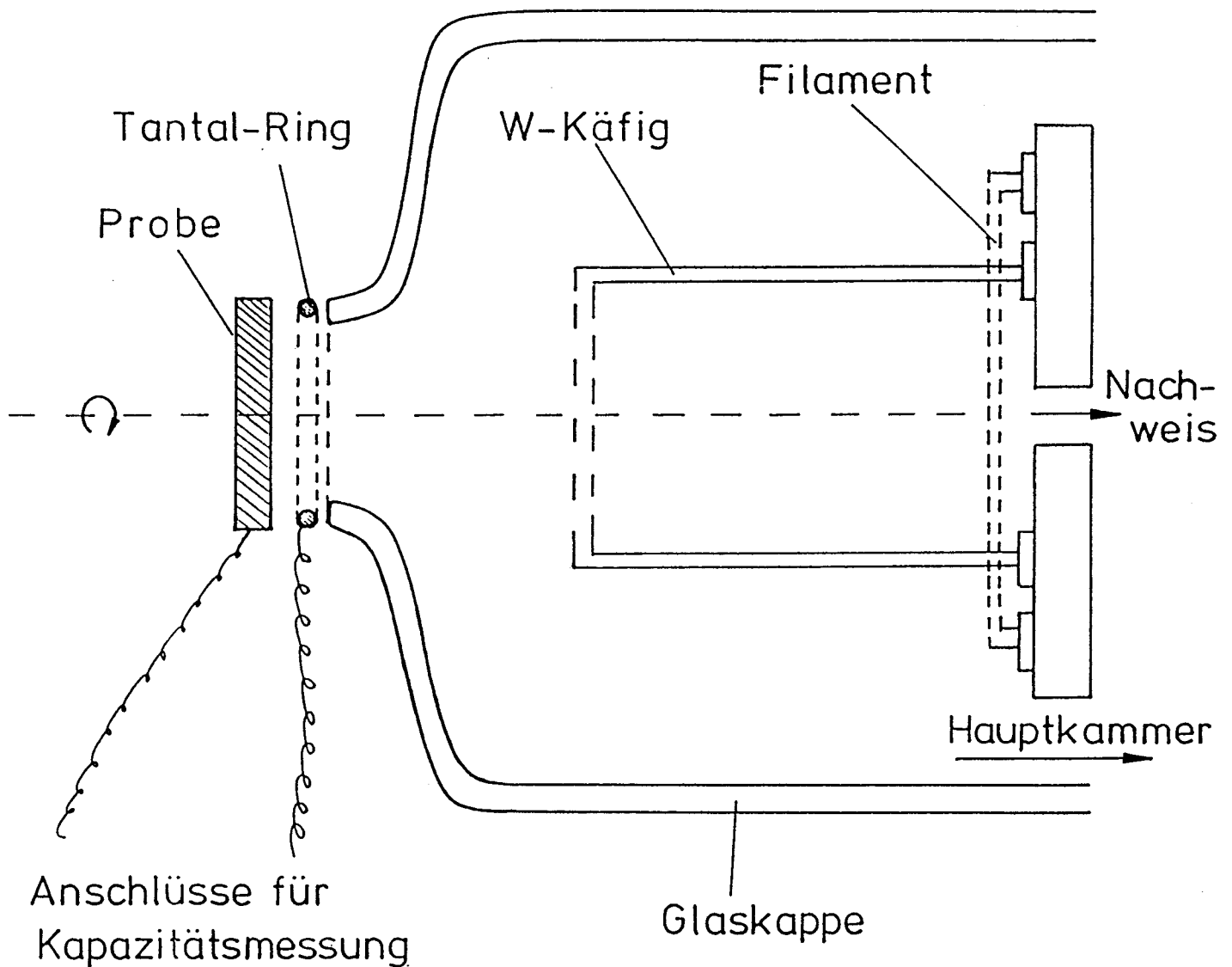
B:  $(p-p_0)/\tau \ll dp/dt$

Die Desorptionsrate muß durch Differenzieren des Meßsignals  $p(t)$  gewonnen werden.

Beide Fälle sind nicht rein realisierbar, die Desorptionsrate kann jedoch auch im Mischfall durch Rechnung aus den Rohdaten extrahiert werden.

Eine grundsätzliche Schwachstelle der Methode ist jedoch die Konstanz der Nachweisempfindlichkeit: Die Signalhöhe hängt von dem während des Desorptionsvorgangs u.U. stark schwankenden Saugvermögen der Pumpen ab, das nicht bestimmt werden kann.





**Abbildung III.C.1:** Abb. III.C.1 zeigt die Ionenquelle des Massenspektrometers sowie die sie umgebende Glaskappe (nach Feulner und Menzel, siehe Text) und den Tantal-Ring zur reproduzierbaren Abstandseinstellung der Probe.

Feulner und Menzel [3] haben 1980 Abhilfe geschaffen: Das große Volumen der Meßkammer wurde durch eine Kappe um das Massenspektrometer (hier ein Quadrupol) ersetzt (Abb.1). Die Vorteile dieser Anordnung sind:

- \* Das Saugvermögen in der Hauptkammer ist unwichtig, solange es wesentlich größer ist als der Leitwert Kappe-Kammer.
- \* Der Untergrund in der Kammer spielt keine Rolle, da der Druck innerhalb der Kappe wesentlich größer ist als der Druck außerhalb.
- \* Die Nachweisempfindlichkeit wird durch den höheren Druck gesteigert.
- \* Nur ein Ausschnitt der Probenoberfläche wird gemessen, Randeffekte entfallen.

- \* Die Zeitkonstante  $\tau$  wird, aufgrund des geringeren Volumens, kleiner.

Es ergeben sich jedoch neue Probleme:

- \* Der erhöhte Druck innerhalb der Kappe kann zu verstärkter Readsorption führen.
- \* Die Nachweisempfindlichkeit hängt stark vom Abstand Probe – Eintrittsöffnung ab, da nur ein Teil der desorbierenden Atome in die Kappe gelangt.

Der typische Abstand während der Messung beträgt 0.5 – 1.0 mm. Variation des Abstandes um 0.5 mm bedeutet dann Intensitätsänderung um 25 %. Der hier verwendete Probenhalter hat eine Länge von ca. 0.5 m und ist nur am oberen Ende gehaltert. Eine Verkipfung um  $0.1^\circ$  bewirkt also ca. 1 mm Auslenkung der Probe. Solche Änderungen des Abstandes treten während des Einkühlens des Kryostaten auf. Im thermisch stabilen Zustand sind Nichtreproduzierbarkeiten bis zu 0.2 mm nach Drehbewegungen des Manipulators festzustellen. Da ein Ziel dieser Arbeit die Steigerung der Reproduzierbarkeit von Thermodesorptionsspektren ist, wurde eine neue Methode zur Bestimmung des Abstandes notwendig.

Als einfaches und trotzdem sehr genaues Verfahren wurde die Messung der Kapazität zwischen Probe und einem Ring um die Eintrittsöffnung der Glaskappe gewählt. In einer Brückenschaltung aus Kapazitäten, von denen eine durch den Abstand Probe – Kappe bestimmt ist, wird durch Veränderung der Phase sowie einer Kapazität die Brückendiagonale zu Null abgeglichen. Dabei ist es sehr wichtig, den Oszillator frei von Oberwellen zu halten, da es sich bei dem Kondensator Probe/Kappe – verursacht durch das Zuleitungskabel und andere parasitäre Effekte – nicht um eine reine Kapazität handelt, sondern ein induktiver Anteil enthalten ist. Ein Abgleich dieser Oberwellen ist mit 2 Parametern nicht mehr möglich. Die Frequenz des Oszillators liegt bei ca. 20 kHz, die Amplitude kann zum Anpassen der Empfindlichkeit im Voltbereich verändert werden. Die Zeitkonstante liegt bei ca. 1 ms. Mit dieser Anordnung ist es möglich, den Abstand auf besser als  $1\mu\text{m}$  zu reproduzieren, womit die für 1 % Genauigkeit der TPD-Spektren notwendige Abstandsauflösung von  $20\mu\text{m}$  weit übertroffen wird.

Einige neue Probleme werden dadurch sichtbar:

- \* Der Halter führte resonante Schwingungen aus, die durch die Pumpen die für den Fluß des flüssigen Heliums sorgen, hervorgerufen wurden. Durch dämpfende Unterlagen sowie Aufstellung der Pumpen außerhalb des Labors ließen sich die Schwingungen abstellen.
- \* Die Zuleitung des Helium-Kryostaten, die an exponierter Stelle am Manipulator angebracht war, führt zu großen Abstandsfehlern, falls die Helium-Kanne bewegt wird.
- \* Das Nachfüllen von Stickstoff in der Kühlfalle der Diffusionspumpe erzeugt Verspannungen der gesamten Kammer.

Die Reproduzierbarkeit der Desorptionsintensitäten liegt mit dieser Anordnung bei  $\pm 2\%$ . Darin sind Abstandsfehler ( $< 1\%$ ), Verstärkungsfehler des Multipliers, Frequenzdrift des Quadrupols, Änderungen des Emissionsstroms sowie Drift der im Signalweg liegenden Verstärker eingeschlossen.

Das verwendete Massenspektrometer vom Typ Balzers QMG 311 wäre mit der Standardversorgung nicht präzise genug gewesen, um diese Anforderungen zu erfüllen. Mehrere Umbauten waren daher notwendig, die letztlich zum Bau einer getrennten Emissionsregelung führten, die mehr Sicherheit für das Filament bot und es erlaubt, die Emission zwischen  $20\mu\text{A}$  und  $20\text{ mA}$  auf besser als  $1\%$  genau einzustellen. Darüberhinaus liefert sie auch die Spannungen für die Ionenquelle.

Jetzt zum zweiten Problem, das sich aus der Verwendung der Kappe ergibt: Die Readsorption.

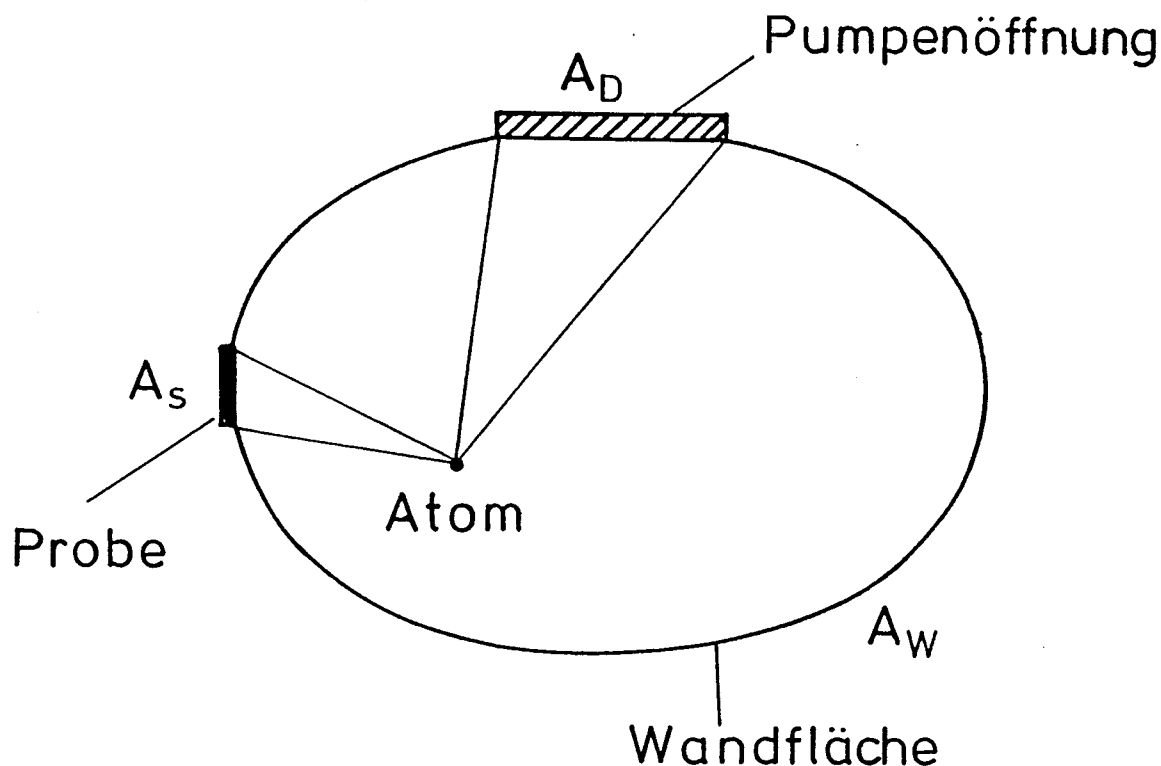
Adsorption und Desorption stehen, falls die Probe sich im Gleichgewicht mit dem sie umgebenden Gasraum befindet, ebenfalls im Gleichgewicht, d.h. für jede Spezies auf der Oberfläche gilt ein Erhaltungssatz; Adsorptions- und Desorptionsraten sind, wenn man alle Kanäle berücksichtigt, die einen Austausch einer bestimmten Spezies bewirken, gleich (detailliertes Gleichgewicht). Macht man die Annahme, daß keiner der beiden Wege durch 'Wegnahme' des anderen gestört wird, bietet sich erst die Möglichkeit, den Desorptionsvorgang durch Druckmessungen zu untersuchen; andernfalls können adsorbierende und desorbierende Gasatome nicht unterschieden werden. Readsorption, also das erneute Adsorbieren eines bereits desorbierten Teilchens, ist in diesem Fall unerwünscht.

In einem typischen Desorptionsexperiment hat die Kammer ein Volumen von  $V = 100\text{ l}$ , die Pumpleistung beträgt  $S = 500\text{ l/s}$ . Daraus ergibt sich eine Zeitkonstante von  $\tau = 200\text{ ms}$ . Nimmt man eine Probenfläche von  $2\text{ cm}^2$  an (Vorder- und Rückseite), so ergibt sich bei einer Dauer des Desorptions-Peaks von  $50\text{ s}$  und  $10^{15}$  adsorbierten Atomen ein Druck von  $10^{-9}\text{ mbar}$  (vergleiche unten). Bei einem Haftfaktor von  $s = 1$  readsorbieren  $2\%$  der desorbierten Atome. Im folgenden soll gezeigt werden, wovon dieser Readsorptionsanteil in einem Desorptionsexperiment abhängt.

In Abb.2 ist symbolisch eine Vakuumkammer dargestellt.  $A_D$  entspricht der realen Pumpe, die als leitwertbegrenzende Öffnung zu einer Pumpe mit unendlichem Saugvermögen dargestellt ist.  $A_S$  ist die Fläche der Probe, deren Saugvermögen sich aus  $A_S \cdot s$  ergibt. Ein von der Probe kommendes Atom stößt mit der Fläche der Kammerwand  $A_W$  oder einer der beiden anderen Flächen mit der Wahrscheinlichkeit, die dem Verhältnis der Flächen entspricht. Für die Zahl der Stöße  $N$  des Atoms, bis es schließlich gepumpt wird, gilt, falls die Wandfläche groß gegen die Proben- und Pumpenfläche ist und Atome an der Wand nicht haften:

$$N = A_W / A_D \quad (\text{III.C.2})$$

Die Wahrscheinlichkeit  $x$ , daß ein Atom, eventuell nach einigen Stößen mit der Wand,



**Abbildung III.C.2:** Symbolische Darstellung der für die Readsorption wichtigen Größen. Das gezeichnete Volumen repräsentiert die Glaskappe, vor einer ihrer Öffnungen befindet sich die Probe.

wieder an der Probe adsorbiert wird, ist gegeben durch:

$$x(s) = (A_S s) / (A_S s + A_D) \quad (\text{III.C.3})$$

Ein solches readsorbiertes Atom trägt beim zweiten Desorbieren erneut zum Desorptionsfluß bei, muß also mehrfach gezählt werden. Die Readsorption  $R$  wird definiert, als die mittlere Zahl der Desorptionsvorgänge, mit denen ein ursprünglich auf der Probe adsorbiertes Atom nach erneuter Adsorption aus dem Meßvolumen zum Desorptionsfluß beiträgt (abgesehen vom 1. Desorptionsvorgang). Sie ist nach Auswerten der Reihe gegeben durch:

$$R(s) = x + x^2 + x^3 + \dots = A_S s / A_D \quad (\text{III.C.4})$$

Wie muß man die Meßwerte korrigieren, wenn man an dem 'ursprünglichen' Desorptionsvorgang interessiert ist?

Die Desorptionsrate ist, bei ausreichend kleinem  $\tau$ , gegeben durch:

$$r \sim \Delta p S \quad (\text{III.C.5})$$

Unter Berücksichtigung aller pumpenden Flächen bzw. Öffnungen, also auch der Probe, ergibt sich:

$$r \sim \Delta p(A_{Ss} + A_D) = \Delta p A_D(1 + R(s)) \quad (\text{III.C.6})$$

Die Desorptionsrate  $r$  selbst muß nicht korrigiert werden, da durch Readsorption zwar die auf der Probe verbleibende Gas-Menge beeinflußt wird – sie nimmt langsamer ab – die Wahrscheinlichkeit für die Desorption eines Atoms, und damit auch die einer bestimmten Bedeckung zugeordnete Desorptionsrate, bleibt jedoch unbeeinflußt. Die ursprünglich auf der Probe adsorbierte Menge kann man dem Integral des Drucks direkt entnehmen: Zur Vermeidung von Mehrfachzählung muß zusätzlich zu der Korrektur der Saugleistung mit dem Faktor  $1/(1+R)$  multipliziert werden, der sich mit der ersten Korrektur weghebt. Das Integral bleibt also konstant, da mit steigendem  $R$  der Druck sinkt, die Zeit jedoch zunimmt. Es gilt:

$$\text{Desorptionsrate } r \sim \Delta p A_D(1 + R(s)) \quad (\text{III.C.7})$$

$$\text{Menge } \Theta \sim \int \Delta p A_D dt \quad (\text{III.C.8})$$

Bei bekannter Geometrie und bekanntem Haftfaktor  $s(\Theta)$  kann daher die Desorptionsrate zurückgerechnet werden. Eine Korrektur in voller Allgemeinheit ist jedoch unmöglich, selbst dann, wenn der Haftfaktor als Funktion aller Parameter (Gastemperatur) bekannt ist, da bei der Readsorption ein Austausch zwischen verschiedenen Plätzen auftreten kann. Die Daten lassen den Rückschluß auf den Ausgangszustand in diesem Fall nur zu, wenn zusätzlich  $R$  durch Geometrieänderungen variiert wird.

Einige wichtige Daten der Apparatur:

**Tabelle III.C.1: Readsorption in Kammer und Detektor**

		Kappe	Kammer
Saugleistung $S$	(Meßwert)	10 l/s	2000 l/s
Volumen $V$	(Meßwert)	80 cm <sup>3</sup>	100 l
Zeitkonstante $\tau$	(Meßwert)	8 ms	50 ms
Probenfläche $A_s$	(Meßwert)	0.5 cm <sup>2</sup>	2.0 cm <sup>2</sup>
Dichte bei 1ML/s	(Rechnung)	$5 * 10^{10}$ cm <sup>-3</sup>	$1 * 10^9$ cm <sup>-3</sup>
Druck bei 1ML/s	(Rechnung)	$2 * 10^{-6}$ mbar	$4 * 10^{-8}$ mbar
Readsorption $R$	(Meßwert)	0.05 .. 1	0.01
Stoßzahl Wand $N$	(Rechnung)	65	100

Die Daten gelten für Neon, also für 22 amu. Neben den Leitwerten ändern sich bei anderen Edelgasen auch die Flächen am Kryostaten, die die zur Adsorption not-

wendige Temperatur aufweisen, d.h. die Saugleistung der Kammer verändert sich. Zur Überprüfung der Rechnung werden folgende Messungen durchgeführt:

- \* Der Druck in der Kammer und in der Kappe während der Desorption wird verglichen. Die Eichung des QMS erfolgt zuvor im Gleichgewicht ohne Probe vor der Eintrittsöffnung. Dabei ergibt sich ein Druckverhältnis Kappe/Kammer von 2000, im Gegensatz zu dem aus der Tabelle 1 entnehmbaren Verhältnis von 50. Ein Teil dieses Unterschiedes ist darauf zurückzuführen, daß in diesem Experiment nur die Hälfte der Probenfläche mit Neon bedeckt ist (50  $\rightarrow$  100). Die inhomogene Druckverteilung in der Nähe der Probe durch die kalten Kryostatteile in Verbindung mit der weit entfernt angeordneten Druckmeßröhre kann einen weiteren Teil der Abweichung erklären. Ganz verständlich ist sie jedoch nicht.
- \* Eine 5 ML dicke Kryptonschicht wird vor dem QMS desorbiert. Der Kryptonpartialdruck in der Kappe wird bei verschiedenen Abständen Probe-Kappe gemessen. Aus dem Zeit-Integral des Drucks erhält man die Wahrscheinlichkeit  $w$  für ein Atom, in die Kappe einzutreten, als Funktion des Abstandes  $d$ . In Abb.3 ist  $w$  für Abstände bis 5 mm aufgetragen. Korrektur nach  $R$  ist unnötig, da die Menge  $\Theta$  unabhängig von  $R$  ist.
- \* In Abb.4 (2 Meßreihen) ist der Readsorptionsanteil  $R$  über dem Abstand aufgetragen.

$R$  ist aus der isothermen Desorptionsrate einer ca. 20 ML dicken Schicht Krypton ermittelt, die unter verschiedenen Bedingungen (A und B) hinsichtlich  $R$  aufgenommen wird: Bei Messung A wird die Schicht vollständig im Abstand  $d$  vor der Kappe desorbiert. Dabei ergibt sich die desorbierte Menge  $\Theta_1$ . Bei Messung B wird zunächst ein Teil der Schicht (ca. 10 ML) bei gleicher Temperatur desorbiert, aber diesmal direkt in die Kammer, also mit  $R \ll 0.01$ . Der Rest der Schicht wird wie bei Messung A im gleichen Abstand  $d$  vor der Kappe desorbiert. Dieser zweite Teil der Schicht, mit dem Integral  $\Theta_2$ , ergibt die gleiche Desorptionsrate wie bei Messung A; lediglich der Zeitpunkt bis zur Desorption einer bestimmten Schicht ist – bezogen auf den Beginn der Meßwertaufnahme – verschoben. Falls  $R$  in beiden Messungen gleich wäre, entspräche diese Verschiebung genau der Zeit  $t_K$ , die für die Desorption des ersten Teils der Schicht in Experiment 2 aufgewandt wird. Da  $R$  jedoch bei Messung A wesentlich größer ist, unterscheiden sich die beiden Zeiten um den Anteil der Atome, die mehrfach desorbieren und damit auch mehrfach nachgewiesen werden. Durch Vergleich der Menge  $\Theta_0$ , die sich aus dem Produkt der – bei isothermer Multilagendesorption konstanten – Desorptionsrate  $r$  und der Desorptionszeit  $t_K$  ergibt, mit der Differenz der Integrale  $\Theta_1 - \Theta_2$  läßt sich  $R$  bestimmen:

$$R = [(\Theta_1 - \Theta_2)/\Theta_0] - 1 \quad \text{(III.C.9)}$$

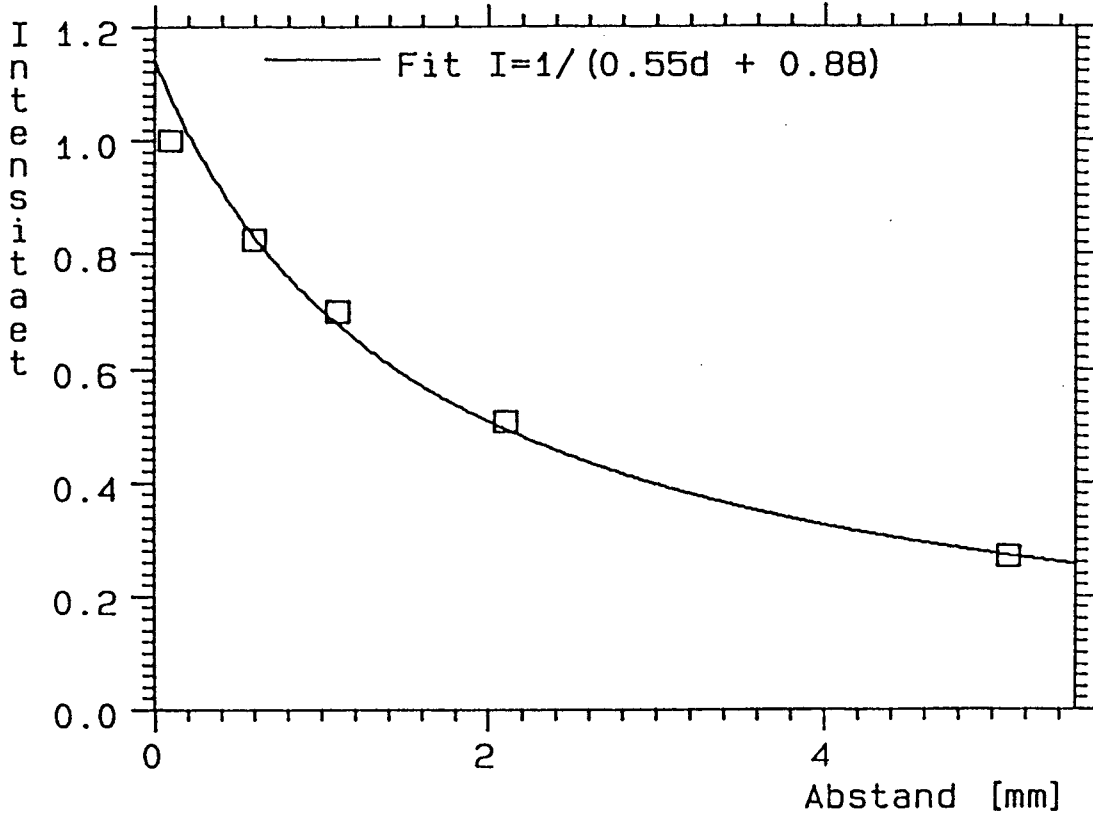


Abbildung III.C.3: Normiertes integrales Krypton-Signal für die Desorption einer 5 ML-Kr-Schicht bei verschiedenen Abständen Probe - Glaskappe (also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in die Glaskappe eintritt).

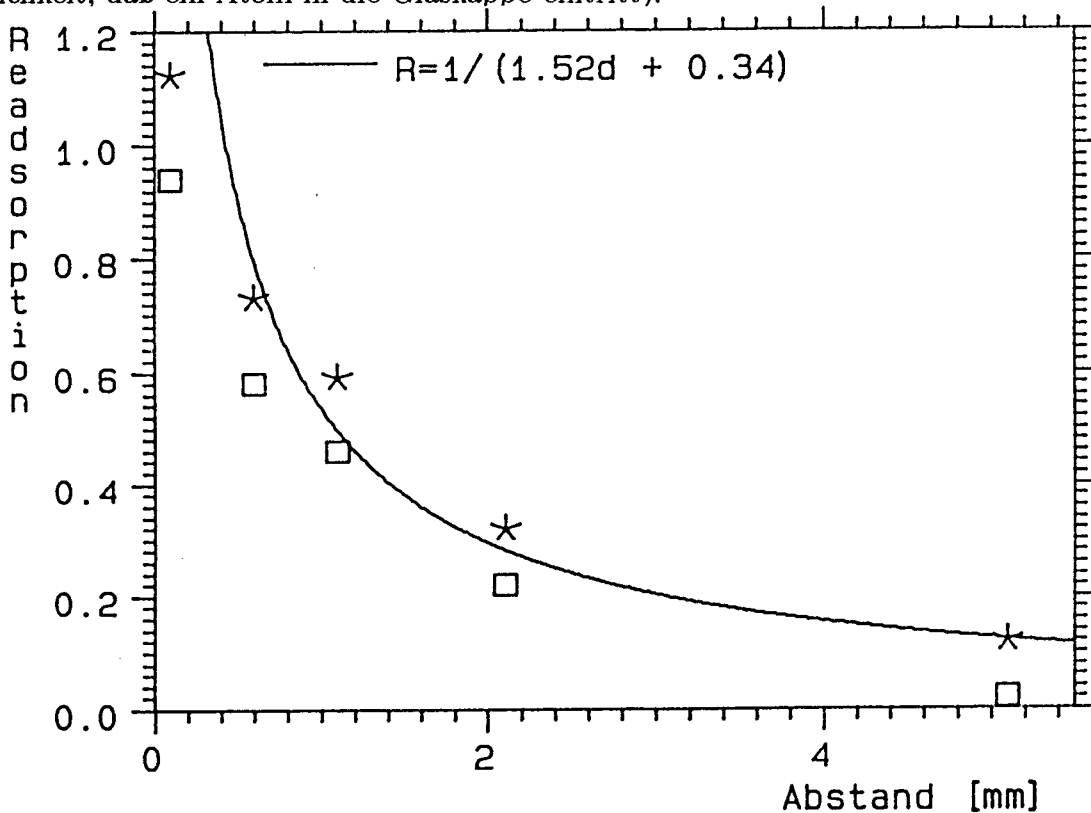
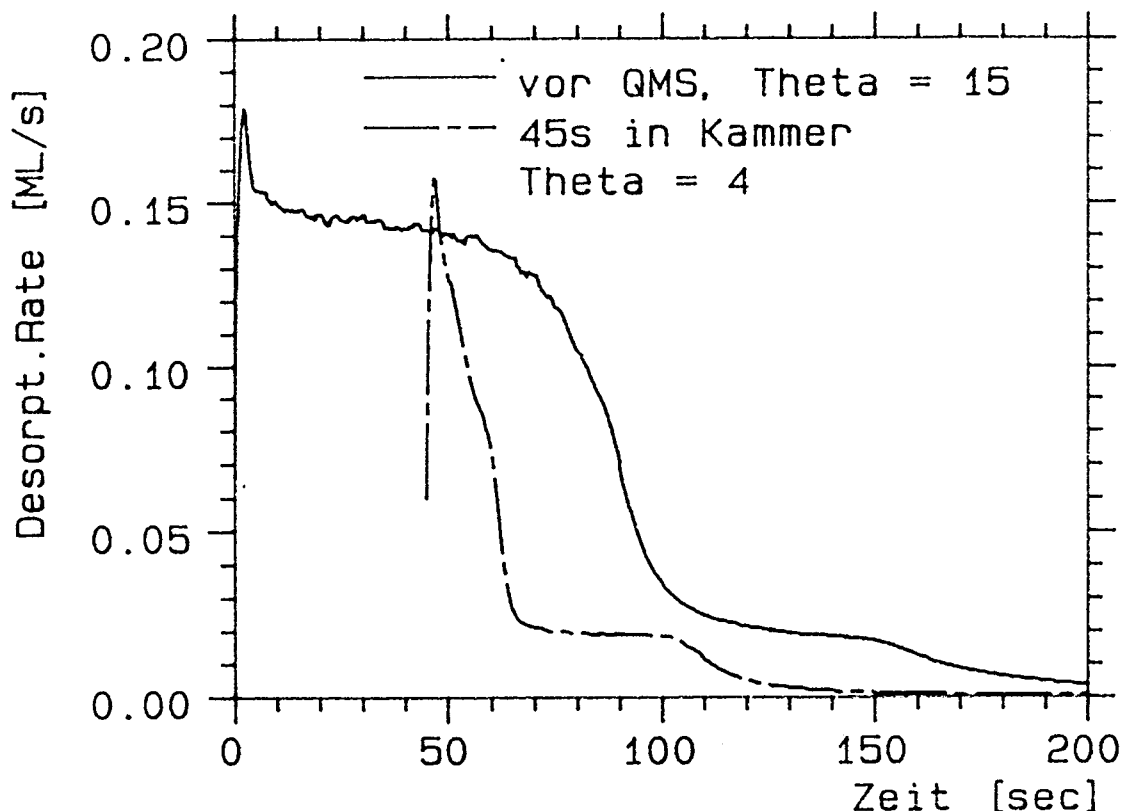


Abbildung III.C.4: Nach der im Text beschriebenen Methode durch isotherme Desorption einer Krypton-Schicht (siehe Abb. III.C.5) gemessene Readsorption als Funktion des Abstandes Probe - Glaskappe (zwei Meßreihen).



**Abbildung III.C.5:** Zur Messung der Readsorption: Es sind zwei isotherme Desorptionsspektren einer Krypton-Schicht gezeigt, wobei bei einem zunächst 45 s in die Vakuumkammer desorbiert wurde. (Siehe Text)

Abb.5 zeigt ein solches Experiment mit Krypton. Die 'freie' Desorptionszeit in die Kammer betrug 45 s, danach wurde vor dem QMS weiterdesorbiert. Deutlich ist zu erkennen, daß das Integral nach 45 s in den beiden Messungen nicht gleich ist. Aus dieser Abbildung ergibt sich  $R = 1.6$ .

Die Größe der wirksamen Pumpöffnung setzt sich zusammen aus der speziellen Pumpöffnung und der parasitären Öffnung um die Probe. Mit der Größe der Eintrittsöffnung  $A_S = 40 \text{ mm}^2$ , der Pumpöffnung  $A_{D0} = 40 \text{ mm}^2$  sowie der parasitären Öffnung  $A_{D1} = 7.5\pi * d \text{ mm}^2$  und dem Multilaghaftfaktor von Xenon  $s = 1$  ergibt sich

$$1/R = 0.55d + 1.0$$

Die beste Übereinstimmung liefert:

$$1/R = 1.10d + 0.69$$

Bei größeren Abständen ist die genaue Geometrie um die Eintrittsöffnung zu berücksichtigen, was u.U. die Abweichungen erklärt (Vergleiche auch Abb.III.D.10).

Unter den typischen Meßbedingungen war  $d = 1 \text{ mm}$  und damit  $R = 0.5$ .



### III.C.2 Differenzdruckmethode, Meßrechner

Zusätzlich zu den im vorigen Kapitel geschilderten apparativen Verbesserungen soll der Untergrundanteil der Spektren weiter reduziert werden. Neben dem Haupt-Desorptionssignal, das sich aus dem Druck in der Kappe ergibt, wird der Druck in der Hauptkammer mit aufgezeichnet. Falls bei sehr langsamer Desorption – während eines Zeitraums von bis zu 1 h – der Untergrund in der Kammer doch eine Rolle spielt, wird sein Anteil am Meßsignal vom Kappendruck abgezogen. Dadurch ist es möglich, lineare Heizraten von lediglich 10 mK/s zu verwenden, und isotherme Spektren bis auf 1 h auszudehnen.

**Tabelle III.C.2: Detektoreigenschaften**

Nachweis von Desorptionsraten	$10^{-6}$ bis 50 ML/s
Nachweis von Mengen	ab $10^{10}$ Atome
Signal/Untergrundverhältnis	$10^5$
Responsezeit	8 ms

Diese Dynamik des 'Sensors' machte den gleichen Aufwand bei der Aufnahme der Meßwerte notwendig, wobei folgende Forderungen für die anzuschließenden Rechner und die Meßwandler sinnvoll erschienen:

- \* Aufnahmemöglichkeit für mindestens 3 Kanäle gleichzeitig (Kammerdruck, Kappenpartialdruck, Temperatur); bei Isotopenexperimenten entsprechend mehr.
- \* Auflösung von mindestens 500 Punkten pro Spektrum, um bei mehreren Desorptionsspeaks (bis zu 6 pro Spektrum) jeden einzelnen noch gut auflösen zu können.
- \* Auflösung von mindestens  $10^5$  für den Partialdruck, um keine Dynamik zu verlieren.
- \* Zeitraster pro Meßpunkt variabel von 2 ms bis 10 s
- \* Integrierende Messung jedes einzelnen Meßwertes, um Interferenz-Probleme zu vermeiden und das Rauschen zu minimieren, ohne eine unnötig hohe Zeitkonstante in Kauf zu nehmen.
- \* Digitale Aufzeichnung der bereits digital vorliegenden Temperaturwerte.
- \* Steuerung der Partialdruckeinstellung des Quadrupols durch den Rechner.
- \* Triggermöglichkeiten für/von anderen Steuerungen und Rechnern.
- \* Dokumentation der wichtigsten Meßparameter zusammen mit den Daten.

- \* Leichte Bedienbarkeit.
- \* Hohe Datensicherheit
- \* Modularität zur Anpassung an eventuelle neue Hostrechner.

Diese Anforderungen ließen sich nur durch Selbstbau oder durch Auftragsvergabe lösen, in Anbetracht des zur Verfügung stehenden Finanzrahmens kam nur die erste Lösung in Betracht.

Als Hostrechner wurde ein CPM-System der Firma Tandy gewählt, ein TRS80. Es handelt sich um einen 64k-Byte Rechner auf der Basis einer Z80-CPU. Die ursprünglichen 8-Zoll-Laufwerke, ein eingebautes und ein externes, wurden – nach Ausfall während der Messungen – durch neuere ausgetauscht, die schmaler waren und sich daher beide im Gehäuse integrieren ließen. Die Grafikausgabe erfolgte auf ein Mengraf-Terminal mit 512\*512 Bildpunkten, das ein Tektronix-Terminal emulierte. Als Plotter war ein Drucker der Firma Adcomp angeschlossen, der über Vektor-Plotroutinen verfügt. Aus Geschwindigkeits- und Qualitätsgründen wurde er jedoch fast nicht verwendet.

Diese Konfiguration war über die serielle Schnittstelle mit dem Meßrechner, einem Eigenbau auf Z80-Basis, verbunden (Abb.6). In einem 19-Zoll-Einschub waren die Busplatine (ECB-Bus), die CPU-Karte, Memory- und PIO-Karte sowie ein Netzteil untergebracht. Aus Kostengründen wurde von der CPU-Karte nur die Platine gekauft und selbst bestückt. Bei den beiden anderen Karten handelt es sich um komplette Eigenentwicklungen.

Die Kommunikation zwischen Host- und Meßrechner über die RS232-Leitungen erfolgt mittels einer einfachen Kommandosprache, die Befehle wie 'Uhrzeit lesen', 'Zeitintervall pro Punkt setzen', 'Messung starten', oder 'Spektrum übertragen' enthält. Falls man die IO-Routinen, die direkt für die Übertragung der Daten über die RS232 verantwortlich sind, hinsichtlich Baudrate und Übertragungsprotokoll anpaßt, können leicht leistungsfähigere Hostrechner an den Meßrechner angeschlossen werden.

Neben dem digitalen Teil ist auch der analoge in dem 19-Zoll-Einschub untergebracht. Als Eingänge stehen 9 Kanäle zur Verfügung, von denen 8 Kanäle sukzessiv von einem 'schnellen' 12 Bit-Wandler abgefragt werden, während der 9. Kanal als Eingangswandler einen 'Voltage Controlled Oscillator' (VCO) verwendet. Der Vorteil dieses Wandlertyps ist die praktisch unbegrenzte Auflösung. Der Ausgang des Wandlers liefert eine Frequenz, die zur Eingangsspannung proportional ist (1MHz bei 10V). Wenn man diese Impulse in einem Zeitfenster zählt, hängt die Auflösung nur von der Länge des Fensters ab. Bei einer Meßzeit von z.B. 100 ms erhält man das integral gemessene Signal mit einer Auflösung von  $10^5$ . Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist die Möglichkeit, das Zeitfenster – und damit die Auflösung – vom Meßrechner aus völlig frei zu wählen, wodurch kein bestimmtes Raster bei der Zeitwahl innerhalb eines Spektrums notwendig wird, und keine Information verloren geht, da die Zeitfenster direkt aneinanderstoßen können. Im Prinzip

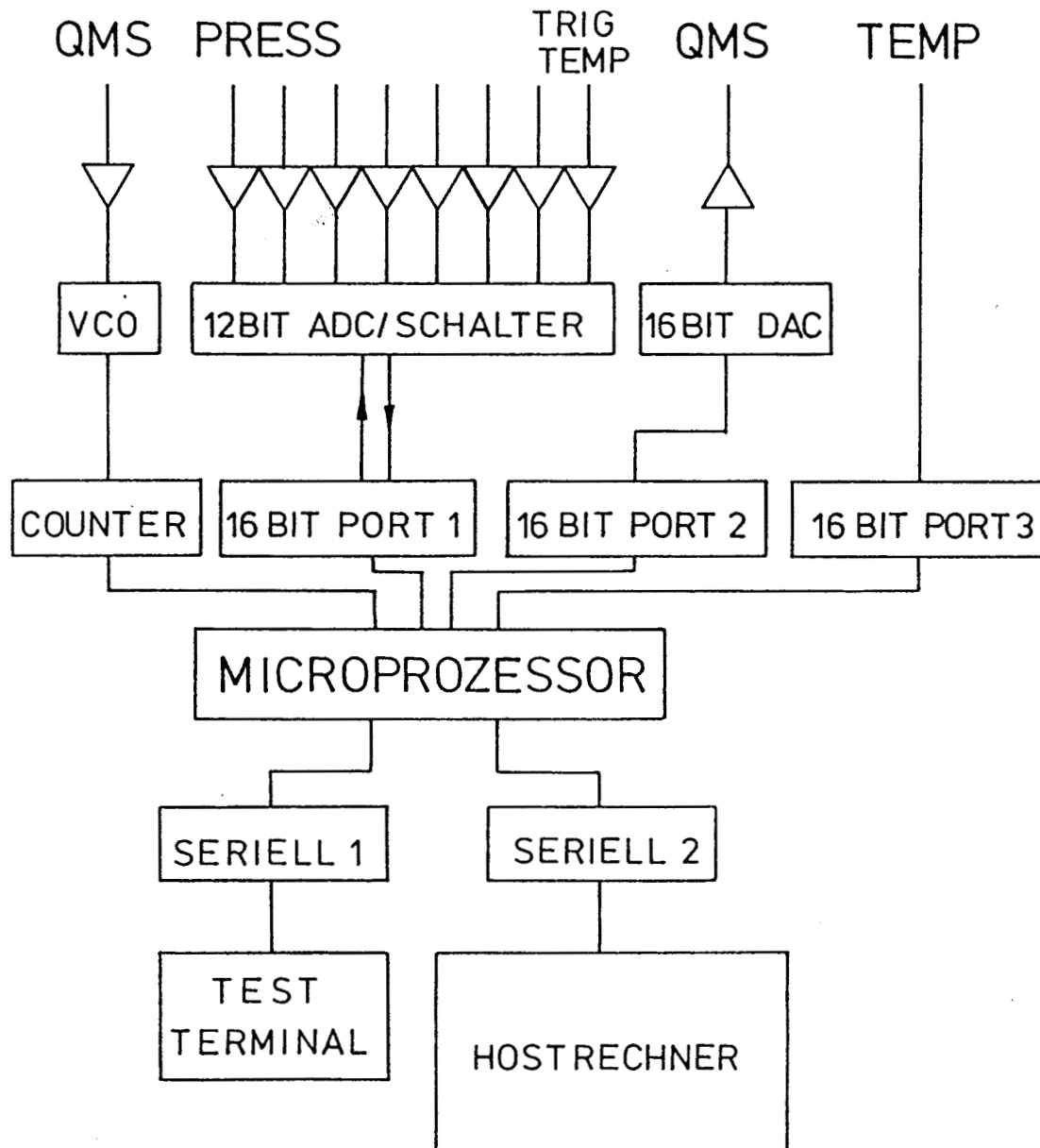


Abbildung III.C.6: Schematischer Aufbau der Experimentsteuerung mit Hilfe eines Z80-Mikroprozessors (Erklärung im Text).

besteht die Möglichkeit, die Auflösung bei vorgegebenem Zeitintervall zu verbessern, indem man mehrere dieser Wandler parallel schaltet; die Obergrenze dafür wird nur durch Preis und Volumen bestimmt. Diese Eigenschaft wurde hier jedoch nicht benutzt. Hinsichtlich Flexibilität sind solche – eventuell parallel geschalteten – Wandler sicher das beste System, falls es wichtig ist, bei einem leicht diskontinuierlichen Datenstrom keine Information zu verlieren. Jeder der Eingänge ist zum Schutz vor Überspannung mit einem Eingangsbuffer versehen, der VCO-Eingang zusätzlich mit einem Differenzeingang, um Masseschleifen vermeiden zu können. Zum Triggern ist es möglich, auf jedem der Kanäle Schwellwerte zu setzen, die auch flankenspezifisch verarbeitet werden können.

Die Software auf dem Meßrechner ist in Assembler geschrieben, um die Geschwindigkeitsprobleme zu lösen, die durch die 8 Bit CPU hervorgerufen werden. Der Host-Rechner ist, aus Kompatibilitätsgründen mit bestehenden Programmen und Datenformaten, in Fortran programmiert.

Die verschiedenen Partialdrücke werden gemessen, indem mittels eines 16 Bit-DAC's die zugehörige Masse am QMS eingestellt und, nachdem die Hochfrequenz eingeschwungen ist, mit dem VCO-Eingang das vom Multiplier kommende Signal aufgezeichnet wird. Durch dieses synchrone Multiplexen von QMS und VCO ist es möglich, ohne Informationsverlust beliebig viele verschiedene Partialdrücke 'pseudogleichzeitig' zu messen, was jedoch zu Lasten der Auflösung geht.

Der Druck in der Hauptkammer wird mittels der Bayard-Alpert-Röhre und einem der 8 nicht integrierenden Kanäle gemessen, die Temperatur direkt digital von der Temperaturregelung mit 1/40 K Auflösung übernommen. Die Temperaturregelung und der Meßrechner sind so miteinander gekoppelt, daß entweder der Start eines Heizprogramms oder das Erreichen einer bestimmten Temperatur das Kriterium für den Beginn des Meßablaufs bilden kann.

Mit diesem Aufbau lassen sich zwar nicht alle formulierten Anforderungen gleichzeitig erfüllen, die reduzierte Auflösung bei Aufnahme von mehreren Partialdrücken gleichzeitig wird jedoch der reduzierten Genauigkeit des QMS unter diesen Betriebsbedingungen durchaus angepaßt. Während der Messung stellte es sich als wesentlich störender heraus, daß auf der Zeitachse nur 512 Punkte zur Verfügung stehen, insbesondere bei isothermen Spektren über mehrere Monolagen hinweg wäre eine Auflösung von 1000 Punkten und mehr sehr nützlich.

Bei den ESD-Messungen [4], die im Anschluß an diese Experimente durchgeführt wurden, zeigte sich, daß das gewählte Konzept flexibel genug ist, um neben HRTPD- auch andere Messungen ohne Änderung auch nur der Software zu ermöglichen.

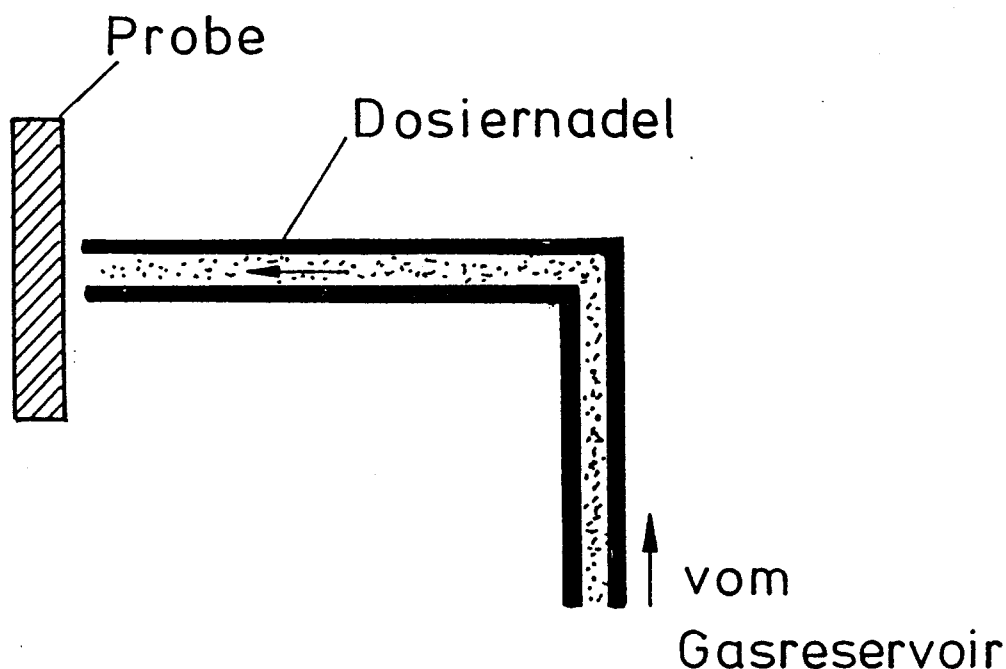


Abbildung III.D.1: Schemazeichnung der Gasdusche 1 zur direkten Messung des Haftfaktors der Multilagen (die Funktionsweise ist im Text erklärt).

## III.D Dosiersystem

### III.D.1 Konstruktion der Gasduschen

Im Gegensatz zum sonst oft üblichen Eindosieren der Meßgase durch Fluten der Kammer, wird die Probe in diesem Experiment gezielt dem Gasstrom ausgesetzt. Dadurch kann die Belastung der Pumpen (während der Messung entspricht das der auf dem Halter kondensierte Edelgasmenge) wesentlich reduziert werden. Es ist möglich, mit Neon Schichtdicken von 10000 ML ( $\sim 2\mu\text{m}$ ) zu erzeugen und während des anschließenden Desorptionsvorgangs bei noch ausreichend niedrigem Restgas Details der 1. ML zu untersuchen. Zwei verschiedene Gasduschen wurden zu diesem Zweck eingebaut: Ein einfaches Edelstahlrohr mit 0.5 mm Innendurchmesser sowie eine Glas-Metall-Konstruktion mit einem Glaskapillarenarray.

Zweck des Edelstahlröhrchens – im folgenden Dusche 1 genannt – ist die Messung des Absolutwerts des Haftfaktors insbesondere im Bereich nahe  $s = 1$ . Abb.1 zeigt das Prinzip. Die Gasatome werden direkt auf die Frontfläche der Probe geleitet, die wesentlich größer als der Durchmesser der Kapillare ist. Die nicht adsorbierten Atome ( $1-s$ ) werden während des Dosierens über den Partialdruck in der Kammer detektiert. Der typische Abstand zwischen Probe und Austrittsöffnung beträgt 0.5 mm. Für die Funktion der Anordnung ist es wichtig, daß die ausströmende Gasmenge und die Saugleistung unabhängig vom Zustand der Probe sind. Der Fluß ergibt sich aus dem Druck am Beginn

der Kapillare und den Leitwerten einerseits der Kapillare und andererseits der Kombination Austrittsöffnung – Probe. Der Leitwert der Kapillare läßt sich zu 0.1 ml/s abschätzen, der Leitwert an der Öffnung beträgt etwa 150 ml/s. Damit ist sichergestellt, daß – unabhängig vom momentanen Haftfaktor – der Fluß konstant ist, da Rückstau im Rohr keine Rolle spielt. Die Saugleistung wird überwiegend durch die Pumpwirkung des Halters, die wiederum von dessen Oberflächentemperatur abhängt, bestimmt. Im Experiment muß sichergestellt sein, daß durch den Wärmestrom in den Kryostaten beim Heizen der Probe keine Veränderungen der Saugleistung auftritt. Bei ausreichend kleinen Temperaturvariationen während des Messens ist dies der Fall.

Mit der konstruktiv erheblich aufwendigeren Dusche 2 können Haftfaktoren nur relativ zu einer Eichung durch die Dusche 1 gemessen werden. Sie vermeidet jedoch deren Hauptnachteil: Die erzeugte Schicht ist annähernd homogen über die Probe verteilt und nicht an der Austrittsstelle wesentlich dicker. Die Homogenität wird erreicht, indem der Durchmesser der Austrittsöffnung der Dusche ca. doppelt so groß wie der Probendurchmesser ist und etwa 4 mal so groß wie der durch die Glaskappe zur Messung beitragende Bereich. Eine weitere wesentliche Eigenschaft dieser Dusche ist die Möglichkeit, das durchströmende Gas zu kühlen oder zu heizen. In Anbetracht der Bedeutung, die Orts- und Geschwindigkeitsverteilung sowie Menge des Gases auf die Schlüsse hinsichtlich der Adsorptionskinetik haben, soll auf die Konstruktion näher eingegangen werden.

Um die Gasmenge, die während des Adsorptionsvorgangs die Probe trifft, reproduzieren zu können, muß man entweder die Größen Gasfluß  $q$  und Zeit  $t$  bzw. deren Integral kennen, oder man bestimmt die Menge vor dem Adsorptionsvorgang aus Volumen  $V$  und Druck  $p$ . In beiden Fällen ist es wichtig, den Anteil des Flusses zu kennen, der die Probe trifft. Die meisten Gasduschen [1] sind nach dem zweiten Prinzip gebaut: In einem eichbaren Volumen wird der Druck gemessen; anschließend läßt man die so definierte Menge vollständig ausströmen.

Die Vorteile der Standardkonstruktion:

- \* Geringer Konstruktionsaufwand.
- \* Keine Fehler durch die Schließgeschwindigkeit der Ventile, da immer alles Gas ausströmt.

Die Nachteile überwiegen allerdings:

- \* Das Dosiergas kann in der Zeit zwischen Druckmessung und Ende des Dosiervorgangs nicht mehr gepumpt werden und wird daher durch das Abdampfen von den Wänden sowie bei reaktiven Gasen durch Zerfall des Gases verschmutzt.
- \* Das Ausströmen aus dem Dosiervolumen erfolgt mit zeitlich exponentiell abfallendem Fluß  $q$ , was Messungen im stationären Zustand ausschließt und bei kondensierbaren oder reaktiven Gasen zu sehr langen und unvorhersehbaren Ausströmzeiten führen kann (Memoryeffekte).

- \* Eine Variation der Gasmenge setzt genaue Kenntnisse der Linearität des verwendeten Druckmessers voraus.

Diese Probleme werden bei der hier verwendeten Konstruktion umgangen: In ein Volumen strömt aus einem Vorratsbehälter durch ein Dosierventil das Gas mit konstantem Fluß ein. Über ein zweites Ventil wird das Volumen gleichzeitig gepumpt, wobei das Saugvermögen dieser Pumpe so reguliert wird, daß der Druck  $p$  im Volumen konstant ist. Eine Kapillare mit dem Leitwert  $L$  entnimmt dem Volumen einen konstanten Fluß  $q$ . Mit einem automatischen Ventil wird dieser Fluß schaltbar gemacht. Aus der Öffnungszeit  $t$  des Ventils sowie  $p$  und  $L$  ergibt sich direkt die Gasmenge. Da der Druckmesser bei immer gleichem Druck betrieben werden kann und zur Mengenvariation eine Zeitänderung ausreicht, ist keinerlei Kenntnis der Relation zwischen angezeigtem und tatsächlichem Druck notwendig, solange sie konstant ist. Das Dosiergas wird in dem geregelten stationären Zustand, der sich durch Pumpen und Einströmen im Vorratsvolumen einstellt, dauernd gereinigt (Abb.2).

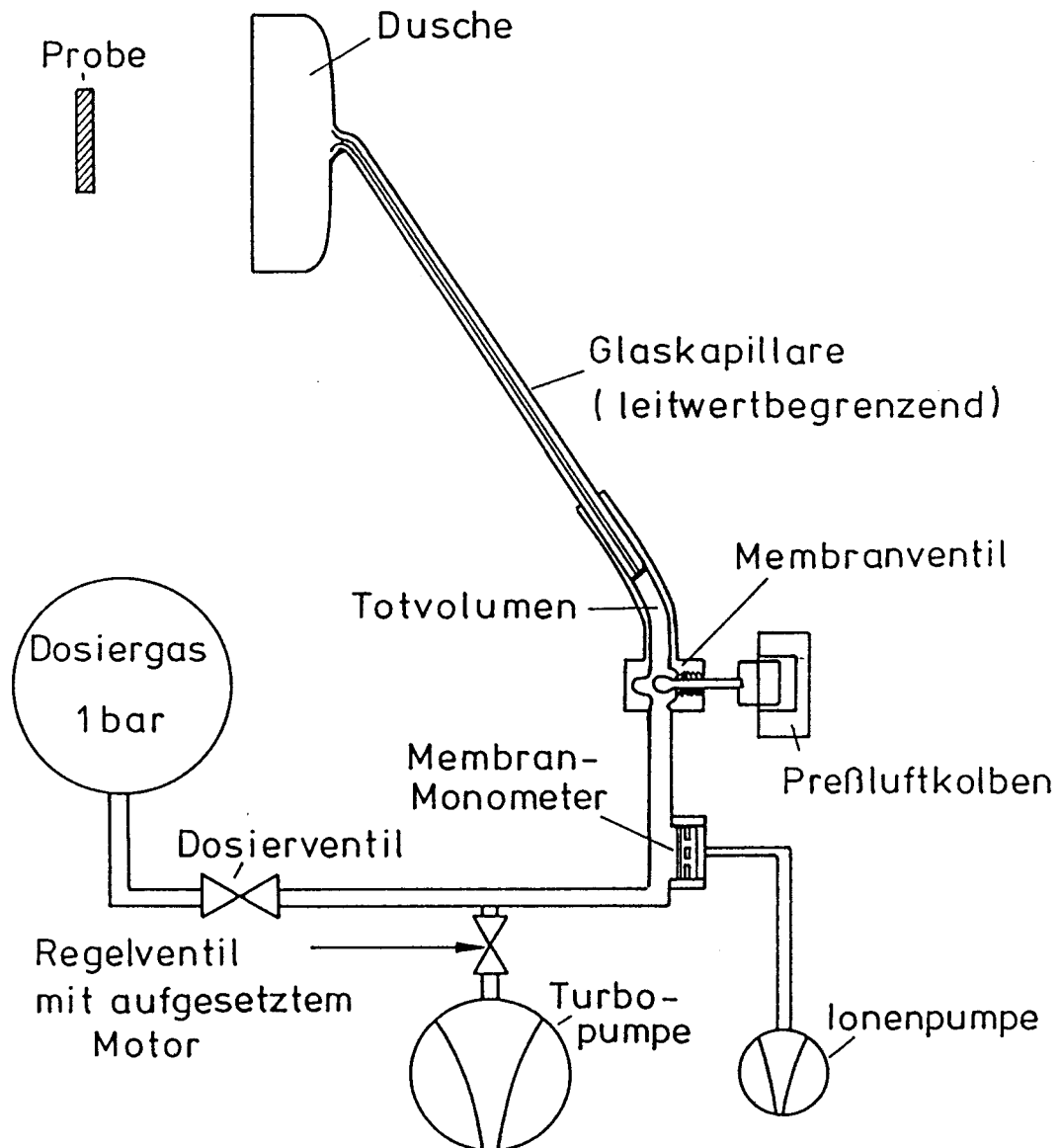
*Details:*

Die Druckmessung im Zwischenvolumen erfolgt mittels eines kapazitiv messenden Membranmanometers der Firma Baratron. Laut Herstellerangabe soll es in der ausheizbaren Version Drücke von  $10^{-5}$  hPa auflösen können. Die thermische Drift durch Raumtemperaturveränderungen lag allerdings bereits bei  $10^{-3}$  hPa. Durch eine auch die Zuleitungen erfassende Regelung der Temperatur auf  $\pm 0.05$  K konnte die Drift auf  $\pm 10^{-5}$  hPa/h gesenkt werden. Bei dem üblichen Dosierdruck im Vorratsgefäß von  $10^{-2}$  hPa bedeutet dies eine Genauigkeit von 1:1000.

Zum Pumpen wird die bereits erwähnte Turbopumpe mit 50 l/s verwendet, das Einströmen der Dosiergase erfolgte aus einer Batterie von 15 Glasflaschen mit jeweils 1 l Volumen, die mit Dosierventilen versehen sind.

Die Saugleistung der Turbopumpe wurde mittels eines regelbaren Eckventils auf max. 2 l/s Leitwert begrenzt. Das Eckventil ist zu diesem Zweck über ein Getriebe mit einem Motor verbunden. Seine Stellung wird von einer Regelung so verändert, daß die Anzeige des Druckmessers konstant bleibt. Als Regelschleife ist aufgrund der integrierenden Wirkung einer solchen Anordnung (der Druck ist proportional zum Integral der Motorspannung über die Zeit) ein PD-Regler notwendig; die Gesamt-Charakteristik entspricht dann einem PI-Regler. Ohne den D-Anteil, der durch Integration zum P-Anteil wird, ist kein stabiler Betrieb möglich. Bei geeignetem Abgleich kann über den Druckbereich von  $10^{-3}$  hPa bis  $10^{-1}$  hPa, sowie den Massenbereich der Dosiergase (Leitwerteinfluß auf Zeitkonstante) von 1 amu bis 135 amu, eine Einschwingzeit von max. 5 s bei einer Genauigkeit von 1 % erzielt werden.

An dieses Volumen mit konstantem Druck ist ein Ventil angeschlossen, das mittels eines Pressluftzylinders zu betätigen ist. Zunächst wurde dafür ein Leybold-Eckventil verwendet. Nachdem die Membran des Ventils durch die häufigere und stärkere Betäti-



**Abbildung III.D.2:** Das Gasdosiersystem und die Gasdusche 2: Der Druck im Dosiersystem wird mit einem Membranmanometer gemessen und mit einem Regelventil konstant gehalten; das Membranventil wird zum Dosieren für eine definierte Zeit geöffnet.



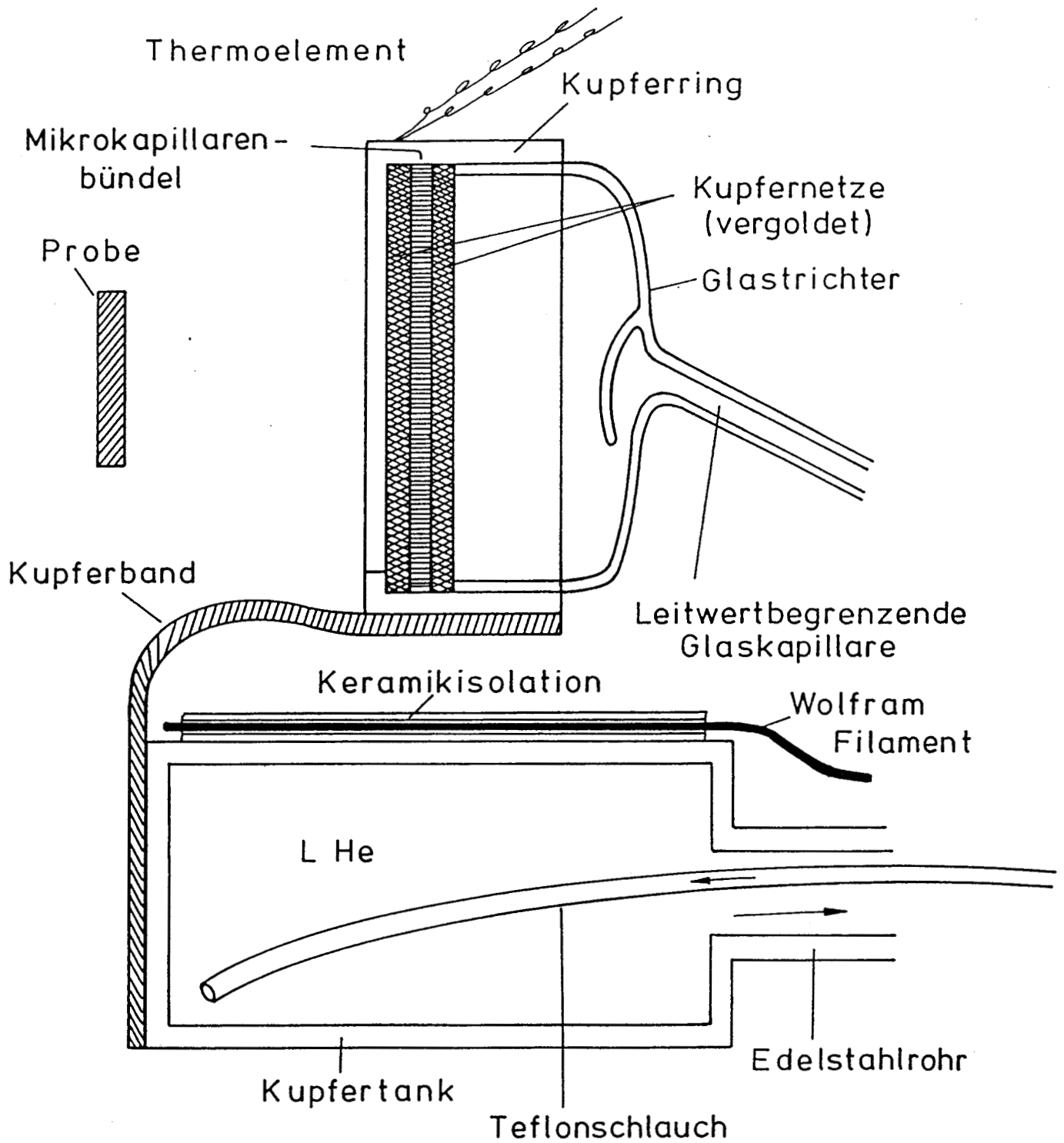
gung mehrfach leak geworden war, wurde das Ventil durch ein Nupro-Ventil ersetzt, das eine wesentlich längere Lebensdauer aufwies. Damit lassen sich Öffnungs- und Schließzeiten von  $< 50$  ms erzielen (ohne Berücksichtigung der Zeitkonstanten durch die Leitwerte des Gases).

Als nächstes Bauelement folgt eine Glaskapillare mit 0.65 mm Innendurchmesser und ca. 20 cm Länge. Bei 300 K ergibt sich für Masse 28 ein Leitwert von 0.16 ml/s. Diese Kapillare ist das Bauelement mit dem kleinsten Leitwert und daher für den Fluß  $q$  verantwortlich. Das Ende der Kapillare ist zu einem Trichter aufgeweitet: Durch geeignete Formgebung der Mündung wird sichergestellt, daß die Atome zunächst mehrere Stöße mit der Glaswand erleiden, bevor sie das Glaskapillarenarray erreichen. Sie verteilen sich daher gleichmäßig in dem Glastrichter. Einzelheiten sind auf Abb.3 zu erkennen. Die optische Transmission des Arrays beträgt 50 %, der Kanaldurchmesser  $2\mu\text{m}$ , die Kanallänge 1 mm. Bei 25 mm Durchmesser des Arrays ergibt sich der Leitwert zu 80 ml/s; sein Leitwert ist 500-fach größer als der der Kapillare und kann vernachlässigt werden. Der Gesamtleitwert bleibt also auch bei Änderungen der Gastemperatur konstant und braucht nicht korrigiert zu werden.

Zum Heizen und Kühlen des Gases ist ein Kupferring vorgesehen, der von Federn gegen das Array gedrückt wird. Der Ring ist zur Temperaturmessung mit einem Thermoelement verbunden und über ein Kupferband mit einem Tank, der über ein Edelstahlrohr von außen mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt werden kann. Eine isoliert gewickelte Wolfram-Wendel erlaubt das Heizen des Tanks. Mit dieser Anordnung ist es möglich, einen Temperaturbereich von 30 K bis 600 K zu überstreichen. Zur Reinigung der heizbaren Oberflächen sind auch 700 K möglich; dabei besteht jedoch das Risiko des Schmelzens der Glasbestandteile der Dusche. Nach längerem Ausgasen der Teile bei 700 K ist Betrieb bei 600 K mit  $10^{-10}$  hPa (gemessen mit Diffusionspumpe, bei warmem Kryostaten) möglich. Unterhalb 550 K ist kein Einfluß der Duschentemperatur auf den Druck mehr zu erkennen.

Um sicherzustellen, daß die gemessene Temperatur des Kupferrings mit der des Gases übereinstimmt, gibt es 2 wichtige Punkte: zum einen ist es notwendig, daß das Array auch in der Mitte nicht durch Strahlung aufgeheizt wird, zum anderen müssen die Gasatome oft genug mit der Wand stoßen, um zu akkommodieren.

Wie aus Messungen von Kouptsidis und Menzel [2] hervorgeht und wie sich auch im Verlauf dieser Arbeit zeigte, sind Akkommodationskoeffizienten von  $10^{-3}$  für leichte Edelgase keine Seltenheit. Diese Werte gelten jedoch nur für saubere Oberflächen. Bereits durch geringe Mengen adsorbierter Atome oder Moleküle steigt der Akkommodationskoeffizient auf Werte von 0.1 bis 1 an (Massenverhältnis beim Stoß, Zähigkeit). Unter den geschilderten Umständen reichen also  $\sim 10$  Stöße. Kann nun ein wesentlicher Teil der Edelgase die Dusche durchlaufen, ohne mit dem 'richtig temperierten' Teil der Dusche mindestens 10 mal gestoßen zu haben? Mit dem Array allein wäre es möglich, daß Atome, die genau in Längsrichtung in einen Kanal eintreten, diesen auch ohne Stoß



**Abbildung III.D.3:** Konstruktion der großflächigen Gasdusche 2, mit der homogene Adsorbatschichten erzeugt werden können. Sie ist heiz- und kühlbar.

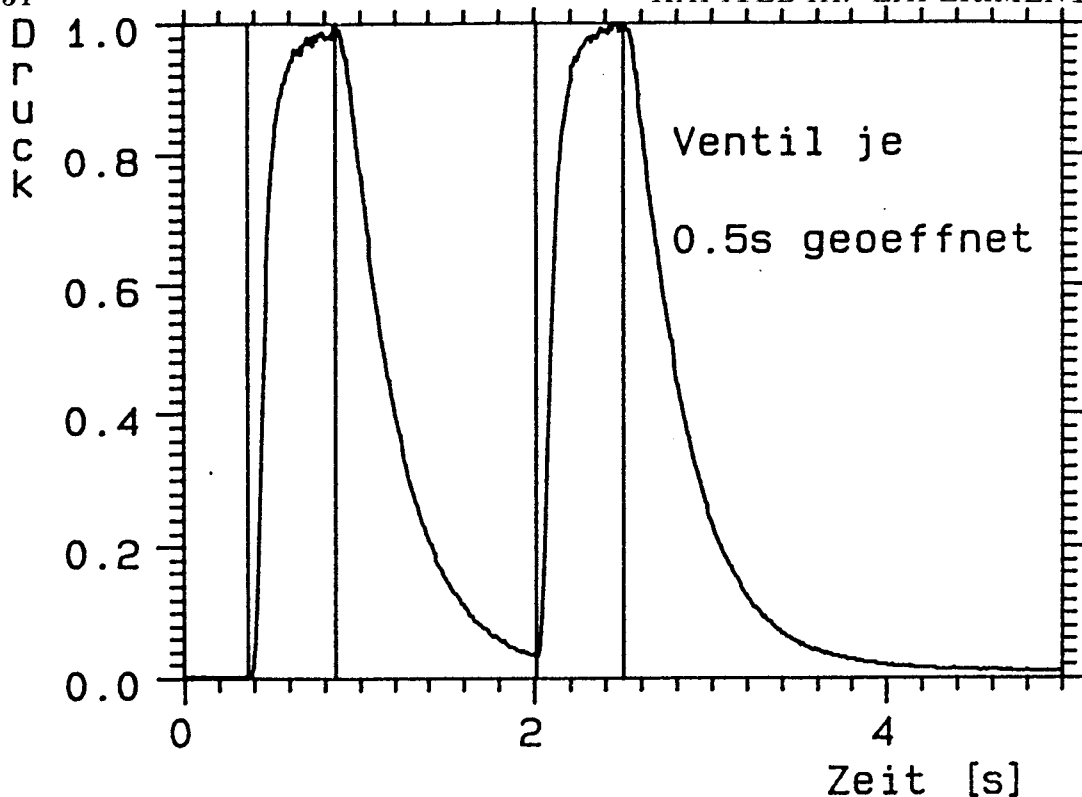


Abbildung III.D.4: Druckverlauf in der Vakuumkammer beim Dosieren von Neon (bei  $10^{-2}$  hPa vor dem Ventil). Die Anstiegszeit beträgt 52 ms, die Abfallzeit 320 ms (siehe Text).

durchlaufen. Diese Atome wären – trotz ihres geringen Anteils von ca. 1/500 an der Gesamtmenge – aufgrund ihrer höheren Transmissionswahrscheinlichkeit wesentlich für die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Atome [3]. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Kapillaren sicher nicht ausreichend gerade sind, daß die Atome die gesamte Länge ohne Stoß durchfliegen, und da außerdem vor und hinter dem Array je 10 Lagen eines Kupfernetzes angeordnet sind, das solche Atome streut. Letztere sind versetzt angeordnet und optisch dicht. Eine weitere Funktion der Netze ist der Schutz des Arrays vor der Temperaturstrahlung der Umgebung, wodurch sichergestellt wird, daß Array und Kupfering in der Temperatur übereinstimmen. Insbesondere bei 30 K würde sonst die bei tiefen Temperaturen sehr geringe thermische Leitfähigkeit der Glaskeramik zu einem Temperaturanstieg in der Mitte führen.

Damit steht also eine Fläche von 25 mm  $\emptyset$  zur Verfügung, aus der Gasatome mit thermischer Geschwindigkeitsverteilung und definierter Temperatur homogen ortsverteilt in den davor liegenden Halbraum austreten.

Durch das erwähnte Ventil wird die Zeitstruktur festgelegt. Die Totvolumina (Ventil, Glaskapillare) prägen dem Öffnungs- und Schließvorgang unterschiedliche exponentielle Anstiegs- und Abfallzeiten auf. In Abb.4 ist der Druckverlauf in der Kammer bei 0.5 s Offenzeit und  $10^{-2}$  hPa Neon vor dem Ventil wiedergegeben. Die Anstiegszeit von 52 ms wird weniger durch das Füllen der Kapillare verursacht, als durch die Responsezeit der Kammer bei eingekühltem Halter, die für Neon 50 ms beträgt. Die längere Abfallzeit

von 320 ms ist bedingt durch den Leitwert von 0.16 ml/s, durch den das Totvolumen des Ventils entleert wird. Vergleicht man Soll- und Istwert des Druckintegrals, so erhält man daraus eine zusätzliche Offenzeit von 270 ms, die einem effektiven Totvolumen von  $0.05 \text{ cm}^3$  entspricht. Bei Messungen wurden entweder, durch geeignete Wahl des Dosierdrucks, Offenzeiten verwendet, bei denen die Differenz zwischen Öffnungs- und Schließzeit im Verhältnis zur Offenzeit keine Rolle spielt, oder die Zeiten werden anschließend rechnerisch korrigiert.

Die Offenzeiten wurden von einem Steuergerät bestimmt, das durch Teilen einer Quarzfrequenz von 1 MHz die erforderlichen Zeiten 'zur Verfügung stellt'. Mit einem 3-stelligen Handrad kann der Eichfaktor gewählt werden. Dadurch ist es möglich, mit einem zweiten Handrad direkt die Zahl der Stöße zwischen Gas und Probe einzustellen, die wesentliche Größe zur Bestimmung der adsorbierten Menge.

Der Eichfaktor wurde bestimmt, indem zunächst mit der Dusche 1 der Haftfaktor des entsprechenden Gases – vorzugsweise auf Multilagen – gemessen wurde. Dieses Experiment wird im Kapitel 'Eichen der Dusche 2' beschrieben. Aus der Dosierzeit, die notwendig ist, um mit der Dusche 2 eine weitere Lage auf bestehenden Multilagen zu erzeugen, kann man bei bekanntem Haftfaktor und absoluter Bedeckung einer Schicht (aus dem Gitterabstand durch LEED) den Eichfaktor des Gases ermitteln.

### III.D.2 Energie- und Winkelverteilung der Gasatome aus Dusche 2

Der Haftfaktor aller gemessenen Edelgase ist stark abhängig von der Energie der auftretenden Atome. Es ist daher sehr wichtig, die Geschwindigkeitsverteilung der Atome zu kennen, insbesondere die Verteilung der senkrechten Komponente. Messungen der Verteilung wären nur mit einer Chopperscheibe möglich, ein Aufwand, der für diesen Zweck wohl kaum gerechtfertigt ist. Der folgende Abschnitt soll anhand plausibler Annahmen sowie einer Rechnung Aussagen über diese Verteilung machen.

Zunächst die Annahmen:

- \* Die Dusche stellt eine Scheibe dar, aus der thermisch verteilte Atome homogen austreten.
- \* Vielfachreflexion zwischen der Dusche und dem Kristall kann vernachlässigt werden.
- \* Atome, die nicht die Probe treffen, werden von keinem Teil der Kammer auf die Probe rückreflektiert.
- \* Der Druck ist gering genug, um Stöße der Atome untereinander innerhalb der Flugstrecke Dusche-Probe vernachlässigen zu können (Molekulare Strömung).

Die Abb.5 zeigt die Geometrie. Es soll die Verteilung der zur Probenfläche senkrechten Geschwindigkeitskomponente berechnet werden:

Die Zahl der Atome aus dem Geschwindigkeitsintervall  $v + dv$ , die pro Zeiteinheit auf eine Fläche auftreffen, ist [4]:

$$\Phi(v)d^3v = f(v)|v| \cos \Theta d^3v \quad (\text{III.D.1})$$

Die Funktion  $f(v)$  ist bei einer Maxwellverteilung gegeben durch:

$$f(v) \sim \exp(-mv^2/2kT) \quad (\text{III.D.2})$$

$f(v)$  hängt also nicht mehr von der Richtung von  $v$  ab.

Ersetzt man  $d^3v$  durch eine Integration in Kugelkoordinaten, so ergibt sich durch die Jakobideterminante folgende Substitution mit  $v$  als dem Betrag der Geschwindigkeit:

$$d^3v = v^2 \sin \Theta dv d\Theta d\varphi \quad (\text{III.D.3})$$

Die Integration in  $\varphi$  läßt sich leicht durchführen:

$$\Phi(v)dv \sim v^3 \exp(-mv^2/2kT) dv \pi \int \sin 2\Theta d\Theta \quad (\text{III.D.4})$$

Diese Gleichung gilt für Rotationssymmetrie in  $\varphi$  und eine punktförmige Quelle. Die Integration muß über den Teil des Raumwinkels  $\Theta$  erfolgen, in dem die Probe von dem Quellstrahl getroffen wird.

Im vorliegenden Fall ist zwar die Rotationssymmetrie gegeben, die Bedingung 'punktförmig' jedoch keineswegs ( $R > \rho$  und  $R > d$ ). Es muß daher die obige Gleichung für jeden Punkt der Probe bzw. der Quelle gelöst werden, wobei die Randbedingung, daß die Atome die Probe treffen müssen, eine Funktion des Ortes auf der Probe und der Quelle wird. Die Rotationssymmetrie wird dadurch aufgehoben, daß für nicht zentrische Trajektorien die Randbedingung nicht mehr durch  $\Theta$  allein beschreibbar ist. Die Gleichung wird dadurch sehr kompliziert.

Die Integration läßt sich jedoch leicht umgehen, indem die Randbedingung 'treffen' von der Integrationsgrenze verlegt wird in einen zusätzlichen Faktor  $g(\Theta)$ . Die Integration erfolgt jetzt über den gesamten positiven Halbraum, also  $\Theta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Betrachtet werden alle parallelen Trajektorien auf einmal.  $g(\Theta)$  beschreibt den unter einem bestimmten Winkel  $\Theta$  von der Quelle ausgehenden Anteil des Strahls, der die Probe trifft. Bei einer punktförmigen Quelle gilt  $g = 1$  innerhalb bzw.  $g = 0$  außerhalb des 'treffenden' Raumwinkels, für nicht punktförmige Quellen ergibt sich ein komplizierter Zwischenbereich aus der Überlappung zweier nicht konzentrischer Kreise unterschiedlicher Radien (vergleiche Abb.6). Die Abhängigkeit von  $\Theta$  wird durch eine Abhängigkeit von  $r$  ausgedrückt:  $r = d \tan(\Theta)$ . Damit ergibt sich für  $g(r)$ :

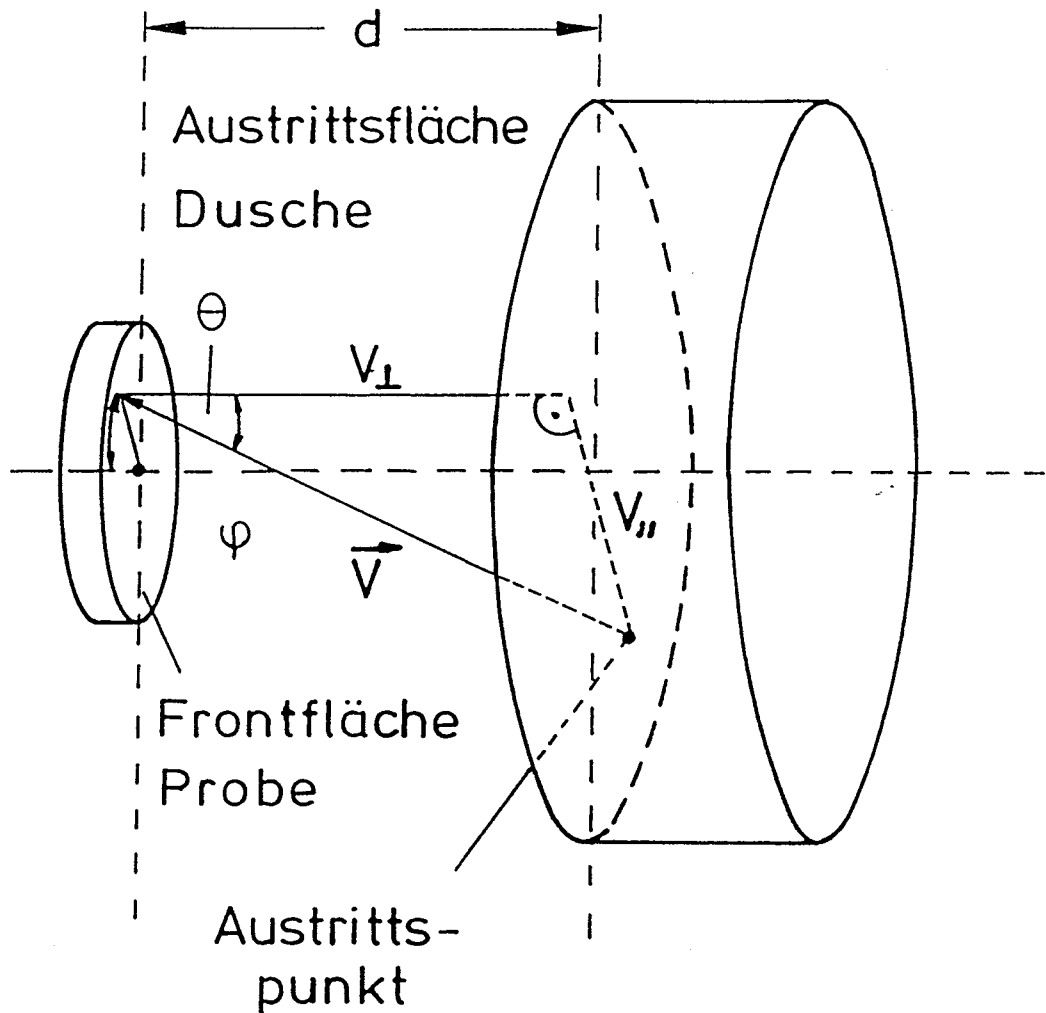


Abbildung III.D.5: Zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung des mit Gasdusche 2 dosierten Gases.

$$\begin{aligned}
 g(r < R - \varrho) &= 1 & \text{(III.D.5)} \\
 g(r > R + \varrho) &= 0 \\
 g(R - \varrho < r < R + \varrho) &= (A_1 + A_2)/\pi\varrho^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{mit } A_1 &= R^2/2(\alpha - \sin \alpha) \\
 A_2 &= \varrho^2/2(\beta - \sin \beta) \\
 \alpha &= 2 \arccos[(r^2 + R^2 - \varrho^2)/2Rr] \\
 \beta &= 2 \arccos[(r^2 + \varrho^2 - R^2)/2\varrho r]
 \end{aligned}$$

Da sich  $g$  mit analytischen Methoden nicht vereinfachen läßt, eine direkte Integration daher unmöglich ist, wurde numerisch integriert. Zuerst wurde für jeden Winkel  $\Theta$  der

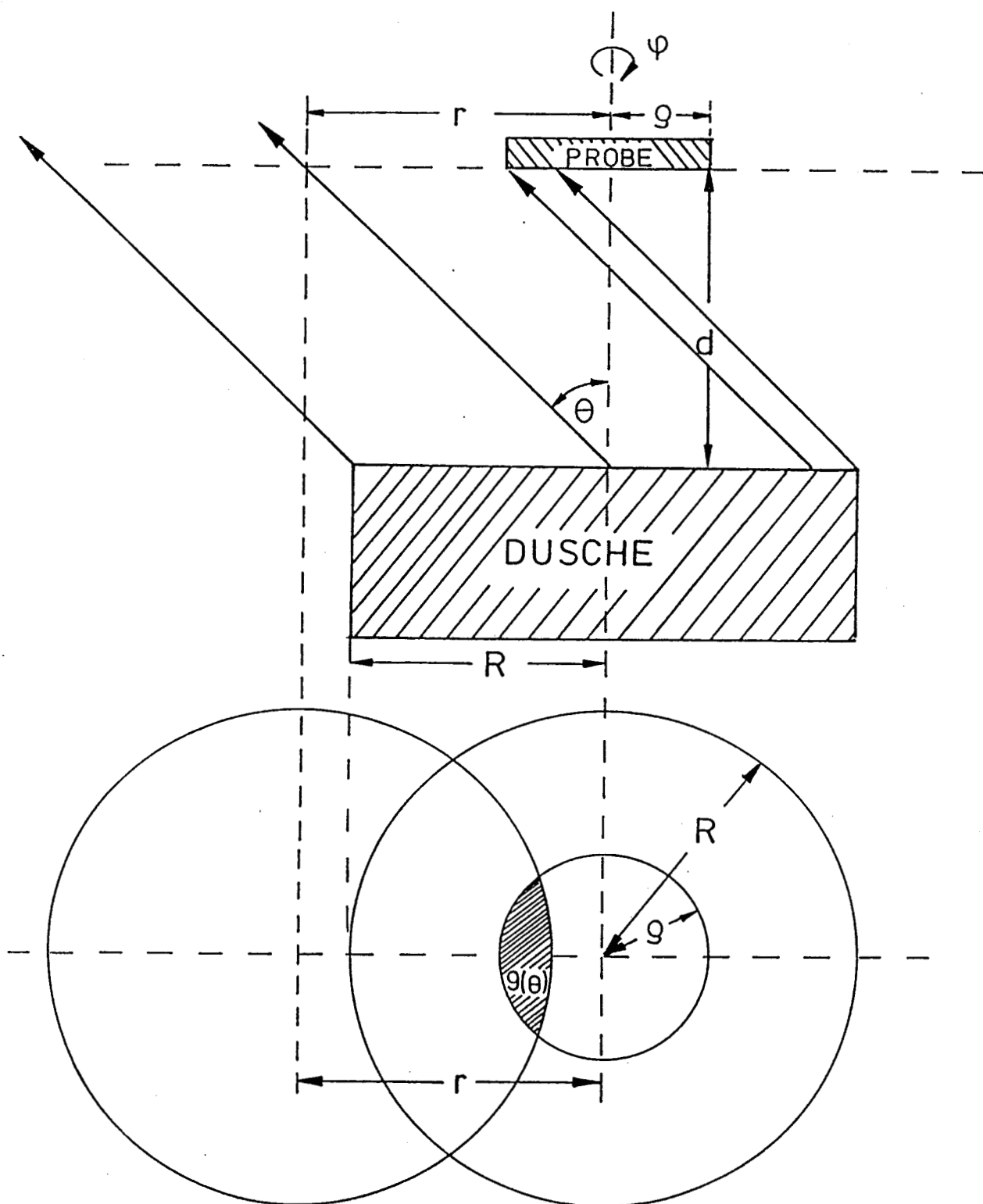


Abbildung III.D.6: Zur Berechnung der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung des mit Gasdusche 2 dosierten Gases (vgl. Glng. III.D.5).

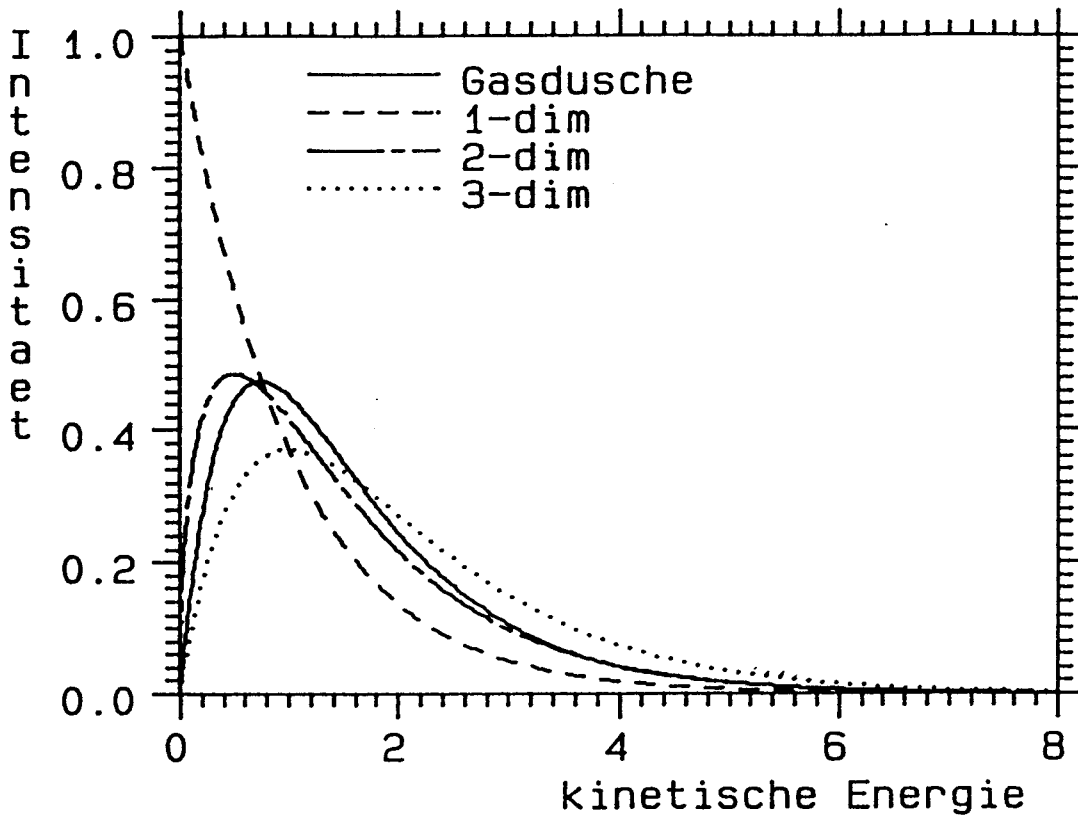


Abbildung III.D.7: Berechnete Verteilung der Normalenergie des mit Gasdusche 2 dosierten Gases und (zum Vergleich) Maxwell-Normalenergie-Verteilungen für ein ideales Gas in 1 bis 3 Dimensionen. (Die Einheit von  $E_{\perp}$  ist  $kT$ .)

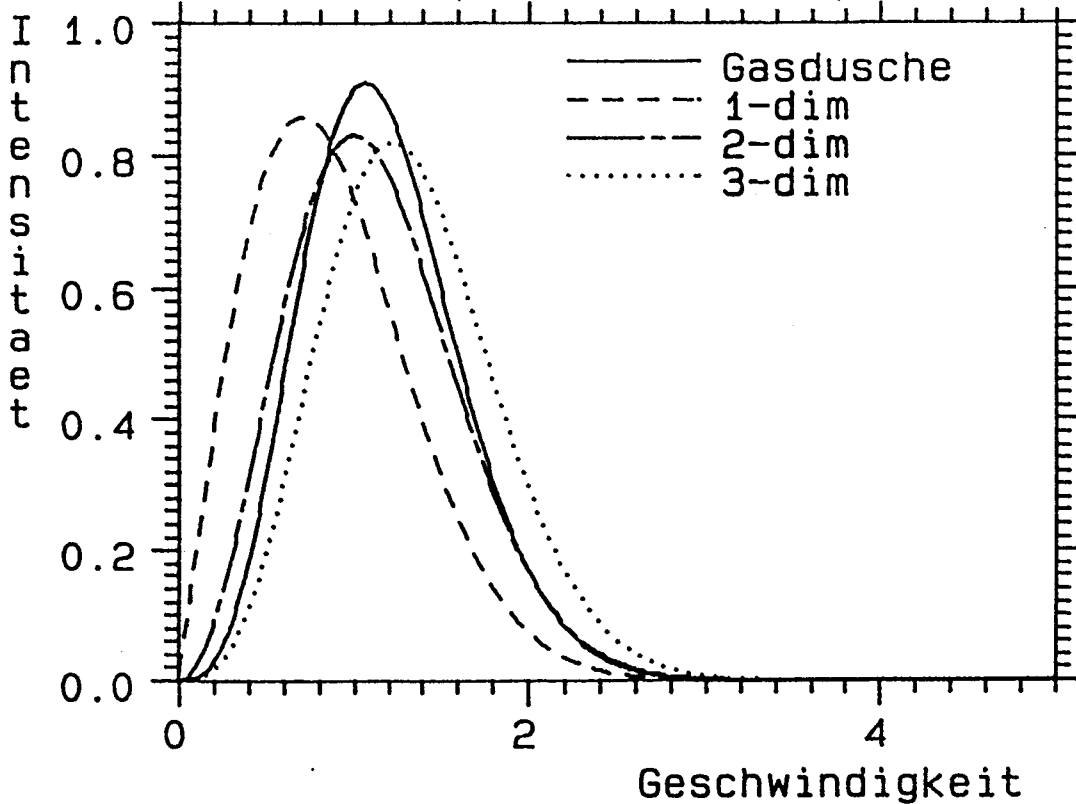


Abbildung III.D.8: Berechnete Verteilung der senkrechten Geschwindigkeit des mit Gasdusche 2 dosierten Gases und Maxwell-Verteilungen von  $v_{\perp}$  für ein ideales Gas in 1 bis 3 Dimensionen. ( $v_{\perp}$  in Einheiten  $\sqrt{(m/2kT)}$ )



Fluß als Funktion der Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche  $\Phi(v_{\perp})|_{\Theta}$  berechnet, anschließend über alle Winkel aufsummiert.

In den Abb.7 und 8 sind jeweils die relativen Intensitäten der Atome mit einer bestimmten Geschwindigkeit bzw. Energie senkrecht zur Oberfläche für unterschiedliche Geometrien abgebildet. Bekannte Grenzwerte sind leicht zu erkennen ( $v$  jeweils in Einheiten von  $\sqrt{m/2kT}$ ):

- \* Falls die Quelle von der Probe sehr weit entfernt ist, ergibt sich als Grenzwert die '3-dimensionale' Verteilung  $v_{\perp}^3 \exp(-v_{\perp}^2)$  bzw.  $E_{\perp} \exp(-E_{\perp})$ . (Der scheinbare Widerspruch ist auf die Betrachtung nur der senkrechten Komponente zurückzuführen, die in diesem Fall alle Anteile enthält.)
- \* Falls die Quelle wesentlich größer als die Probe ist, gilt die '1-dimensionale Verteilung'  $v_{\perp} \exp(-v_{\perp}^2)$  bzw.  $\exp(-E_{\perp})$ .
- \* Die Verteilung durch die bei den Messungen verwendete Geometrie hat am meisten Ähnlichkeit mit einer '2-dimensionalen' Verteilung  $v_{\perp}^2 \exp(-v_{\perp}^2)$  bzw.  $\sqrt{E_{\perp}} \exp(-E_{\perp})$ .

Eine gute numerische Beschreibung für die Geschwindigkeitsverteilung bei der Meßgeometrie ist nach Tully [5] gegeben durch:

$$\Phi(E_{\perp})dE_{\perp} \sim [\exp(E_{\perp}) - \exp(-1.69E_{\perp})]dE_{\perp} \quad (\text{III.D.6})$$

Der wesentliche Effekt der endlichen Ausdehnung der Dusche besteht also in einer Verarmung der Atome mit geringer senkrechter Geschwindigkeit, da diese Atome bevorzugt annähernd parallel zur Oberfläche, also mit großem  $\Theta$ , die Quelle verlassen und somit nicht auf die Probe treffen. Man erhält daher einen Schwerpunkt der Geschwindigkeitsverteilung, der einer höheren Temperatur entspricht.

Der Bereich der durch Abstandsvariation zugänglichen Verteilungen liegt zwischen der 2-dimensionalen und 3-dimensionalen Verteilungen. Zu kleine Abstände sind nicht zu verwirklichen, da Störeffekte an den Rändern durch den Kupferring zu erwarten sind. Zu große Abstände sind unrealistisch, da dann die Bedingung 'keine Reflexion von den Kammerwänden' nicht mehr erfüllbar ist. Bei der Standardgeometrie beträgt der Anteil der über Reflexion an der Kammerwand die Probe treffenden Atome 5 – 10 %.

### III.D.3 Dosiskorrekturen der Dusche 2

Ein bei der Konstruktion der Dusche 2 erwähnter Vorteil ist deren Unabhängigkeit der Dosis von der Linearität der Druckmessung; die Druckvariation wird durch Zeitvariation ersetzt. Eines der dabei entstehenden Probleme, das Totvolumen, wurde bereits diskutiert. Durch Messung des Ausströmverhaltens wurde es zu  $50 \text{ mm}^3$  entsprechend 270 ms ermittelt. Man kann das Totvolumen auch direkt aus dem Experiment ermitteln:

Zu diesem Zweck wird mit zwei verschiedenen Dosierdrücken der Bedeckungsverlauf des Haftfaktors eines Gases gemessen. Da das Totvolumen dabei mit einer je nach Druck unterschiedlichen Dosis zur Gesamtmenge beiträgt, kann seine Größe ermittelt werden. Die Totzeit, d.h. die Zeit, die das Ventil zum Öffnen braucht, ist in dieser Messung ebenfalls bestimmbar, ebenso wie der Korrekturfaktor, der notwendig ist, um die Nichtlinearität der Druckmessung zu korrigieren. In Abb.9 ist eine solche Korrekturfunktion für Xenon und 0.01 hPa dargestellt. Sie wurde ermittelt durch Vergleich mit Messungen bei 0.001 hPa. Der Verlauf der Kurve entspricht folgender Gleichung:

$$D_{korr} = \alpha * (t - t_0) + V_0 * \beta * [1 - \exp(-(t - t_0)/\tau)] \quad (\text{III.D.7})$$

$D_{korr}$	=	Dosis
$\alpha$	=	Eichfaktor Dosis / Zeit
$t$	=	Offenzeit
$t_0$	=	Totzeit des Ventils
$\tau$	=	Einströmzeitkonstante in das Totvolumen
$V_0$	=	Totvolumen
$\beta$	=	Umrechnungsfaktor Dosis / Volumen

Für Xenon und 0.01 hPa sind folgende Parameter gültig:

$$t_0 = 20 \text{ ms}, \tau = 50 \text{ ms}, V_0 = 360 \text{ ms}, \text{ sowie } \alpha = 0.43 \text{ Ex/s.}$$

Da näherungsweise  $\alpha \sim p * m^{-0.7}$  gilt (vergleiche nächstes Kapitel), sowie  $\tau \sim m^{-0.5}$  und  $\beta \sim p * m^{-0.5}$ , spielt nur bei Krypton und Xenon die Korrektur eine Rolle. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die beiden Verfahren, mit denen die Totzeiten sowie das Totvolumen ermittelt wurden, überein.

Eine weitere notwendige Korrektur ergibt sich aus der Mehrfachreflexion nicht haftender Gasatome zwischen Dusche und Probe. Bei kleinem Haftfaktor treffen die Atome, die von der Probe reflektiert werden – richtiger Raumwinkel vorausgesetzt – wieder die Austrittsfläche der Dusche. Da sie dort Cosinus-verteilt gestreut werden, tragen sie erneut zum Adsorptionsstrom bei:

$$\Phi = \Phi_0 w (1 + (1 - s) * r) \quad (\text{III.D.8})$$

Der Gesamtstrom  $\Phi$ , also die Größe auf die normiert wird, ist proportional zu der Zahl der aus der Dusche austretenden Teilchen  $\Phi_0$  und der Auftreffwahrscheinlichkeit auf die Probe  $w$ .  $r$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein an der Probe reflektiertes Teilchen wieder die Dusche trifft. Dabei sind Vielfachreflexion ( $< 1\%$ ), sowie eventuelle Abweichungen der Winkelabhängigkeit der Desorption von einer Cosinusverteilung unberücksichtigt.

Im beschriebenen Experiment gilt bei 1.5 cm Abstand  $r = 0.3$  und  $w = 0.45$  (Abb.10). Der Verlauf des Korrekturfaktors als Funktion des Haftfaktors ist in Abb.11 eingezeichnet. Abb.12 zeigt die sich daraus ergebenden Änderungen des Haftfaktors.

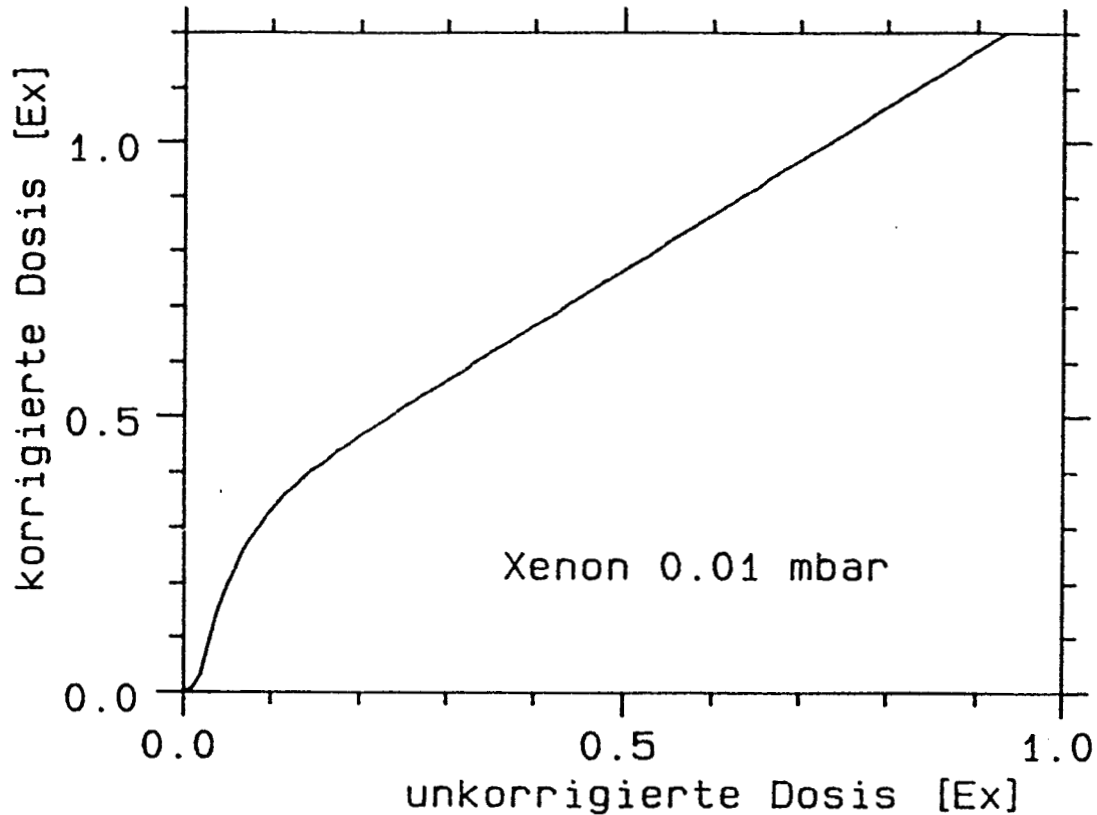


Abbildung III.D.9: Korrektur der Dosis durch das Ausströmen des Totvolumens der Gasdusche, hier gezeigt für Xenon beim Druck 0.01 hPa vor dem Ventil.

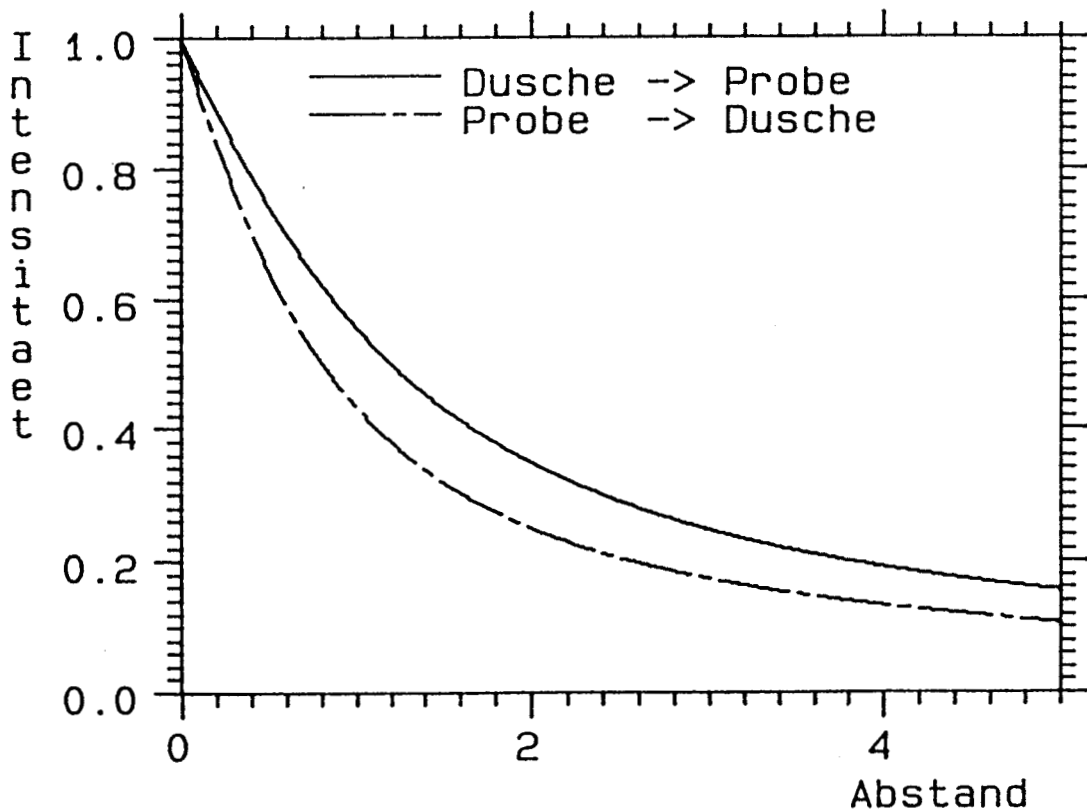


Abbildung III.D.10: Zur Dosiskorrektur durch Mehrfachreflexionen. Durchgezogene Linie: Auftreffwahrscheinlichkeit  $w$  (im Text erklärt), unterbrochene Linie: Wahrscheinlichkeit  $r$ , jeweils gegen den Abstand in cm.

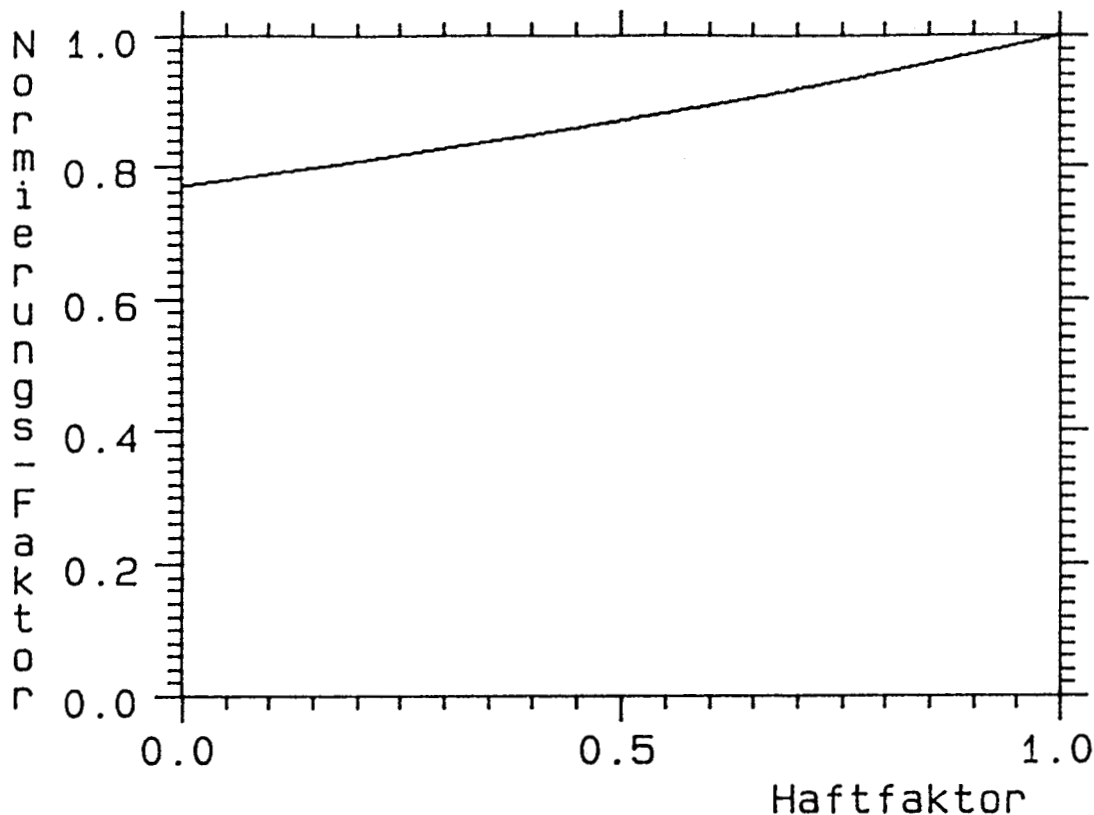


Abbildung III.D.11: Korrekturfaktor für den Haftfaktor durch Mehrfachreflexionen. Man sieht, daß die Korrektur nur für kleine Haftfaktoren relevant ist.

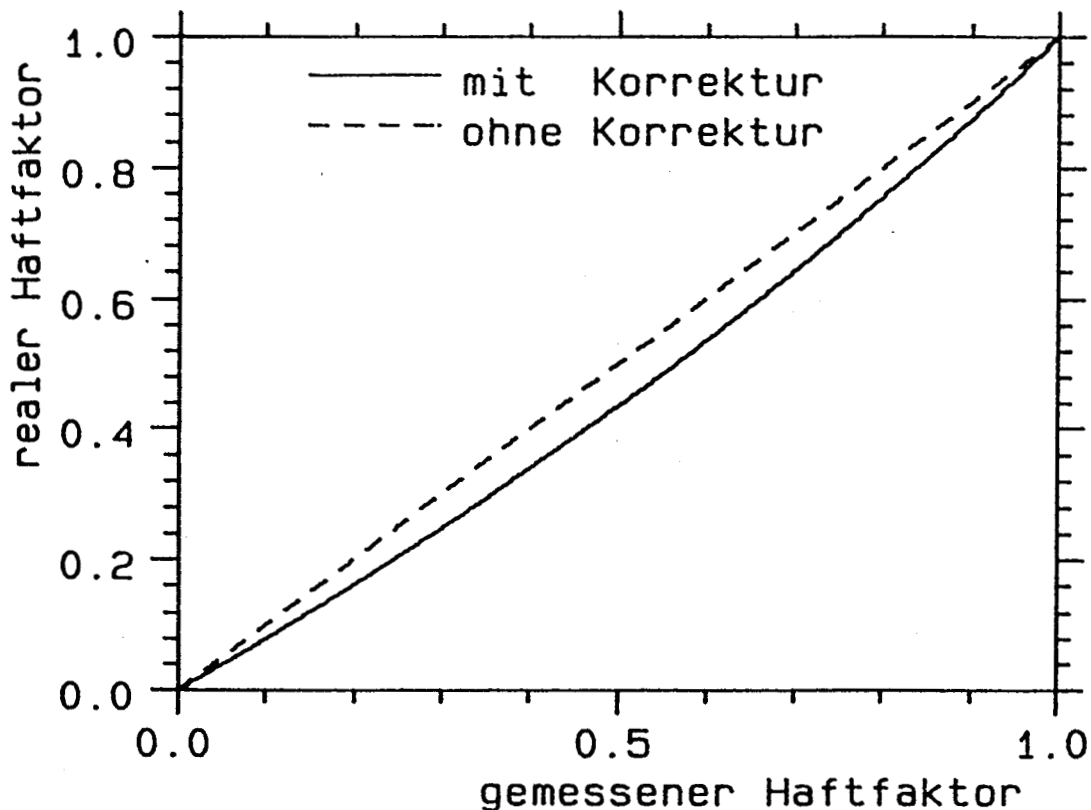


Abbildung III.D.12: Einfluß der Dosis-Korrektur durch Mehrfachreflexionen auf den gemessenen Haftfaktor.

### III.D.4 Absolutwerte der Haftfaktoren, Eichung der Dusche 2

Um mit der Dusche 2 Absolutdosen bestimmen zu können, ist die Kenntnis des Absolutwertes des Haftfaktors bei mindestens einer Dosis notwendig. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Experimente mit der Dusche 1 sollen hier beschrieben werden.

Die Probe steht während des Experiments in ca. 0.5 mm Abstand zur Kapillare, aus der permanent Gas ausströmt. Der Haftfaktor der Probe wird periodisch von 0 auf den zu messenden Wert variiert und der Partialdruck in der Kammer aufgezeichnet. Diese Variation, die alle übrigen Parameter wie Saugleistung, Fluß, räumliche Verteilung usw. möglichst unverändert lassen muß (vgl. Diskussion in Kapitel 'Konstruktion der Gasduschen'), wird hier durch Temperaturänderung der Probe erzielt. Oberhalb der Desorptionstemperatur ist der Haftfaktor Null, unterhalb entspricht er dem gewünschten Meßwert. Als Temperaturprofil kann entweder ein Sägezahn oder eine Trapezfunktion Verwendung finden. Der Haftfaktor ergibt sich aus dem Druck bei hoher Temperatur  $p_0$  sowie dem bei Adsorptionstemperatur  $p_1$  zu

$$s = 1 - p_1/p_0 \quad (\text{III.D.9})$$

In Abb.13 und 14 sind für Neon und Xenon entsprechende Druck- und Temperaturverläufe gezeigt. Bei Neon wurde ein trapezförmiger Temperaturverlauf gewählt, um sicherzustellen, daß der Haftfaktor den Endwert ganz erreicht hat. Aufgrund der räumlich inhomogenen Verteilung, die die Kapillare erzeugt, ist sehr lange ein Restanteil der Probe nur gering bedeckt und weist daher einen eventuell anderen Haftfaktor auf. Im Laufe des Dosiervorgangs wandert die äußere Grenze des Multilagenhaftfaktorbereichs immer weiter nach außen und trägt entsprechend weniger zur Verfälschung des Meßwertes bei. Der Meßwert nähert sich dadurch dem exakten Wert. Diese Abnahme des Meßfehlers wird allerdings durch 2 Effekte stark verlangsamt: Zum einen nimmt die Exposition der äußeren Probenbereiche, aufgrund des sinkenden Raumwinkels überlagert mit dem geringeren Fluß, durch die Cosinusverteilung ab, zum anderen sind gerade bei den außen noch kleinen Bedeckungen, aufgrund des dann geringen Haftfaktors, hohe Dosen notwendig. Bei Neon ist dieser Effekt, aufgrund der Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors, besonders stark ausgeprägt.

Der sehr steile Peak im Neonspektrum, während des Temperaturanstiegs bei ca. 77 s, ist Desorption der bereits adsorbierten Neonschicht.  $p_0$  entspricht dem Druck bei 82 s,  $p_1$  kann bei 140 s aus der Kurve entnommen werden. Das Maximum bei 91 s ist durch Desorption vom Halter hervorgerufen.

In der Xenonkurve wurde erst bei 18 s das Dosierventil geöffnet, der Desorptionspeak fehlt also.  $p_0$  kann bei 24 s abgelesen werden,  $p_1$  bei 50 s.

Die sich daraus ergebenden Haftfaktoren sind untere Grenzwerte, da der Anteil der Atome, die – abhängig von der Winkelverteilung an der Austrittsöffnung – die Probe nicht treffen, als nicht haftend gerechnet werden.

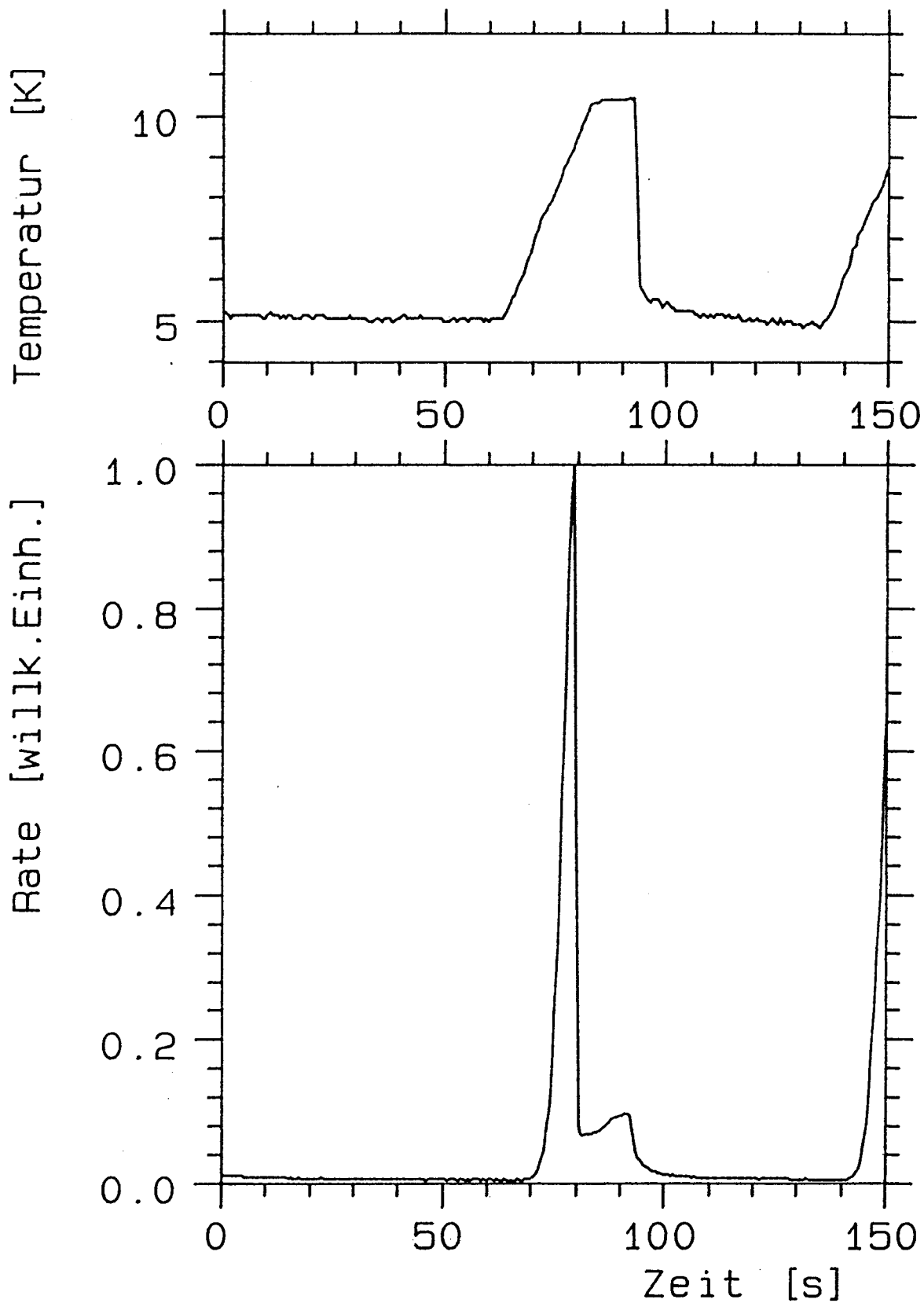


Abbildung III.D.13: Direkte Messung des Multilagenhaftfaktors von Neon mit der Gasdusche 1: Oben ist das Temperaturprofil gezeigt, unten der gleichzeitig gemessene Neon-Partialdruck in der Kammer.

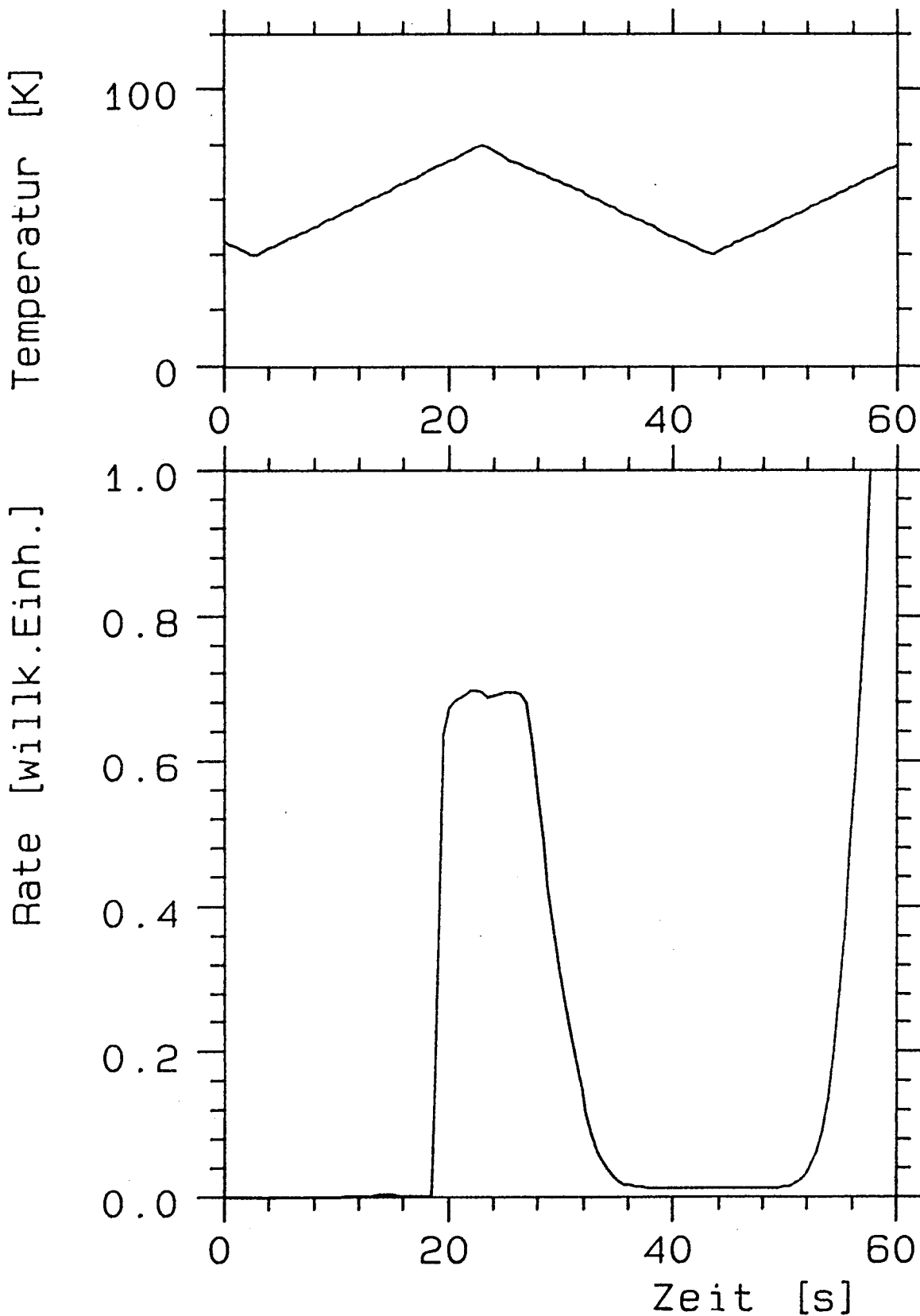


Abbildung III.D.14: Direkte Messung des Multilagenhaftfaktors von Xenon mit der Gasdusche 1. Obere Abb.: Das Temperaturprofil, unten: Der gleichzeitig gemessene Xenon-Partialdruck in der Kammer.

Für Neon ergibt sich  $s \geq 0.95$ , für Xenon  $s \geq 0.985$ , die anderen Gase wurden nicht gemessen.

Diese Haftfaktoren sollen jetzt zur Eichung der Dusche 2 herangezogen werden. Da der Eichfaktor  $\alpha$  proportional zum Leitwert der Glaskapillare ist, erwartet man

$$\alpha \sim m^x \quad (\text{III.D.10})$$

mit  $m$  = Masse der Moleküle bzw. Atome und  $x = -0.5$ . Ein Vergleich der Haftfaktoren von Xenon und Neon, jeweils mit beiden Duschen gemessen, ergab jedoch eine stärkere Massenabhängigkeit. Ein möglicher Grund liegt in der Strömung in der Glaskapillare. An der Eintrittsöffnung ist der Druck 0.01 hPa. Die mittlere freie Weglänge beträgt bei diesem Druck und 300 K für Xenon 2.7 mm und für Neon 9.3 mm. Der Einstromvorgang in die Kapillare ist daher nicht rein molekular und Abweichungen in der Massenabhängigkeit erscheinen denkbar. Aus dem Vergleich von Neon und Xenon ergibt sich der Exponent zu  $x = -0.70$ .

Die Eichfaktoren der übrigen Gase wurden mittels dieses Exponenten gewonnen.

## III.E Präparation

### III.E.1 Ausrichten, Polieren und Stufung des Kristalls

Der verwendete Ruthenium-Kristall wurde aus einem ca. 8 cm langen Rohling geschnitten. Nach grober Orientierung mit der Laue-Kamera wurde mittels Funkenerosion eine ca. 1.5 mm dicke Scheibe abgeschnitten. Diese Scheibe wurde kurz 'anpoliert' und dann erneut mit der Laue-Kamera orientiert, diesmal auf eine Genauigkeit von 0.2 bis 0.5°. Die Einkristall-Scheibe wurde dann mit Korund-Papier plangeschliffen und anschließend mit Diamantschleifpaste poliert. Um das 'Zuschmieren' von Defekten zu vermeiden, wurde die Polierzeit mit abnehmender Körnung verlängert. Die Pasten hatten 50 $\mu$ , 15 $\mu$ , 7 $\mu$ , 3 $\mu$ , 1 $\mu$  und 0.25 $\mu$  Körnung. Typische Polierzeiten waren 15 – 150 min. Der so erhaltene Kristall hat durch das Verkippen der Probe und die Elastizität der Polierscheibe während des Poliervorgangs am Rand eine Verrundung mit ca. 1 mm Durchmesser, die allerdings zur Mitte zu, in dem Bereich, wo normalerweise gemessen wird, abnimmt. Die Abmessungen des Kristalls betragen ca. 10 mm  $\emptyset$  und 1.5 mm Dicke.

Aus der Verrundung ergibt sich eine Stufendichte von ca. 1:200, aus der maximalen Verkippung von 0.5° eine Dichte von 1:110.

Die Xe-Atome, die auf der glatten Probe adsorbieren, unterscheiden sich von denen, die an Stufen adsorbieren, in der Bindungsenergie [1]. Durch Flächenvergleich der beiden Desorptionspeaks ist daher eine Abschätzung der Stufendichte auf der Probe leicht möglich. Wie in späteren Kapiteln noch ausführlicher diskutiert wird, ergibt sich ein Verhältnis von ca. 1:100. Nimmt man an, daß pro Stufenplatz ein Xe-Atom adsorbiert, entspräche dies 0.5° Verkippung. Falls jedoch an einer Stufe von beiden Seiten ein Xe-Atom stärker gebunden würde, ergäbe sich eine Verkippung von ca. 0.25°.



### III.E.2 Sauberkeit von Probe und Dosiergas

Leider steht keine Methode zur Verfügung, um sicher aussagen zu können, wie sauber ein Kristall ist. Die vermutlich gebräuchlichste Methode AES erlaubt unter günstigen Bedingungen den Nachweis von Fremdatomen im Bereich von 0.5 % Monolagen. Leider liegen diese günstigen Bedingungen hier nicht vor: einerseits setzen sie einen CMA als Detektor voraus – in der Kammer ist jedoch nur ein 'retarding field'-Analysator eingebaut – andererseits überlappen die Augerpeaks von Ruthenium und Kohlenstoff sehr stark. Es besteht mit dem eingebauten AES daher keine Möglichkeit, Verunreinigungen unter ca. 5 % ML zu detektieren. Kohlenstoff ist jedoch das am schwierigsten zu entfernende Element. Eine andere Möglichkeit, die Sauberkeit zu testen, besteht im Vergleich mit Spektren, die als sauber bekannt sind. Die Messung der Austrittsarbeit von  $H_2$  während der Desorption nach Feulner [2] ist ein solcher Test, der Kohlenstoffverunreinigungen detektiert. Nach P.Jakob, der die Methode durch Messen von vorbelegtem Ruthenium geeicht hat [3], ist der Nachweis von 0.1 % ML Kohlenstoff mittels einer Austrittsarbetsänderung von 1 mV möglich.

Um den Anteil an Kohlenstoff unter diese Grenze zu drücken, war es notwendig, ca. 400 'Sauerstoffbehandlungen' durchzuführen. Es handelt sich dabei um jeweils einen Heizzyklus mit ca. 10 K/s in einer Sauerstoffatmosphäre von ca.  $10^{-6}$  hPa auf 1450 K. Nachdem die zunächst im Inneren gesättigte Probe an Kohlenstoff verarmt war, reichten nach jedem Belüften 50 – 100 Zyklen. Während der Messungen ergab sich eine einfachere Methode, um den Kohlenstoffanteil sowie Reste von Sauerstoff zu detektieren: Der Phasenübergang, den Xenon auf der sauberen Fläche zeigt, wird von ca. 0.1 % Kohlenstoff beeinflusst. Außerdem lagert sich adsorbiertes Xenon an die Verunreinigungen an, wo es stärker gebunden wird und damit in HRTPD unterscheidbar ist. Durch Mengenvergleich können noch 0.02 % Sauerstoff nachgewiesen werden, vorausgesetzt die Zahl der Defektstellen ist nicht größer als 1 %, da sonst die beiden benachbarten Peaks nicht mehr getrennt werden können. Nach jedem Einbau wurde auch LEED verwendet, um die Qualität der Oberfläche zu beurteilen. Die Messungen wurden auf insgesamt 3 Kristallen durchgeführt, die beiden ersten wiesen jedoch höhere Defektdichten als 1:100 auf. Daten von diesen Kristallen wurden nur zu Vergleichszwecken verwendet.

Vor jeder Messung wurde die Probe auf 650 K geheizt, um alle Verunreinigungen zu entfernen. Diese Temperatur liegt ausreichend hoch, um auch Reste von  $H_2$  zu desorbieren, sodaß lediglich  $O_2$  aus dem Restgas hätte gebunden sein können. Es gelang jedoch nie, die Sauerstoffmenge, die auf der Probe gebunden war, wesentlich unter 0.1 % zu drücken, ohne daß der Kohlenstoffanteil zu wachsen begann. Vermutlich diffundiert trotz der Verarmung noch Kohlenstoff aus dem Inneren des Kristalls, da eine Temperatur von 1570 K über Minuten gehalten werden muß, um den restlichen Sauerstoff zu entfernen.

Neben der Sauberkeit der Probe ist die Reinheit der Dosiergase wichtig. Die nicht isotopengetrennten Gase stammten aus Druckflaschen der Firma Messer-Griessheim, das Neon-Isotop 20 wurde von der Firma Hempel gekauft, das Isotop 22 von Isotech, beides

1-Liter-Glasflaschen. Die Reinheit aller Gase wurde nach dem Umfüllen in die Glasflaschen getestet, Verunreinigungen waren durchweg kleiner als 50 ppm, wobei die beiden Neon-Isotope am schlechtesten abschnitten.  $\text{Ne}^{20}$  enthielt 1.1 %  $\text{Ne}^{22}$ , im Gegensatz zu der Herstellerangabe von 0.2 %, sowie ca. 150 ppm  $\text{N}_2$ .  $\text{Ne}^{22}$  enthielt 0.01 %  $\text{Ne}^{20}$  in Übereinstimmung mit der Herstellerangabe sowie 100 ppm  $\text{N}_2$  und 40 ppm  $\text{Ar}^{40}$ .

# Kapitel IV

## ADSORPTIONSKINETIK

In diesem Kapitel soll der Haftfaktor der Edelgase diskutiert werden. In ihm sind Informationen über das Akkommodationsverhalten der Atome sowie die Wachstumsmoden der Schichten enthalten. Da auch bisher wenig beachtete Effekte eine Rolle spielen können, soll zunächst ein kurzer Überblick über mögliche Fehlinterpretationen meßtechnischer Art gegeben werden.

Wie im Kapitel II.D.1 beschrieben, wird der Haftfaktor in dieser Arbeit gemessen, indem – nach Gasexposition der Probe – während des linearen Aufheizens die Menge der desorbierenden Teilchen durch Integration des Druckverlaufs bestimmt wird. Der Haftfaktor wird dabei als Quotient aus Bedeckung und Dosis ermittelt. Dieses Verfahren setzt voraus, daß alle im Laufe des Dosiervorgangs adsorbierten Atome auch während des Desorptionsvorgangs nachgewiesen werden. 3 Prozesse sind denkbar, die zu vorzeitiger Desorption und damit zur Fehlbestimmung der Bedeckung führen können:

- \* **TID** (Thermal Induced Desorption) aufgrund zu hoher Probentemperatur:

Durch thermische Strahlung des Fadens der Ionenquelle des QMS ist eine zusätzliche Aufheizung der Probe möglich. Denkbar ist auch ein Temperaturgradient innerhalb der Adsorbatschicht in Richtung der Probennormalen durch mangelnde Wärmeleitfähigkeit. Da aus den Desorptionsmessungen der Verlauf der Desorptionsrate als Funktion der Temperatur bekannt ist, kann aus der Zeitdifferenz zwischen Adsorption und Desorption bei bekannter Probentemperatur der Fehler ermittelt werden. Aufgrund des im wesentlichen exponentiellen Ratenverlaufs, kann bis nahe an die Desorptionstemperatur heran gemessen werden. Durch Variation der Zeit zwischen Adsorption und Desorption kann die Abschätzung überprüft werden. Es ergibt sich, daß im hier verwendeten Temperaturbereich bis auf 1-2 K an die Desorptionstemperatur heran gemessen werden kann, wenn die Probe ausreichend schnell nach der Adsorption abgekühlt wird.

- \* **EID** (Electron Induced Desorption) durch Streuelektronen aus der Ionenquelle des QMS:

Durch Variation der Einschaltzeit des QMS vor der Messung kann dieser Einfluß überprüft werden; er war nicht nachweisbar.

- \* **AID** (Atom Induced Desorption) bereits adsorbierter Atome durch neuauftreffende Atome:

Dieser Effekt ist mit konventionellen Methoden nicht nachweisbar. In üblichen TPD-Experimenten wird der summarische Haftfaktor bestimmt, in Streuexperimenten der originäre. Diese Unterscheidung ist nicht nur für den Vergleich dieser beiden Meßmethoden von Bedeutung, sondern auch im Vergleich mit den Adsorptionsmodellen und den Desorptionsmodellen, in denen der Haftfaktor ebenfalls vorkommt. Die 'sinnvolle' Definition ist im Hinblick auf die Modellrechnungen sicher so zu treffen, daß der zusätzliche Desorptionskanal durch AID als eigenständiger Desorptionsvorgang betrachtet wird. Der TPD-Haftfaktor muß daher korrigiert werden.

Um den Einfluß von AID abschätzen zu können, wurde ein Experiment durchgeführt, in dem die Atome nach ihrem Adsorptionszeitpunkt markiert waren, wodurch die Wirkung der späteren auftreffenden Atome kontrollierbar war. Dies ist durch Verwendung verschiedener Isotope möglich. Da durch AID die Interpretation aller Haftfactormessungen beeinflusst wird, soll dieser Effekt zuerst behandelt werden.

## IV.A Temperaturabhängigkeit des Haftfaktors: Energieakkommodation der Edelgase

### IV.A.1 Literaturübersicht

Eine Vielzahl von Experimenten wurde durchgeführt, um den Energieübertrag bei Streuung und Haften zu verstehen. In den 'einfachsten' wird der Akkommodationskoeffizient gemessen, indem der Energiefluß von einem erhitzten Faden, der sich in einem sonst im thermischen Gleichgewicht befindlichen Gasvolumen befindet, gemessen wird. Der überwiegende Teil der Messungen wurde an Edelgasen durchgeführt. In der folgenden Tabelle 1 soll ein Eindruck der Akkommodationskoeffizienten auf W und Pt gegeben werden. Thomas hat 1967 einen Überblick veröffentlicht, in dem auch die Messungen an Nichtedelgasen dargestellt sind [1].

Mit Ausnahme der Referenz [11], die auf Molekularstrahlungsmessungen beruht, und daher parallele und senkrechte Anteile zu trennen in der Lage ist, sind die Daten mit der Hitzdraht-Methode gewonnen. Die Gastemperaturen sind in Klammer angegeben. In grober Näherung kann man sagen, daß, zumindest bei den schwereren Edelgasen, zwischen Wolfram und Platin kein wesentlicher Unterschied besteht. Weiter ist erkennbar, daß sich die Akkommodation mit zunehmendem Molekulargewicht des Gases vergrößert

**Tabelle IV.A.1:** Akkommodationskoeffizienten von Edelgasen auf unterschiedlichen Substraten

	W(poly) <sup>[2,3]</sup>		W(poly) <sup>[4]</sup>	W(poly) <sup>[5]</sup>	
He	0.012(77K)	0.017(300K)		0.010(75K)	0.015(300K)
Ne	0.062(77K)	0.042(300K)			
Ar	0.59 (77K)	0.27 (300K)	0.17(300K)		
Kr	0.91 (77K)	0.41 (300K)			
Xe	0.98 (77K)	0.67 (300K)			
	W(poly) <sup>[6]</sup>		Pt(poly) <sup>[7]</sup>		Pt(poly) <sup>[8]</sup>
He	0.025(77K)	0.055(300K)	0.38(77K)	0.34(300K)	0.24(300K)
Ne	0.080(77K)	0.070(300K)	0.80(77K)	0.70(300K)	0.57(300K)
Ar					0.90(300K)
	Pt(poly) <sup>[9]</sup>		Pt(poly) <sup>[10]</sup>	Pt(111) <sup>[11]</sup>	
Ne			0.3 (400K)		
Ar	0.4(300K)	0.2 (1000K)		0.1(xy)	0.45(z)
Kr	0.5(300K)	0.4 (1000K)	0.75(400K)		
Xe	0.6(300K)	0.45(1000K)			

und mit wachsender Gastemperatur abnimmt. Aus den Messungen von Kouptsidis und Menzel (Referenz 1,2) geht weiterhin hervor, daß die Temperaturdifferenz zwischen Gas und Oberfläche einen schwächeren Einfluß hat als der Absolutwert der Gastemperatur.

Aufgrund der Überlegungen im Kapitel II.A kann man diese Daten als die Obergrenze des Haftfaktors ansehen. Haftfaktoruntersuchungen mit vergleichbar großem Parameter- raum liegen nicht vor. Die meisten Daten beziehen sich auf Xenon, da dieses Gas als einziges mit konventionellen LN<sub>2</sub>- Kühlungen adsorbiert werden kann.

Die tabellierten Haftfaktoren sind Grenzwerte für verschwindende Bedeckung. Die Gastemperatur betrug durchgehend 300 K, und die Oberflächentemperatur ca. 80 K, mit Ausnahme der Referenzen [12] und [13], bei denen während der Adsorption die Substarttemperatur 4 K bzw. 20 K betrug.

Die Daten von Breitschafter [13] wurden hier in korrigierter Form wiedergegeben; da zuverlässige Absolutwerte, mangels Strukturbestimmung durch LEED, bei der Messung nicht bekannt waren, wird der Haftfaktor auf der unbedeckten Oberfläche anhand des Multilagenhaftfaktors, der naturgemäß substratunabhängig ist, geeicht.

In dem Literaturdatensatz treten Widersprüche auf: Die Bedingung  $\alpha \geq s$  ist bei Xe auf Pt nicht erfüllt. Bei den meisten Messungen stand der Haftfaktor allerdings nicht im Vordergrund der Untersuchung. Die Substratunabhängigkeit des Xenon-Haftfaktors

**Tabelle IV.A.2: Haftfaktoren von Edelgasen auf unterschiedlichen Substraten**

He/C	0.026	[12]
Ar/Ni(111)	0.35	[13]
Kr/Ni(111)	0.45	[13]
Xe/Ni(111)	0.72	[13]
Xe/Ni(100)	1.0	[14]
Xe/W(100)	1.0	[15]
Xe/W(111)	0.5	[16]
Xe/Pt(111)	1.0	[17]
Xe/Pd(100)	1.0	[18]
Xe/Pd(110)	1.0	[19]
Xe/Pd	1.0	[20]
Xe/Cu(100)	1.0	[21]
Xe/Ru(001)	1.0	[22]

sollte daher nicht überbewertet werden.

Detailliertere Untersuchungen mit Molekularstrahlen wurden ebenfalls durchgeführt. In ihnen wurde vornehmlich die Winkelverteilung mit Substrateigenschaften in Verbindung gebracht [23,24,25,26,27]; der Absolutwert des Haftfaktors wurde nicht bestimmt.

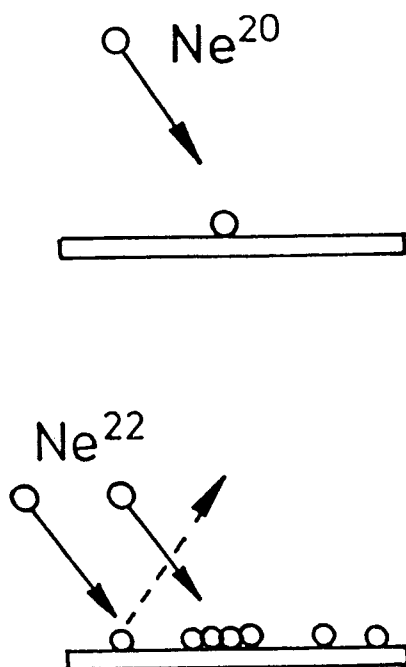
## IV.A.2 Meßergebnisse

### IV.A.2.a Desorption durch Atomstoß

Um adsorbierte Atome, die von der Oberfläche heruntergeschlagen werden, von den stoßenden unterscheiden zu können, ist ihre Markierung notwendig. Sie erfolgt im folgenden Experiment durch die Verwendung der Isotope Neon<sup>20</sup> und Neon<sup>22</sup>: Im ersten Schritt wird eine bekannte Menge Neon<sup>20</sup> (ca. 0.05 ML) auf der Probe adsorbiert (Abb.1). Die Schicht muß zwei Bedingungen genügen: einerseits soll die adsorbierte Menge ausreichend groß sein, um gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, andererseits darf sie nicht zu voll sein, um Effekte durch Inselbildung u.ä. möglichst klein zu halten.

Im zweiten Schritt wird diese Schicht einem Gasstrahl des Isotops 22 ausgesetzt, dessen Menge über die Dauer variiert wird. Bei der nachfolgenden Desorption werden beide Isotope getrennt aufgezeichnet. Das Ratenintegral des Isotops 20 ist ein Maß für die (noch) vorhandene Menge der ursprünglich adsorbierten Atome, die Dosis des Isotops 22 ist ein Maß für die Zahl der zusätzlichen Stöße, die auf das Neon<sup>20</sup> ausgeübt wurden.

In Abb.2, 3 sind zwei derartige Spektren dargestellt. Abb.2 ist nach ausschließlicher Neon<sup>20</sup>-Exposition entstanden, auf die Schicht in Abb.3 wurde zusätzlich etwa 1 ML Neon<sup>22</sup> adsorbiert (dies entspricht etwa  $10 \cdot 10^{15}$  Stößen). Da im zweiten Fall eine



**Abbildung IV.A.1:** Messung der durch Atomstoß desorbierten Menge: Auf die Probe wird eine definierte Menge  $\text{Ne}^{20}$  aufgebracht und diese einer variablen  $\text{Ne}^{22}$ -Dosis ausgesetzt. Die Restmenge  $\text{Ne}^{20}$  wird mit TPD gemessen.

weitgehende Durchmischung der beiden Isotope stattgefunden hat (vergleiche Austauschexperimente), ist der Verlauf der beiden Desorptionssignale unterschiedlich. Das zweite Spektrum muß aufgefaßt werden als skaliertes Spektrum einer 1 ML-Schicht. Der Skalierungsfaktor ergibt sich aus dem prozentualen Anteil des Isotops 20 an der Gesamtmenge. Das Bedeckungsintegral ist jedoch in beiden Fällen annähernd gleich. Für viele solche Spektrenpaare ist in Abb.4 die Abhängigkeit der Restbedeckung von der Stoßzahl für eine Gastemperatur von 550 K dargestellt. Bei einer Platzdichte der Neonatome von  $0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  auf der Oberfläche ist ab etwa 1 Stoß pro Platz Sättigung der stoßinduzierten Desorptionsrate zu beobachten. Diese Größenordnung ist zu erwarten, da, je nach Anordnung der Atome auf der Oberfläche (Inseln..), ab einer gewissen Zahl von direkten Nachbarn keine AID mehr zu beobachten sein sollte, da die Atome durch eine höhere Bindungsenergie und die Verteilung der kinetischen Energie auf viele Stoßpartner schwieriger zu desorbieren sind. Legt man – in gröbster Näherung – eine Gerade durch die ersten Punkte des Diagramms, so kann man die stoßinduzierte Desorptionswahrscheinlichkeit daraus ermitteln. Sie beträgt bei Neon ca. 30 % (zwischen 10 % und 50 %) für 550 K Gastemperatur.

Das gleiche Experiment wurde mit 300 K Gastemperatur durchgeführt. Innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments ließ sich keine Abhängigkeit der  $\text{Neon}^{20}$ -Menge von der Stoßzahl mit  $\text{Neon}^{22}$  feststellen. Die Zwischenwerte, für die keine Meßwerte vorliegen, wurden durch folgende Annahmen ermittelt:

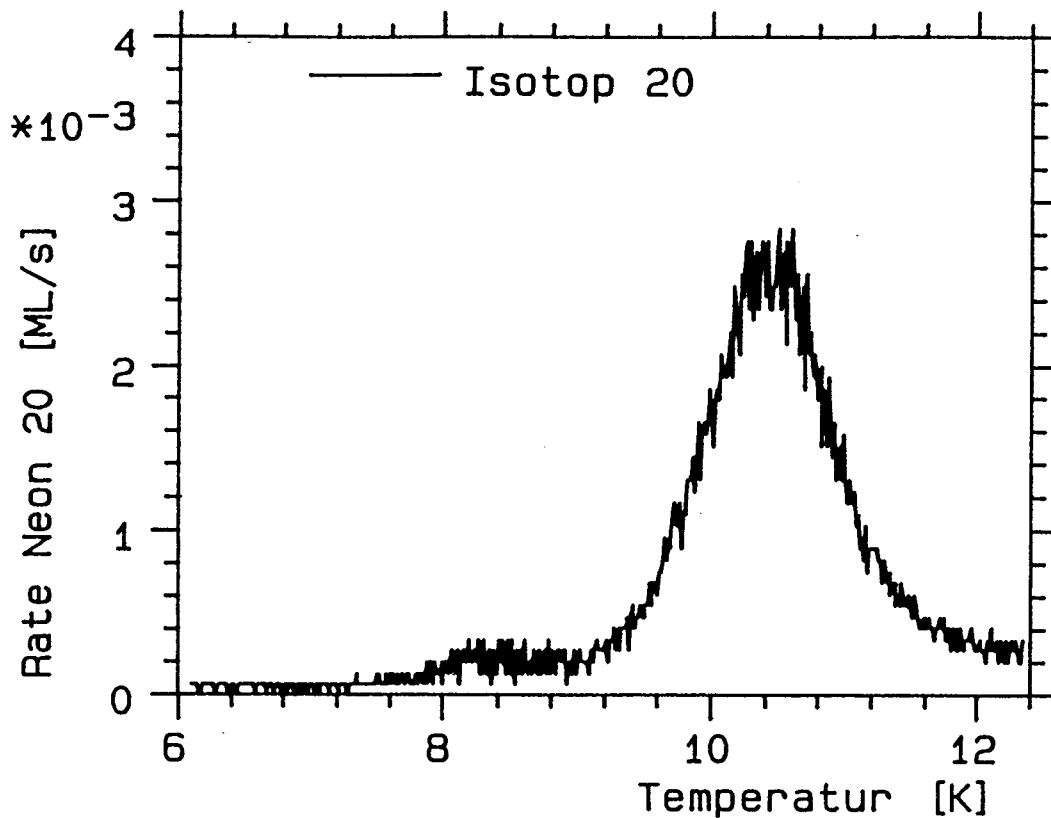


Abbildung IV.A.2: Messung der AID- Menge: Desorptionssignal von etwa 0.05 ML  $\text{Ne}^{20}$  ohne anschließende Begasung mit  $\text{Ne}^{22}$ .

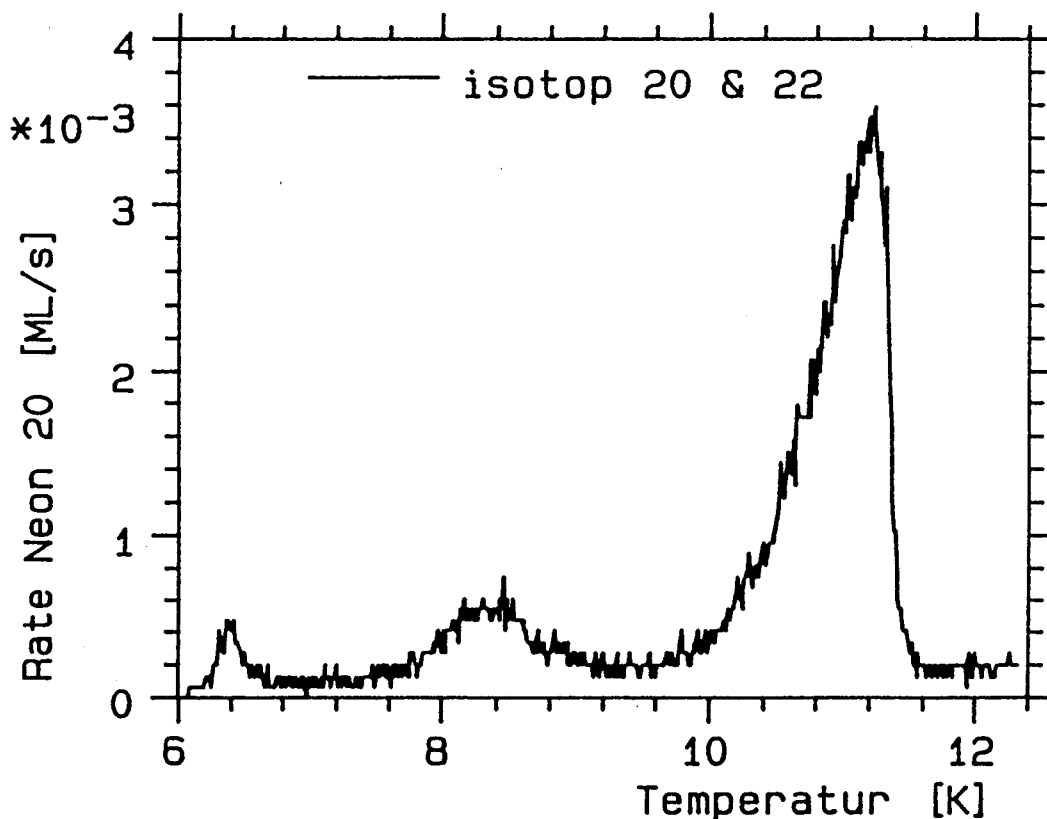


Abbildung IV.A.3: Messung der AID- Menge: Desorptionssignal des  $\text{Ne}^{20}$  nach anschließendem Dosieren von ca. 1 ML  $\text{Ne}^{22}$ .



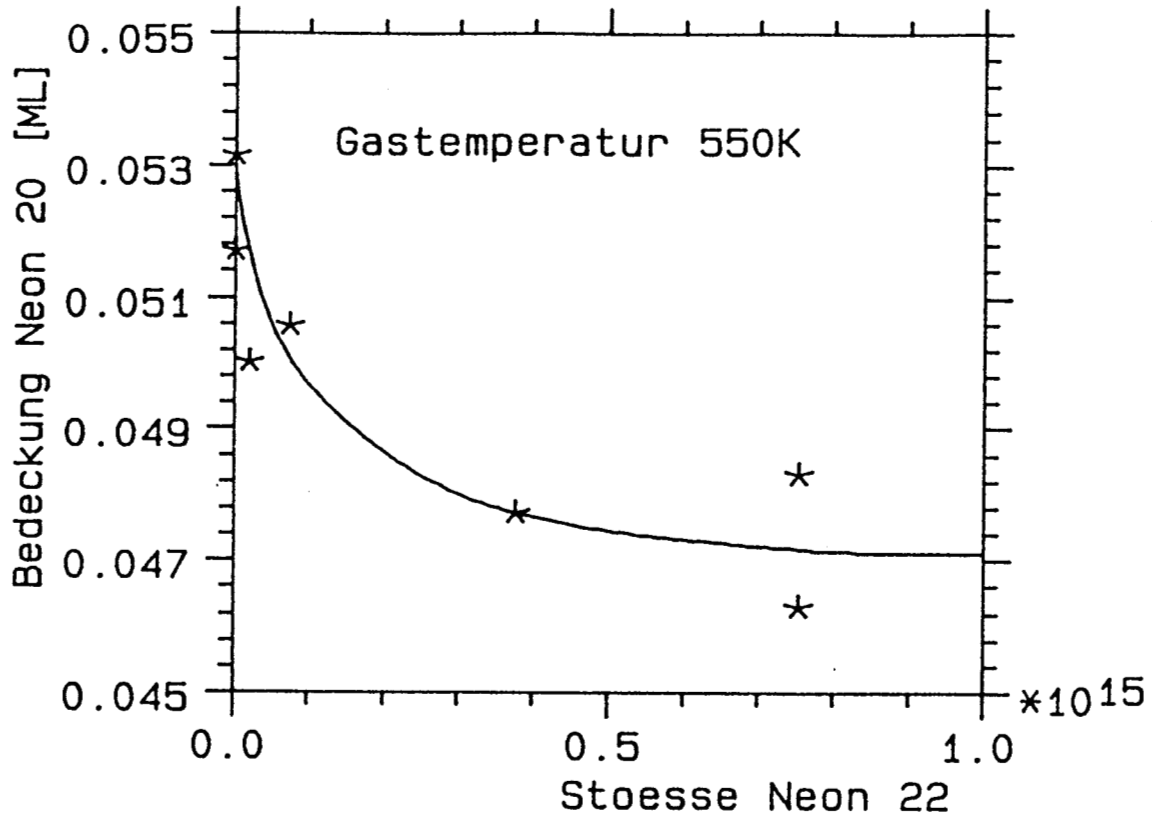


Abbildung IV.A.4: Restmenge von ca. 0.05 ML  $\text{Ne}^{20}$ , nachdem die Schicht einer gewissen  $\text{Ne}^{22}$ -Dosis ausgesetzt war, aufgetragen gegen die Zahl der  $\text{Ne}^{22}$ -Stöße mit der Oberfläche. Die Gastemperatur betrug 550 K.

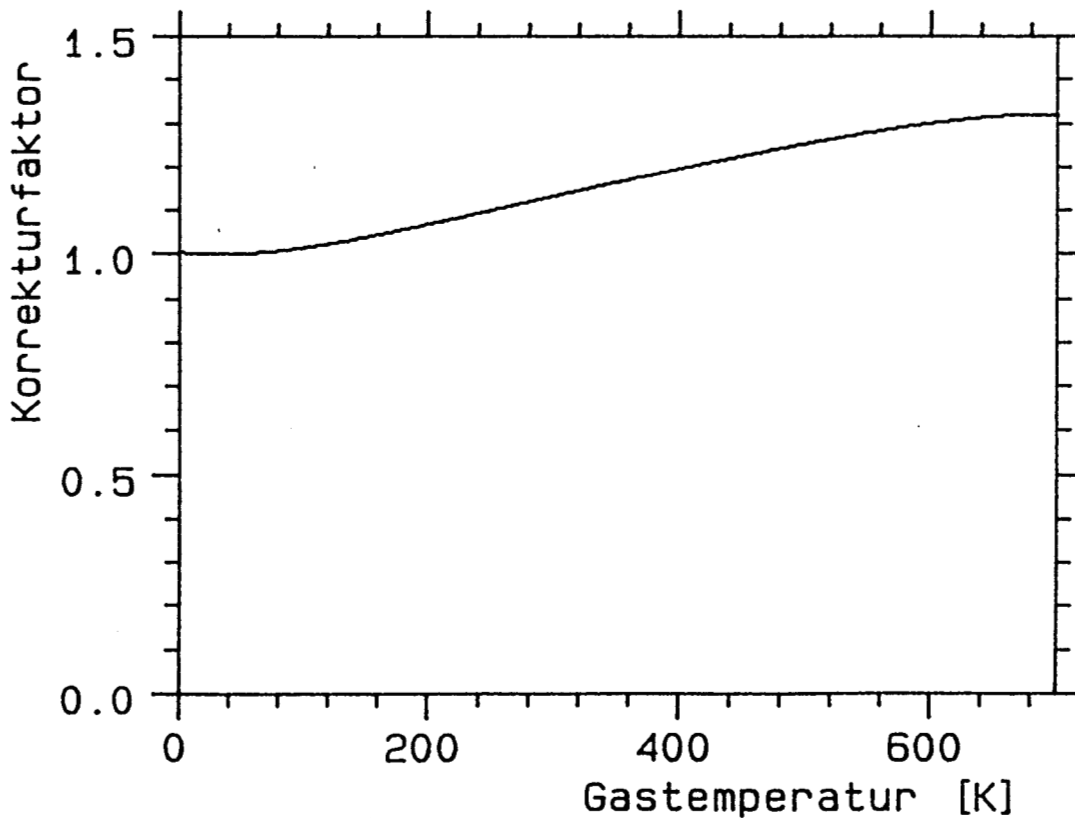


Abbildung IV.A.5: Korrekturfaktor durch AID für die adsorbierte Menge, wie er zur Berechnung des Haftfaktors verwendet wurde.

- \* Die (monochromatische) kinetische Energie des auftreffenden Atoms muß mindestens der Bindungsenergie des adsorbierten Atoms entsprechen (190 K, vergleiche Desorptionskinetik).
- \* Die Wahrscheinlichkeit zur Desorption ist proportional zur (monochromatischen) kinetischen Überschuß-Energie.

Nach quasithermischer Mittelung (vgl. Kapitel III.D.2) und Anpassung der Kurve bei 550 K ergibt sich der Korrekturfaktor der Abb.5. Der genaue Verlauf der monochromatischen Desorptionswahrscheinlichkeit (z.B. Stufenfunktion) hat nur geringen Einfluß auf den thermischen Mittelwert. Die Neon-Daten wurden mit diesem Korrekturfaktor multipliziert. Da die Korrektur jedoch nur bei hohen Gastemperaturen nennenswert ist, liegt sie im Bereich der Reproduzierbarkeit.

Bei den Edelgasen Argon, Krypton, Xenon sind solche Messungen erheblich aufwendiger, da Isotope mit 10 % Massenunterschied nicht erhältlich sind. Die stabilen Isotope sind auch nicht in ausreichender Isotopenreinheit verfügbar. Auf entsprechende Messungen wurde daher verzichtet. Die folgenden Plausibilitätsüberlegungen sollen den Einfluß von AID bei diesen Gasen zeigen:

Ein sehr einfaches mechanisches Modell für den Energieübertrag  $\Delta$  beim Stoß liefert nach Harris [28]:

$$\Delta = \frac{4\mu}{(1 + \mu)^2}(E + V) \quad (\text{IV.A.1})$$

mit dem Massenverhältnis  $\mu$ , der Bindungsenergie  $V$  und der kinetischen Energie  $E$ . Beim Stoß mit einem adsorbierten Atom kann im günstigsten – aber unwahrscheinlichsten – Fall die volle kinetische Energie an den Stoßpartner übertragen werden. Aber selbst dann muß das Substrat mitwirken, um die notwendige Impulsumkehr zu bewirken. Folgende einfache Annahmen werden getroffen: Beim Stoß des ankommenden Atoms mit dem adsorbierten Atom wird der Einfluß der Oberfläche durch ein Cluster aus 3 Rutheniumatomen und dem adsorbierten Atom berücksichtigt. Der Stoß soll zentral erfolgen, die Bindung in dem Cluster soll während des Stoßes keine Energie aufnehmen können, Recoil-Effekte sollen vernachlässigt werden.

Falls  $\Delta > E$  haftet das ankommende Atom, man erhält also eine Vergleichsgröße für den Haftfaktor auf der bedeckten Oberfläche. Die obere Grenze, bis zu der Atome adsorbiert werden, wird mit  $E_{STICK}$  bezeichnet. Ab  $\Delta > V$  kann auf das haftende Atom ausreichend Energie übertragen werden, so daß dieses desorbiert, d.h.  $E > E_{AID}$ .

In diesem sehr einfachen Modell ergibt sich eine leichte Tendenz zu sinkendem Einfluß von AID mit wachsender Masse der Edelgase. Die Grenztemperatur  $E_{AID}$  betrachtet nur den Energieübertrag im günstigsten Fall, und es scheint, daß nur die Atome der Maxwellverteilung an dem Prozeß teilnehmen, die deutlich oberhalb des Temperaturmittelwertes von 550 K liegen. Der Haftfaktor auf der bedeckten Oberfläche, der, wie noch gezeigt

Tabelle IV.A.3: Desorption durch Atomstoß

	$V$ K	$m_{gas}$ amu	$\mu$	$E_{AID}$ K	$E_{STICK}$ K
Ne	190	20	0.062	675	54
Ar	750	40	0.117	1250	450
Kr	1150	83	0.215	822	1610
Xe	1800	131	0.302	725	4470

werden wird, außer bei Neon nahe bei 1 liegt, wird in seiner Größenordnung ebenfalls plausibel, wenn man noch berücksichtigt, daß dann weitere Atome der Schicht zum Cluster gehören. Beide Abschätzungen sind jedoch nur ein sehr grober Anhaltspunkt, der nur die Tendenzen zeigen soll.

Nimmt man an, daß das adsorbierte Atom an weniger Nachbarn gebunden ist als 3, so führt dies zur Vergrößerung von  $E_{AID}$  und Verkleinerung von  $E_{STICK}$ , die Tendenzen bleiben jedoch erhalten.

In den folgenden Neon-Spektren ist die Desorption durch Atomstoß bereits als Korrektur berücksichtigt.

#### IV.A.2.b Gas-Temperaturabhängigkeit des Haftfaktors

Das im vorigen Kapitel diskutierte, sehr einfache Modell läßt eine starke Abhängigkeit des Haftfaktors von der Gastemperatur erwarten. In Abb.6 ist der Verlauf des Anfangshaftfaktors über der Gastemperatur für Neon aufgetragen. Die Probestemperatur betrug in allen Fällen 6.5 K. Die Spektren wurden bei konstanter Dosis aufgenommen, um Nichtlinearitäten im Dosierverhalten ausschließen zu können. Als Kompromiß zwischen ausreichender Reproduzierbarkeit und möglichst geringer Bedeckung – um den 'echten' Anfangshaftfaktor zu messen – wurde eine Dosis von ca. 4.5 Ex gewählt. Diese Dosis ist, aufgrund des sich ändernden Haftfaktors, äquivalent zu einer Bedeckung zwischen 0.002 ML und 0.01 ML.

Bei einigen ausgewählten Temperaturen wurde das Verfahren überprüft, indem die Bedeckungsabhängigkeit gemessen wurde. Durch Extrapolation der geringeren Bedeckungswerte nach Null, läßt sich der 'echte' Anfangshaftfaktor bestimmen. Diese zweite Methode erfordert erheblich größeren Aufwand: Es sind mindestens 2, sinnvollerweise jedoch 5 Meßwerte erforderlich, deren Differenz gebildet werden muß. Das bedeutet, daß bei diesem Verfahren der einzelne Meßwert präziser sein muß, um nicht eine falsche Steigung der Geraden zu erhalten. Dies ist jedoch, wie die folgende Diskussion der Fehlerquellen noch zeigen wird, die bei weitem kritischere Randbedingung, verglichen mit der Haftfaktoränderung durch die endliche Bedeckung.

Die Meßwerte wurden auf folgende Weise aus den Desorptionsspektren gewonnen:

$$s(T_g) = \frac{\int [r(T_g, T_s, t) - r_0(T_s, t)] dt}{\int r_{ML}(T_g, T_s, t) dt} * \frac{n}{D} \quad (\text{IV.A.2})$$

$s(T_g)$	=	Haftfaktor bei der Gastemperatur $T_g$
D	=	Dosis [Ex] = Stöße [ $10^{14} \text{cm}^{-2}$ ]
n	=	Adsorbatplätze [ $\text{cm}^{-2}$ ] = $d^{-2}$ (Adsorbatgitterabstand)
$r(T_g, T_s, t)$	=	Desorptionsrate bei der Gastemperatur $T_g$
$r_0(T_s, t)$	=	Referenz-Desorptionsrate bei weggedrehter Probe
$r_{ML}(T_g, T_s, t)$	=	Desorptionsrate einer vollen Monolage

Der erste Term besteht aus Druckintegralen und enthält nur relative Größen. Die Bezugsgröße ist 1 ML. Der zweite Term enthält die Substrateigenschaften in Form der Platzzahl pro  $\text{cm}^2$ .

- \* Das Referenz-Desorptionssignal  $r_0$  ist wichtig, um Streueinflüsse der Dusche zu eliminieren. Da die Probe ca. 2.5 cm von der Gasdusche entfernt ist, treffen nur ca. 10 % der Gasatome die aus der Dusche austreten die Probe. Die übrigen werden an der Kammerwand gestreut und akkommodieren dabei auf 300 K. Zum überwiegenden Teil werden sie anschließend gepumpt. Etwa 1 % der ursprünglichen Menge gelangen jedoch auf die Probe, wo sie bei 300 K Gastemperatur mit ca. 5 – 10 % zur Dosis beitragen. Der Beitrag zur Bedeckung ist gastemperaturabhängig. Falls der Haftfaktor (für  $T_s = 600$  K) sehr gering ist, ist der Anteil der akkommodierten Atome von der Kammerwand erheblich größer (bis max 30 %), da diese immer mit 300 K auftreffen. Ihr Anteil wurde daher in einem Vorversuch, bei dem die Probe während des Dosierens aus dem direkten Strahl gedreht wurde, ermittelt, und von allen Spektren abgezogen.
- \* Aufgrund des sehr kleinen Haftfaktors spielen Verunreinigungen der Probe – wegen ihres günstigeren Impulsübertrags beim Stoß – eine wesentliche Rolle. Zum großen Teil sind sie jedoch durch Veränderungen der TPD-Spektren detektierbar und können daher ausgeschlossen werden. Folgende Gase wurden auf ihren Einfluß hin untersucht:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ . Mit Ausnahme von  $\text{H}_2$  verursachten alle Gase einen Anstieg des Anfangshaftfaktors in der Größenordnung, die sich aus der Besetzung eines Adsorptionsplatzes und der Annahme von  $s_1 = 1$  für den Stoß mit diesem Adsorbat ergibt. Der Einfluß von  $\text{H}_2$  ist erheblich geringer. Der Kohlenstoff war im Haftfaktor mangels ausreichend präziser Bedeckungsbestimmung nicht nachweisbar. Inwieweit andere, sicher in sehr geringen Mengen vorhandene Gase, z.B. Kohlenwasserstoffe, Einfluß haben, ist unklar.
- \* Bei höheren Temperaturen ( $> 550$  K) sind Verschmutzungen aus der Gasdusche wichtig. Die Dusche ist nur schwer zu reinigen, ohne das Risiko einer Zerstörung

der Glaskapillaren durch Schmelzen einzugehen. Der Haftfaktor im höheren Temperaturbereich wird dadurch – besonders wenn er auf dem sauberen Substrat klein ist – zu höheren Werten verfälscht.

- \* Neben der Unsicherheit der Ratenmessung ist der Fehler in der Temperatur der Gasdusche von großer Bedeutung. Da sie mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement gemessen wird, ist der Fehler bei tiefen Temperaturen (30 K) mit etwa  $\pm 8$  K am höchsten. Bereits ab 100 K spielt der Fehler keine Rolle mehr, unter der Voraussetzung, daß die Dusche thermisch eingeschwungen ist, also keine abrupten Temperaturwechsel stattfinden.

Die Meßwerte wurden in mehreren Serien, sowohl mit  $\text{LN}_2$  als auch mit LHe als Kühlmittel für die Gasdusche aufgenommen.

#### *Der Neon - Anfangshaftfaktor:*

In der Darstellung der Abb.6 ist grob eine Hyperbel zu erkennen. Trägt man die Meßwerte gegen die reziproke Temperatur auf, so ergibt sich in der Tat annähernd eine Gerade (Abb.7). Der 'best-fit' im Bereich hoher Temperaturen hat, nach Abzug des AID-Anteils, als Achsenabschnitt 755 K und als Steigung  $2.3 \text{ K}^{-1}$ . Leider liegt der Nulldurchgang dieser Geraden außerhalb des Temperaturbereichs, der mit der Gasdusche zugänglich ist, so daß Aussagen, inwieweit der Haftfaktor dort verschwindet, nicht möglich sind. Der Meßwert bei 612 K wurde mit 3-fach höherer Dosis aufgenommen, jedoch ergibt auch er keinen weiteren Aufschluß. Hier noch einmal die Korrekturanteile bei ca. 600 K: die AID-Korrektur beträgt +30 % und die Referenzdesorptionsrate führt zu – 30 % Korrektur; der Verschmutzungseinfluß ist nicht bekannt, muß jedoch mit negativem Vorzeichen berücksichtigt werden.

Die als Quadrate eingezeichneten Meßwerte sind aus Extrapolationen der Bedeckungsabhängigkeit entstanden. Sie liegen innerhalb der Fehlergrenzen insbesondere der Temperaturmessung.

#### *Der Neon - Multilagenhaftfaktor:*

In Abb.8 ist die Gastemperaturabhängigkeit des Multilagenhaftfaktors bei ca. 1.5 ML auf einer getemperten und einer ungetemperten Schicht wiedergegeben. Außerdem ist die Steigung der Fitgeraden der Bedeckungsabhängigkeit eingetragen. Alle Meßwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein und sind unabhängig von der Gastemperatur.

#### *Der Argon, Krypton und Xenon - Anfangshaftfaktor:*

In den Abb.9 und 10 sind die Anfangshaftfaktoren der übrigen Edelgase dargestellt, zum Vergleich ist auch Neon mit eingezeichnet. Der Datensatz von Xenon konnte aufgrund eines Defekts der Gasdusche nicht vervollständigt werden.

Bei Argon und Krypton sind im wesentlichen zwei Bereiche unterscheidbar, ein linearer und ein hyperbolischer. Die Parameter der entsprechenden Fitgeraden sind:

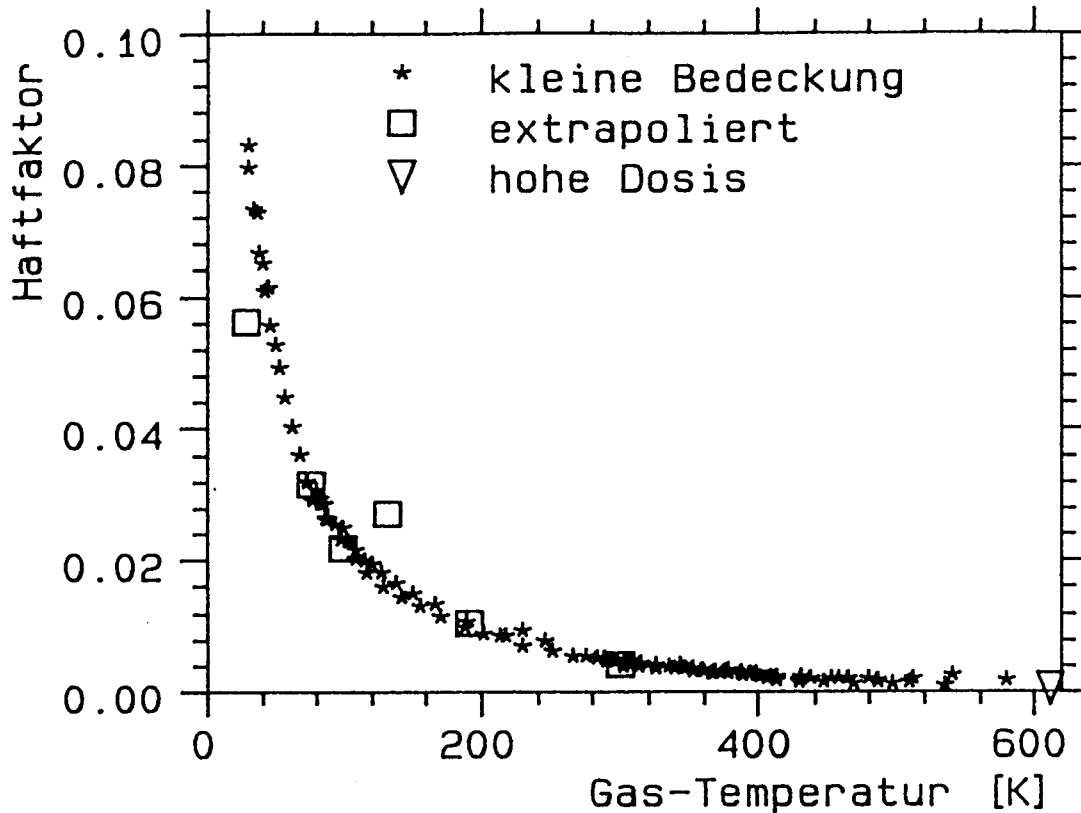


Abbildung IV.A.6: Anfangshaftfaktor von Neon gegen die Gastemperatur. Das Dreieck wurde bei 3-fach höherer Dosis gemessen als die Sterne. Die Quadrate entstanden durch Extrapolation des Verlaufs von  $s(\Theta)$ .

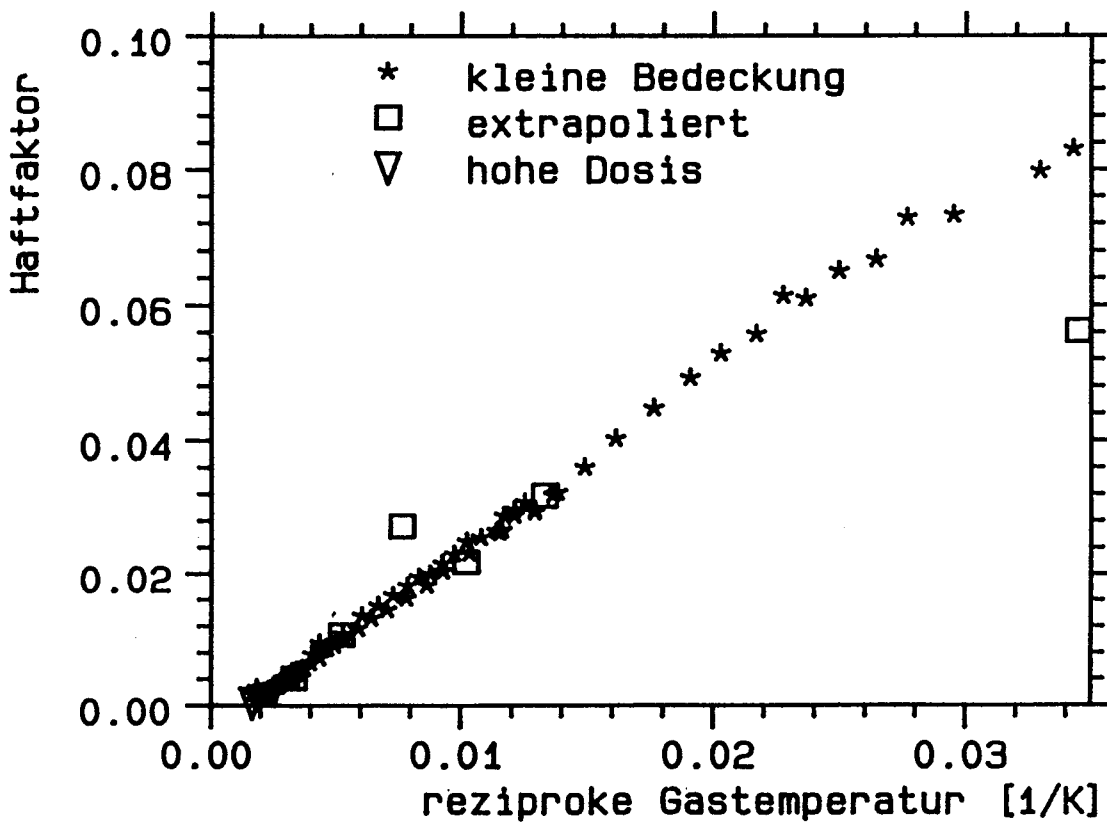


Abbildung IV.A.7: Die Haftfaktor-Daten von Abb. IV.A.6, wobei  $s$  hier gegen die reziproke Gastemperatur gezeichnet ist.

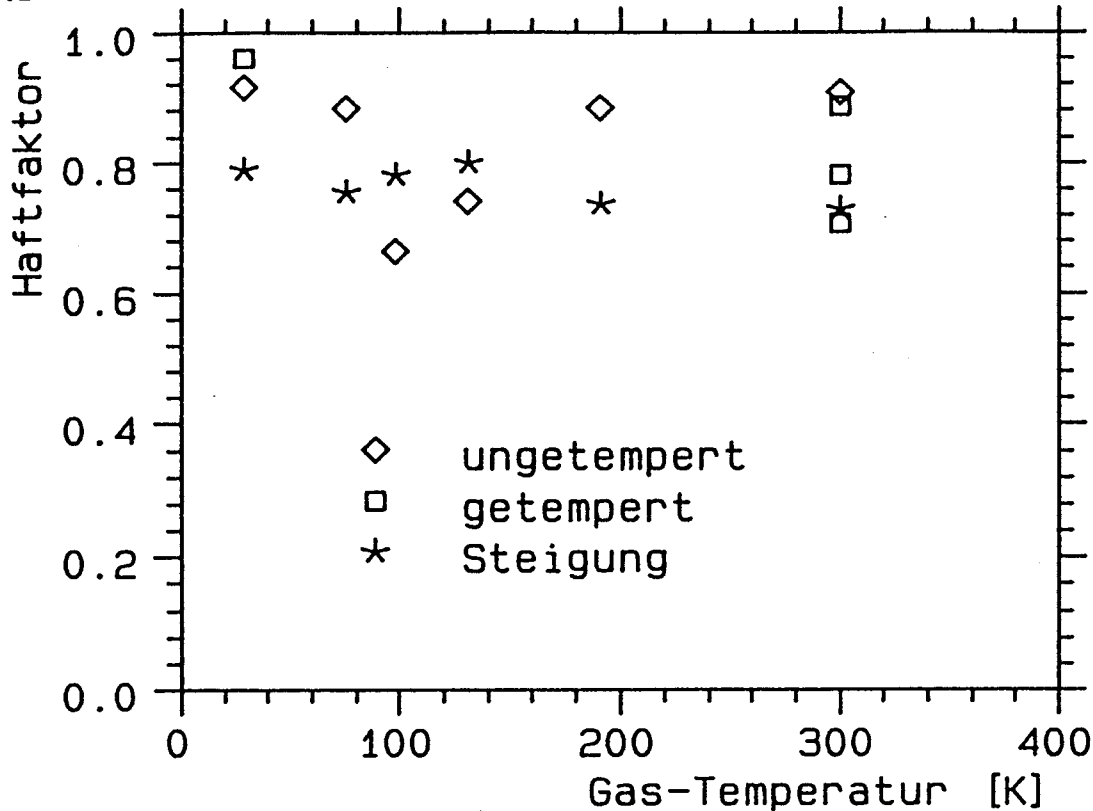


Abbildung IV.A.8: Gastemperaturabhängigkeit des Multilagen- Haftfaktors für Neon auf getemperten bzw. ungetemperten Schichten bei ca. 1.5 ML sowie die Steigung der Ausgleichsgeraden für  $s(\Theta)$ .

Tabelle IV.A.4: Parametrisierung der Gastemperaturabhängigkeit des Haftfaktors

	linear		hyperbolisch	
	$s = s_0 + mT$		$s = s_0(1 - T_0/T)$	
	m	$s_0$	$s_0$	$T_0$
Neon	—		-0.0039	690
Argon	-0.0013	0.47	-0.057	1620
Krypton	-0.0017	0.74	-0.021	2180

Auch bei diesen Gasen ist der kritische Bereich, in dem der Haftfaktor sich Null nähert, der Messung nicht zugänglich. Bei tiefen Temperaturen (etwa die tiefsten 5 Meßpunkte) sind Meßfehler durch Einfrieren der Gase in den Dosier-Kapillaren zu beobachten. Die Messungen werden in diesem Bereich unreproduzierbar. Die übrigen bei Neon erwähnten Fehlerquellen spielen bei diesen Gasen eine kleinere Rolle, da durch den höheren Haftfaktor auf der sauberen Probe der Einfluß der Verunreinigung mit Haftfaktoren nahe 1 verringert wird und aufgrund der höheren Untergrenze für die Gastemperatur auch deren Meßfehler geringer ist.

Die verwendete Dosis beträgt für Argon 2.2 Ex bzw. 0.22 Ex, für Krypton 0.27 Ex und

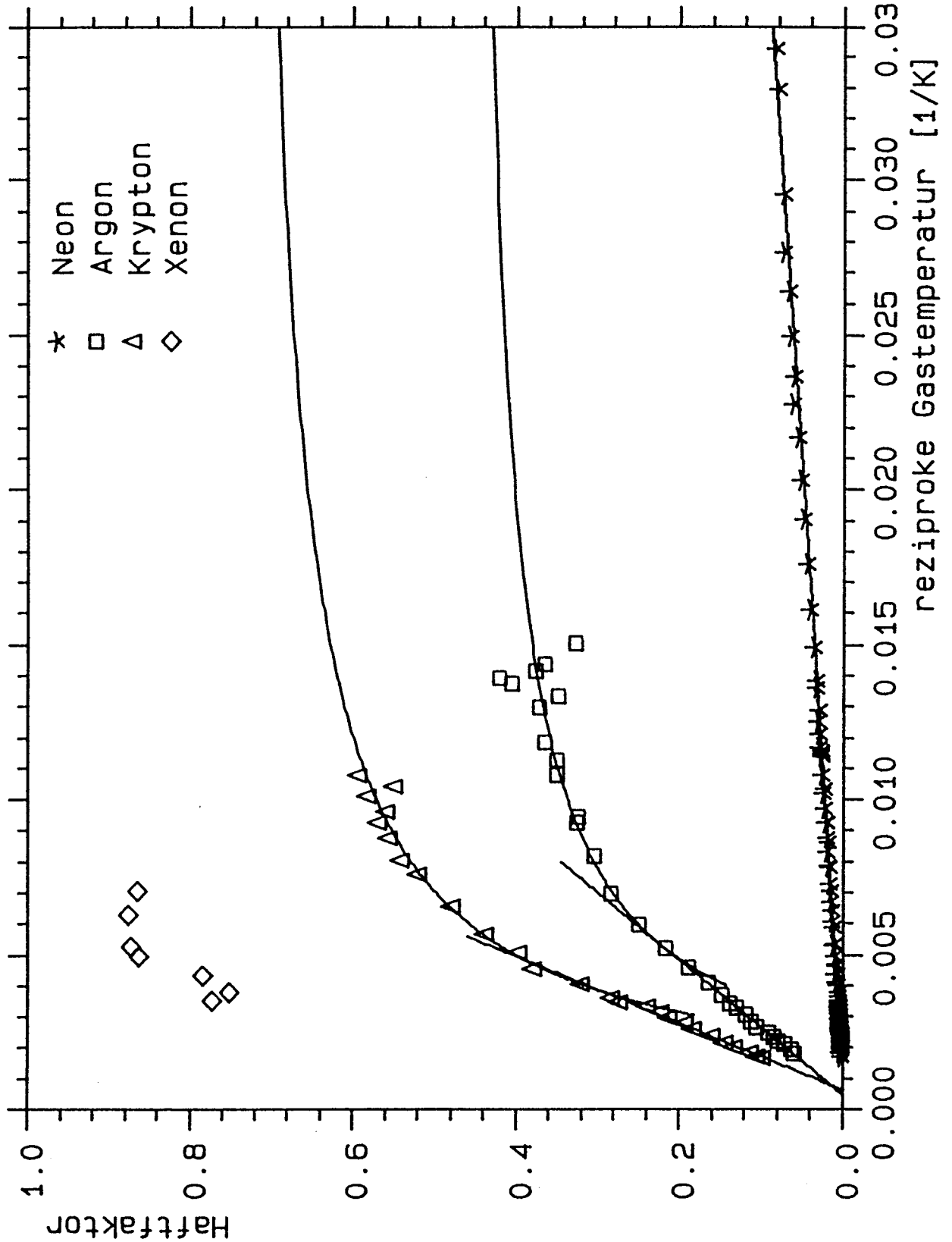


Abbildung IV.A.9: Anfangshaftfaktoren für Neon, Argon, Krypton und Xenon, aufgetragen gegen die reziproke Gastemperatur. Die Daten wurden durch Integration von TPD-Spektren bei kleiner Dosis gewonnen.



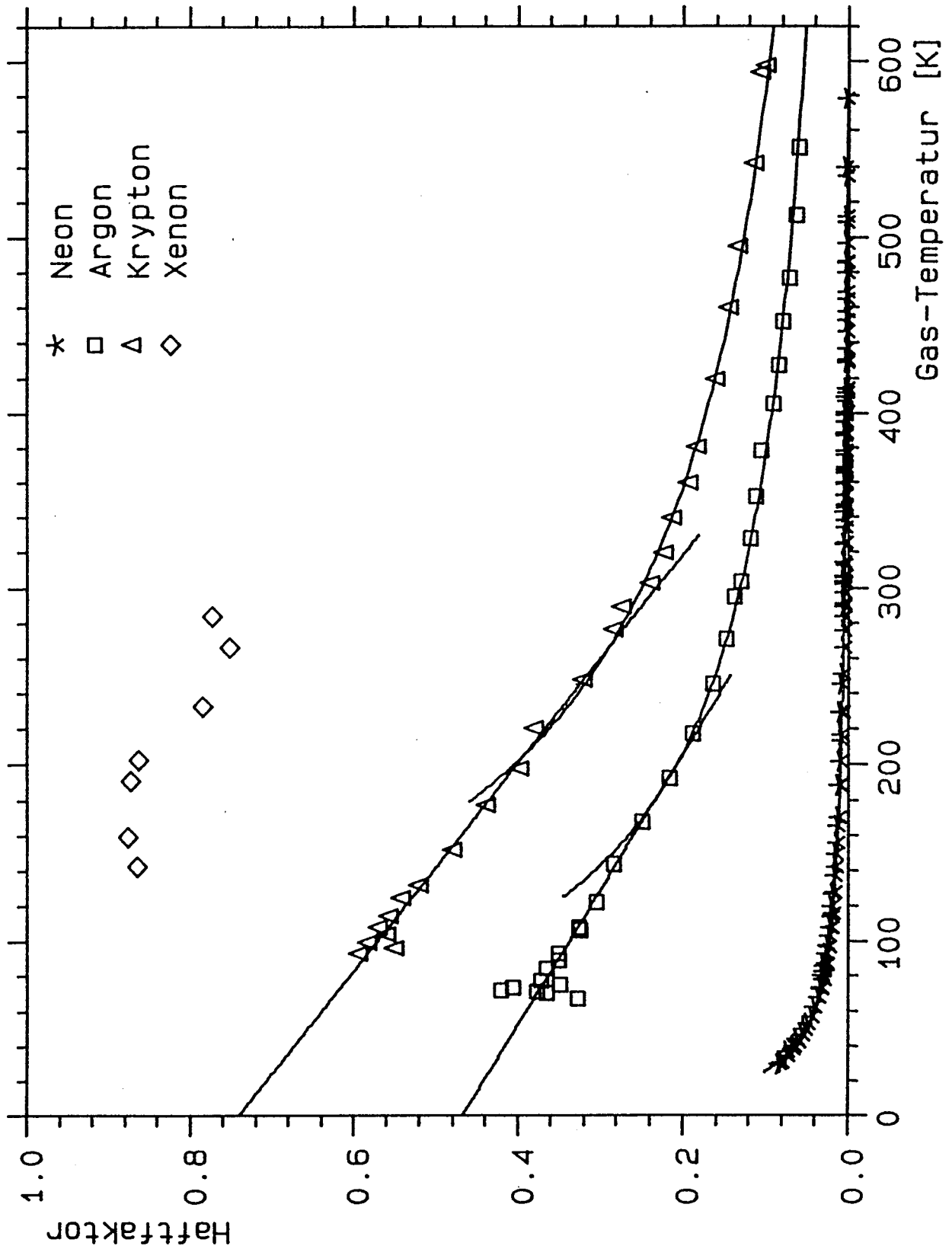


Abbildung IV.A.10: Anfangshaftfaktoren für Neon, Argon, Krypton und Xenon in Abhängigkeit von der Gastemperatur (linear). (Daten aus Abb. IV.A.9)

Xenon 0.51 Ex.

#### IV.A.2.c Substrat-Temperaturabhängigkeit des Haftfaktors

In der Abb.11 ist die Abhängigkeit des Anfangshaftfaktors aller Gase von der Proben-temperatur wiedergegeben. Die Gastemperatur betrug in allen Fällen 300 K.

- \* Bei Neon ist ein langsamer Abfall des Haftfaktors zu höheren Temperaturen zu beobachten. Der Abfall ist gerade signifikant und kann nicht mit der Nähe der Desorptionstemperatur erklärt werden.
- \* Bei Argon und Krypton ist bei 8 K bzw. 12 K ein deutlicher Knick im Verlauf zu erkennen. Der Meßpunkt mit der jeweils höchsten Temperatur ist durch bereits einsetzende Desorption beeinflusst.
- \* Der Haftfaktor von Xenon ist von der Temperatur des Substrats unabhängig.

Die verwendeten Dosen betragen 14 Ex bei Neon, 2.2 Ex bei Argon, 1.3 Ex bei Krypton und 1.0 Ex bei Xenon.

In Abb.12 ist die Substrattemperaturabhängigkeit des Haftfaktors bei ca. 1.5 ML aufgetragen. Bis auf den Abfall in der Nähe der Desorptionstemperatur ist keine Abhängigkeit zu erkennen. Für Neon kann aufgrund des eingeschränkten Temperaturbereichs kein Verlauf ermittelt werden.

### IV.A.3 Modelle

#### IV.A.3.a Klassisches Modell von Tully

Tully versucht die Gastemperaturabhängigkeit der Daten innerhalb eines klassischen Modells zu beschreiben:

Es handelt sich um eine Computersimulation, bei der die Gasatome auf klassischen Trajektorien auf die Oberfläche geschossen werden. Das Substrat besteht aus jeweils 64 Rutheniumatomen, die in einem "slab" mit 2 Lagen angeordnet sind. In der Probenebene gelten periodische Randbedingungen. Die Atome sind durch harmonische Federkräfte verbunden, wobei nächste und übernächste Nachbarn berücksichtigt wurden. Um den Cluster aufzuheizen, wurde die untere Lage statistisch verteilten Kräften senkrecht zur Oberfläche ausgesetzt und Reibung eingeführt. Die Parameter wurden so gewählt, daß sich der Literaturwert der Volumen-Debye-Temperatur von 415 K einstellt. Als Folge davon ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von 246 K. (Der von Michalk et al. mit LEED-Messungen ermittelte Wert liegt bei 200 K [29]) Die Wechselwirkung der Neonatome mit der Oberfläche wird durch Lennard-Jones 6-12 Potentiale beschrieben, deren Parameter so gewählt wurden, daß sie die Bindungsenergie von Neon ergeben. Zur Zeit der Rechnung wurde für diesen Wert 350 K angenommen, wodurch sich, zusammen

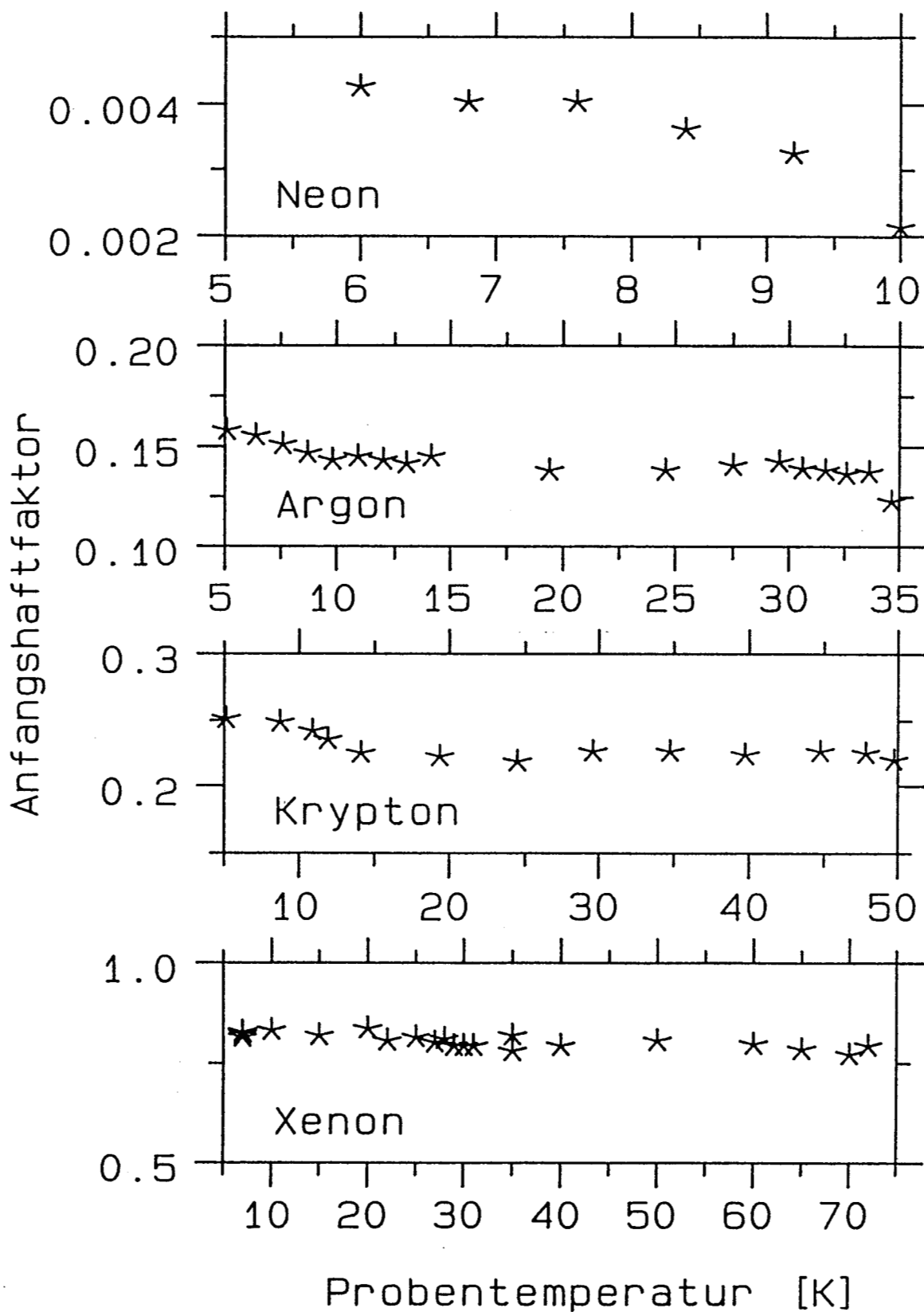


Abbildung IV.A.11: Abhängigkeit des Anfangshaftefaktors von der Oberflächentemperatur bei einer Gastemperatur von 300 K. Die Bedeckung war kleiner als 10 % einer Monolage.

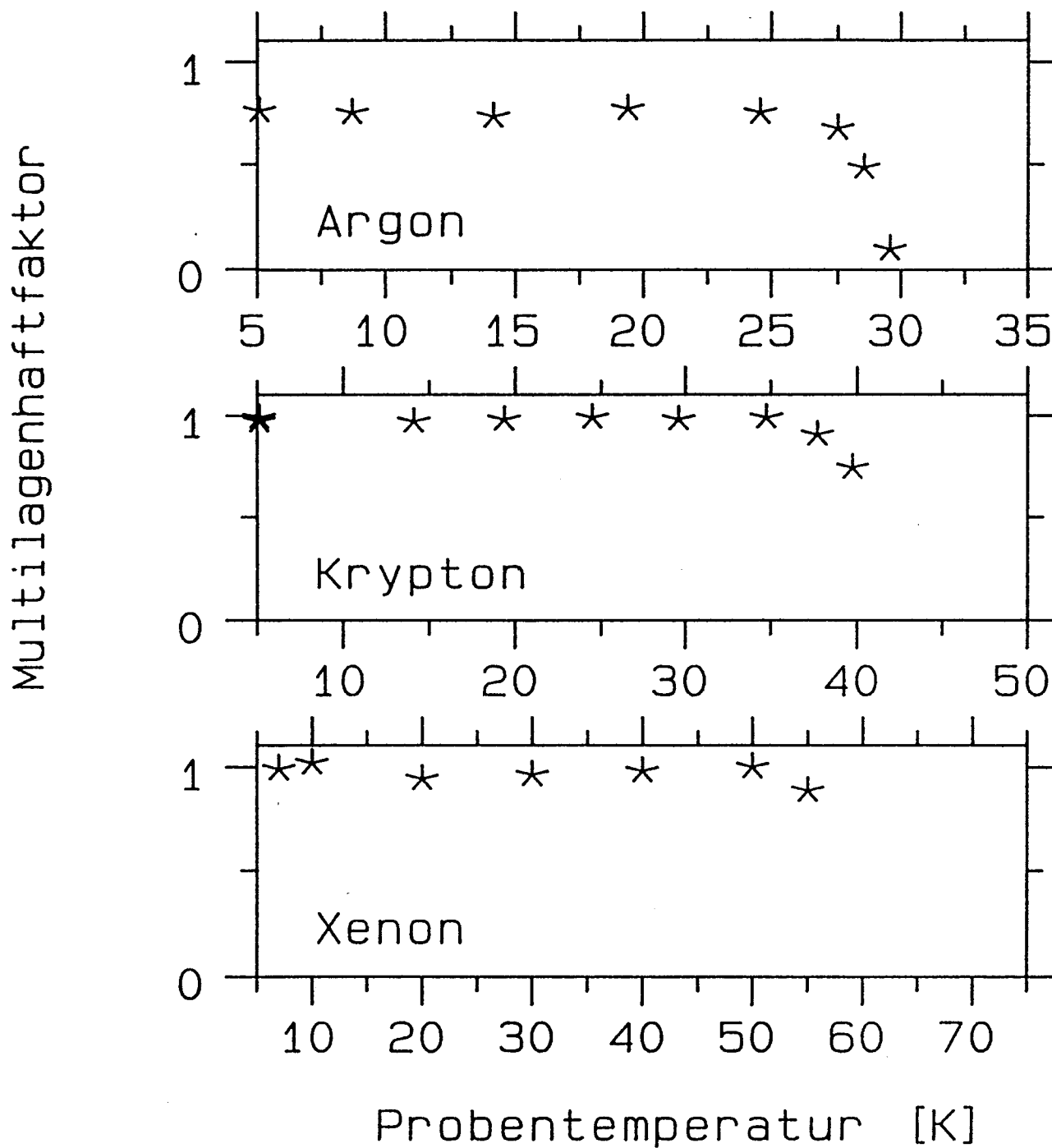


Abbildung IV.A.12: Abhängigkeit des Haftfaktors in der zweiten Lage (bei ca. 1.5 ML) von der Oberflächentemperatur bei einer Gastemperatur von 300 K.

mit dem Mittelwert des Haftfaktors,  $\varepsilon = 27.7$  K und  $\sigma = 4.187$  Å ergibt. Die Bindungsenergie eines isolierten Atoms auf der Oberfläche ist jedoch nicht die im Limes niedriger Bedeckungen meßbare Bindungsenergie von ca. 350 K, sondern der Teil, der nach dem Abzug der NN-Wechselwirkung verbleibt, also ca. 190 K. (Bei den quantenmechanischen Rechnungen wurde dieser Wert verwendet). Der Einfluß des Potentials auf die aus dem Modell zu ziehenden Schlüsse ist jedoch so gering, daß der Unterschied keine Rolle spielt.

Die Definition für Haften in diesem Modell ist etwas kompliziert. Im Prinzip muß die Trajektorie jedes Atoms verfolgt werden, bis es entweder wieder entwichen, oder auf den thermischen Mittelwert im Potentialtopf 'gefallen' ist. Eine sehr große Zahl von Stößen kann dafür notwendig sein. Um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, wurde von Tully für einige Atome die komplette Trajektorie berechnet und eine Energie festgelegt, deren Unterschreitung zwangsläufig zur Adsorption führt. Die weiteren Rechnungen wurden dann abgebrochen, sobald die Atome diese Energie unterschritten haben. Das Modell ist ausführlicher in [30,31] beschrieben.

In Vorversuchen wurde der Haftfaktor bei  $T_s = 0$  K und  $T_s = 7$  K berechnet. Der Einfluß der Oberflächentemperatur erwies sich als unwesentlich. Atome mit unterschiedlichem  $E_{\parallel}$  aber gleichem  $E_{\perp}$  hatten, solange  $E_{\parallel}$  nicht größer als  $E_{\perp}$  war, ebenfalls den gleichen Haftfaktor. Dieses Verhalten wird als 'normal energy scaling' bezeichnet.

In dem eigentlichen Experiment wurde für unterschiedliche  $E_{\perp}$  der Haftfaktor berechnet. Die aufgrund des Simulationsverfahrens streuenden Ergebniswerte ließen sich in guter Näherung durch eine Gauß-Kurve beschreiben, und wurden auch demgemäß parametrisiert. Weitere Einzelheiten des Ergebnisses sind bei 'Vergleich mit den Meßwerten' beschrieben.

#### IV.A.3.b Quantenmechanisches Modell von Brunner und Brenig

Der Energieübertrag an die Phononen wird im Rahmen des 'forced oscillator-Modells' bestimmt: Die Oberfläche wird durch ein einzelnes Atom repräsentiert, das als quantenmechanischer harmonischer Oszillator mit einem Debye-Spektrum beschrieben wird. Als Debye-Energie wird ein gegen den Volumen-Wert des Metalls reduzierter Wert verwendet, der typisch für die an der Oberfläche ankoppelnden Phononen ist (im wesentlichen Rayleigh-Moden).

Der Oszillator wird durch das stoßende Teilchen angeregt, das semiklassisch behandelt wird. Dies ist zulässig, da die Zahl der Wellenzüge im Potential groß genug ist (d.h. es gibt genügend gebundene Zustände). Im Grenzfall sehr kleiner Energieüberträge stimmt das Modell mit der 1. Bornschen Näherung überein, die Anregung vieler Phononen ist jedoch ebenfalls möglich.

Die Rückwirkung des angeregten Oszillators auf die Trajektorie des Gasteilchens (recoil effects) wird pauschal erfaßt durch die Verwendung der reduzierten Masse und durch Symmetrisierung in der Anfangs- und Endenergie. Solange der Energieübertrag klein ist gegen die Energie, ist dies ausreichend. Die Trajektorien werden eindimensional

gerechnet und enthalten keinen Beitrag parallel zur Oberfläche. Stöße mit mehreren Substratatomen gleichzeitig (finite size effects) werden in Form einer effektiven Masse der Substratome berücksichtigt.

Über die Fouriertransformation der Kraft im Potential wird die Energieverteilung der angeregten Phononen respektive der gestreuten Teilchen ermittelt. Der Haftfaktor ist der Anteil der Teilchen, die mehr als ihre Anfangsenergie nach einem Stoß verloren haben (prompt sticking). Nur bei höheren Oberflächentemperaturen müßten kinetische Effekte berücksichtigt werden.

Drei Parameter sind ausreichend um das Modell zu beschreiben: Die Tiefe des (Morse)Potentials, seine Steilheit, sowie die Oberflächen-Debyetemperatur. Weitere Details kann man [32,33,34] entnehmen.

#### IV.A.3.c Vergleich mit dem Experiment

Der monochromatische Haftfaktor, der sich aus den klassischen Simulationen ergab, wurde quasithermisch – gemäß der Energieverteilung der Gasdusche 2 – gemittelt, und mit den Meßwerten verglichen. Die Parameter des Modells wurden iterativ so gewählt, daß sich die bestmögliche Übereinstimmung mit den Meßwerten ergab. Bei dem quantenmechanischen Modell wurde ebenso verfahren, wobei zu beachten ist, daß nur noch ein Potentialparameter, der Steilheitsparameter  $R$ , frei ist. Alle anderen Parameter sind vom Experiment oder durch Literaturwerte bestimmt.

In Abb.13 und 14 sind die Meßwerte des Neon-Haftfaktors und die Fits durch die beiden Modelle dargestellt. Die Überlegenheit des quantenmechanischen Modells ist deutlich sichtbar. Die Genauigkeit der Gastemperaturmessung ist im Bereich mittlerer und hoher Temperaturen groß, der Haftfaktor kann im Bereich relativ großer Werte gut bestimmt werden, also sind die Messungen etwa zwischen 150 K und 400 K am präzisesten. Die Übereinstimmung des quantenmechanischen Modells ist hier am besten; im Niedertemperaturbereich ist die Abweichung mit den Temperatur-Fehlergrenzen erklärbar. Das klassische Modell hingegen liefert eine in der  $1/T$ -Darstellung falsch gekrümmte Kurve, und weist teilweise Abweichungen von den Meßwerten um mehr als den Faktor 2 auf. Im Temperaturbereich 400-600 K weichen beide Modelle von den Meßwerten ab. Aus den Messungen wird leider nicht klar, ob die Extrapolation des Haftfaktors nach Null im reziproken Bild zulässig ist. Sie ergibt einen Schnittpunkt bei 755 K. Das quantenmechanische Modell liefert einen Verlauf  $s \sim 1/T^2$  für  $1/T_{gas}$  gegen 0, also keinen Schnittpunkt, das klassische Modell scheint eher noch langsamer gegen 0 zu gehen.

Das quantenmechanische Modell ist mit den Parametern  $E_B = 187.5$  K,  $R = 0.99$  Å<sup>-1</sup>,  $\Theta_D = 200$  K und  $m_s = 128$  amu gerechnet. Das wohl wichtigste Ergebnis der Rechnung ist die Tatsache, daß der überwiegende Teil der Stöße voll-elastisch erfolgt: der Debye-Waller-Faktor beträgt bei 30 K 90 %. Dies ist der Grund für die Unvereinbarkeit des klassischen Modells mit den Daten: Im klassischen Fall ist ein elastischer Stoß nicht denkbar. Man kann diesen Zusammenhang gut deutlich machen, indem man die

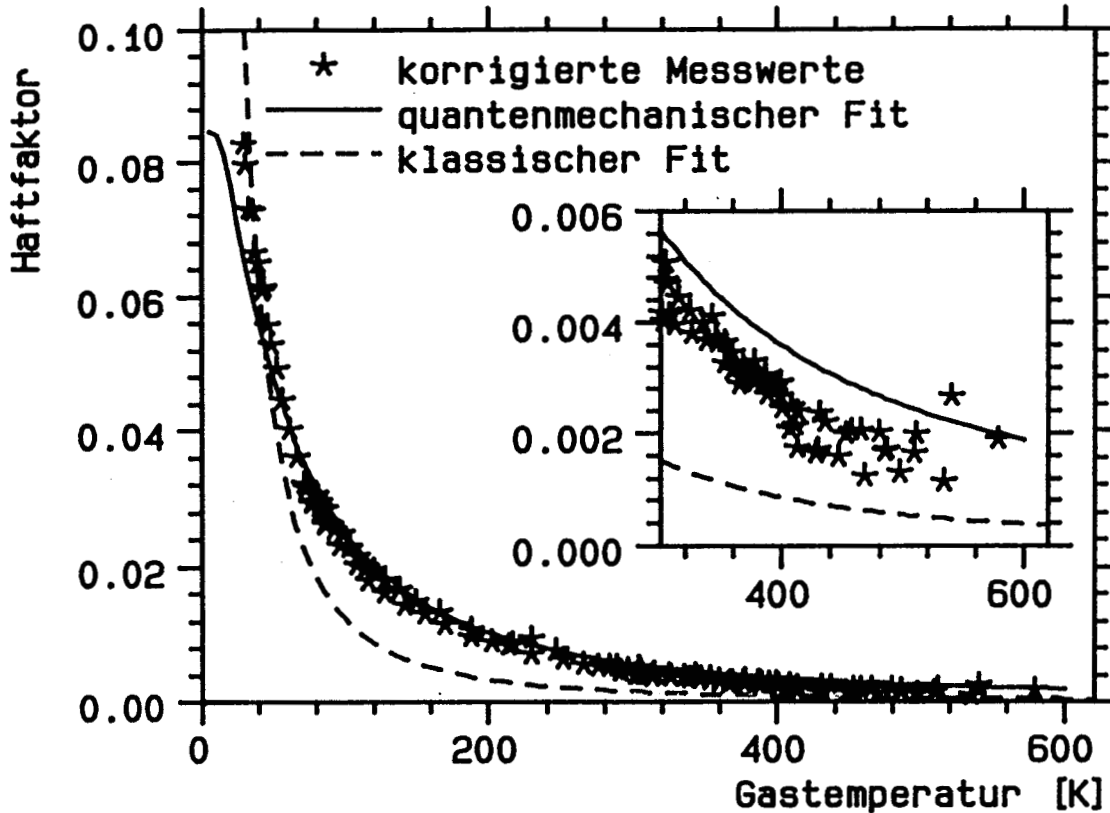


Abbildung IV.A.13: Verlauf des gemessenen Anfangshaftfaktors für Neon in Abhängigkeit von der Gastemperatur, zusammen mit theoretischen Ergebnissen von Tully (klassisch) und Brunner und Brenig (quantenmechanisch).

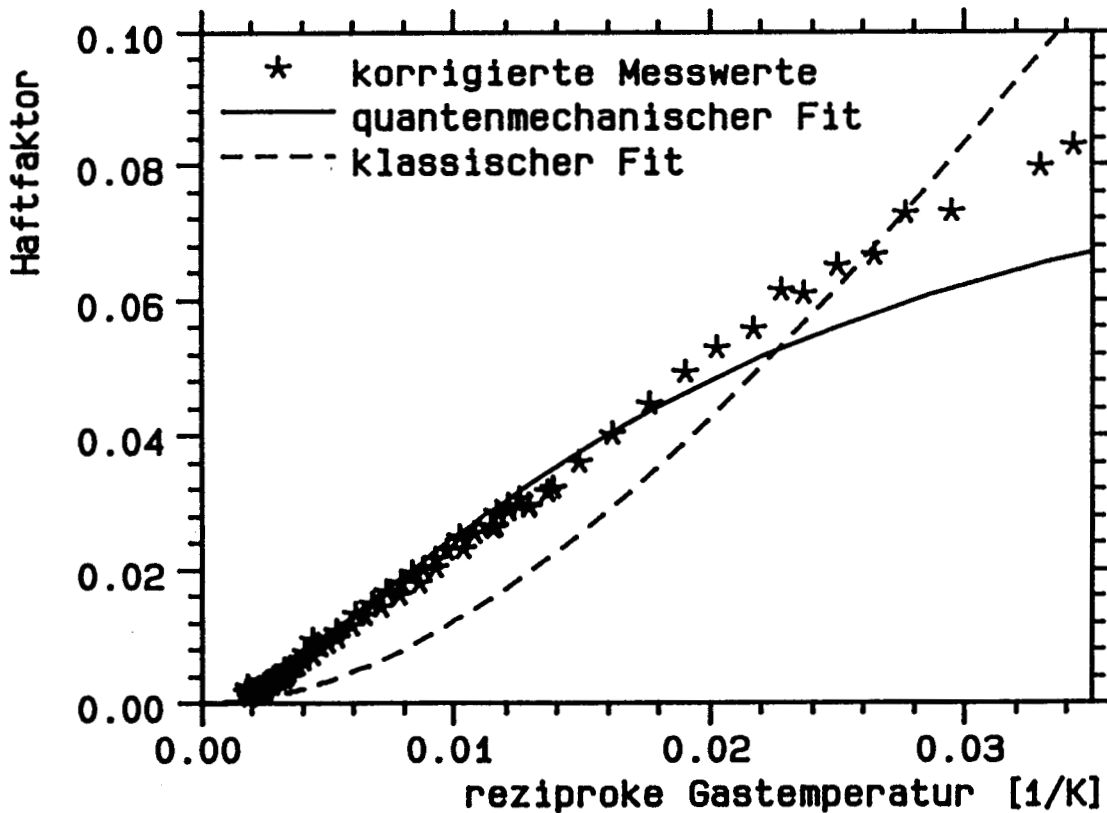


Abbildung IV.A.14: Verlauf des Anfangshaftfaktors von Neon und der Fitkurve aus Abb. IV.A.13 gegen die reziproke Gastemperatur.

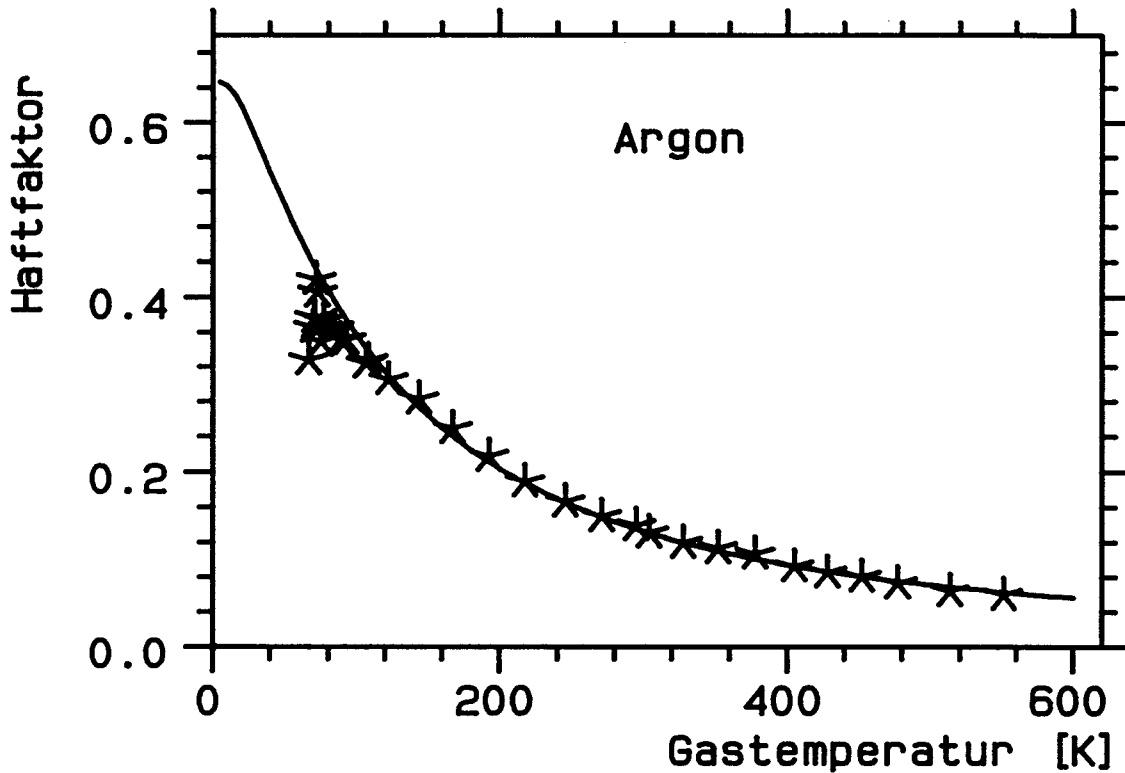


Abbildung IV.A.15: Verlauf des gemessenen Anfangshaftfaktors für Argon in Abhängigkeit von der Gastemperatur. Die durchgezogene Linie stellt die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen von Brunner und Brenig dar.

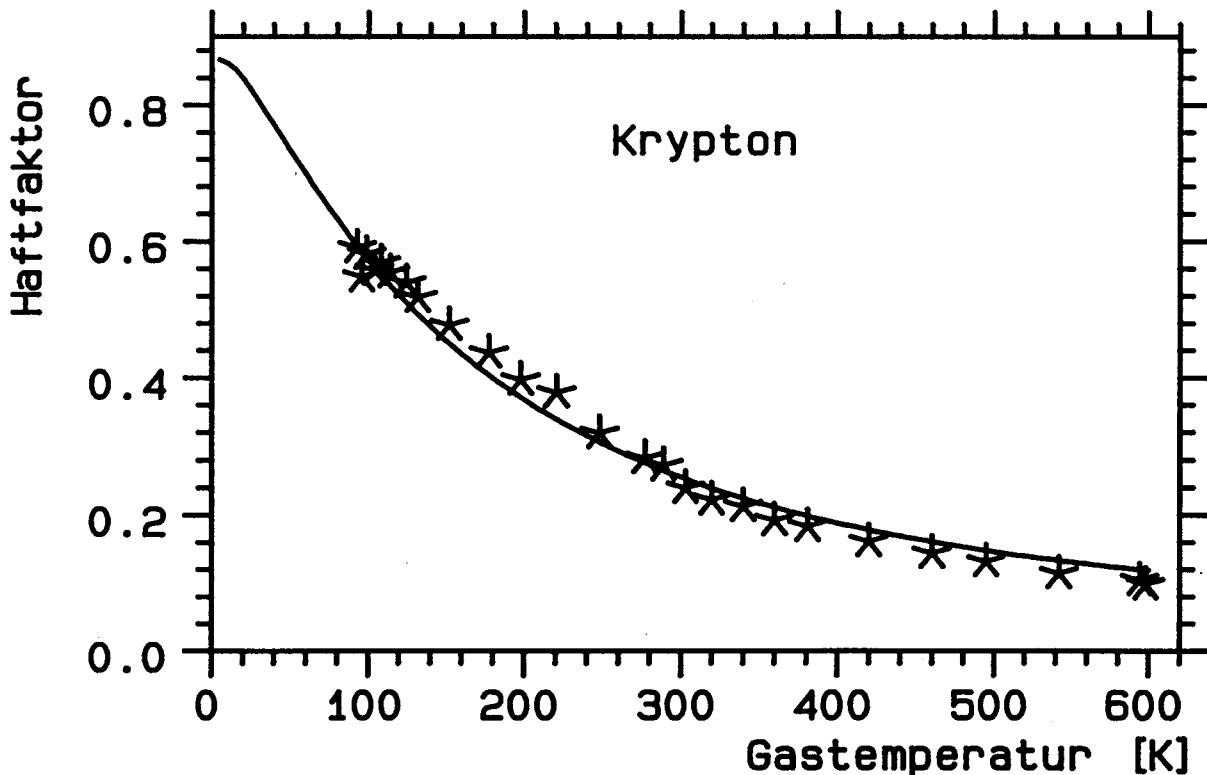


Abbildung IV.A.16: Verlauf des gemessenen Anfangshaftfaktors für Krypton in Abhängigkeit von der Gastemperatur. Die durchgezogene Linie stellt die quantenmechanischen Rechnungen von Brunner und Brenig dar.



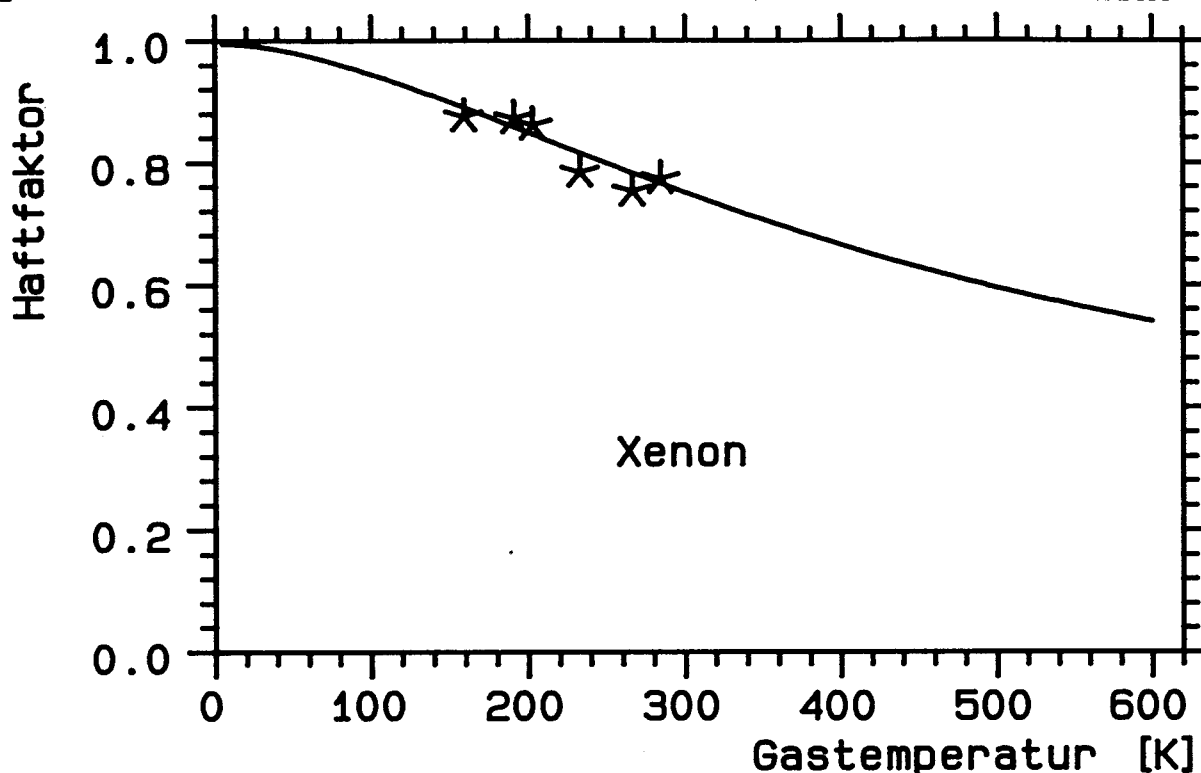


Abbildung IV.A.17: Verlauf des gemessenen Anfangshaftfaktors für Xenon in Abhängigkeit von der Gastemperatur. Durchgezogene Linie: Rechnungen von Brunner und Brenig.

Gaußkurve, die in diesem Modell den monochromen Haftfaktor beschreibt, nicht – wie es klassisch notwendig ist – bei verschwindender kinetischer Energie gegen 1 gehen läßt, sondern die Höhe als Fitparameter auffaßt. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist dann perfekt, besser sogar noch als im quantenmechanischen Modell.

Die verwendete Bindungsenergie ergibt sich aus einer Abschätzung durch Vergleich von Monolagen und Multilagen aus HRTPD-Messungen. Dies wird im Kapitel V.I.4 noch ausführlich diskutiert werden. Größere Werte für  $E_B$  verbessern die Übereinstimmung mit dem Experiment und verschieben den Steilheitsparameter  $R$  zu kleineren Werten.

Die effektive Substratatommasse, die auch Korrekturen durch 'finite size' Effekte enthalten soll, wurde aufgrund folgender Überlegungen festgelegt: Ein Edelgasatom wird als Scheibe mit seinem Van der Waals-Radius betrachtet. Die Scheiben stoßen mit dem Substrat, dessen Masse homogen verteilt ist. Die effektive Masse ergibt sich dann aus der Fläche, die von den Scheiben abgedeckt wird, multipliziert mit der Flächenmassendichte. Der Korrekturfaktor zur Masse eines einzelnen Substratatoms beträgt aufgrund dieser Abschätzung zwischen 1.3 für Neon und 2.4 für Xenon.

Abschätzungen anderer Autoren [35] ergeben, daß 5 Neonatome am Stoß beteiligt sind, ein Wert der eher zu groß erscheint. Verdoppelung der effektiven Masse der Substratome erfordert im Gegenzug grob eine Erhöhung von  $R$  um 30 %. Die Übereinstimmung mit dem Experiment wird gleichzeitig schlechter.

In Abb.15, 16 und 17 sind die Haftfaktoren von Argon, Krypton und Xenon mit den

quantenmechanischen Modellen verglichen. Eher noch als bei Neon spielen 'finite size' und 'recoil' - Effekte eine Rolle. Solche Einflüsse sollten mit zunehmender Gasatom-Masse und Größe wachsen. Da die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie trotzdem sehr gut ist, kann jedoch gefolgert werden, daß diese Effekte keinen wesentlichen Beitrag zum Haftfaktor leisten.

Klassische Rechnungen zu Ar, Kr und Xe wurden bisher dazu noch nicht durchgeführt, vermutlich ist jedoch die Übereinstimmung deutlich besser als bei Neon, da die Rolle des elastischen Stoßes aufgrund des steigenden Massenverhältnisses der Stoßpartner in den Hintergrund gedrängt wird.

Es folgt eine Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse des quantenmechanischen Modells. Die Details sollten jedoch nicht überbewertet werden, da die vernachlässigten Effekte sicher durch Angleich der Parameter in das Ergebnis eingingen und das Experiment durch die quasithermische Mittelung nicht ausreichend spezifisch ist.

**Tabelle IV.A.5:** Debye Waller Faktoren der Edelgase beim Stoß

	$E_B$	$R_{exp}$	$m_s$	$\Theta_D$	$T_{gas}$	
	K	$\text{Å}^{-1}$	amu	K	0 K	300 K
Neon	187.5	0.99	128	200	0.91	0.68
Argon	750	1.01	182	200	0.35	0.20
Krypton	1150	1.10	200	200	0.14	0.06
Xenon	1800	1.35	242	200	0.01	0.00

Der Parameter  $R$ , der die Steilheit des Potentials beschreibt, wird in diesem Modell als Fit-Parameter verwendet. Der Vergleich mit Literaturwerten ist problematisch. Die empirische Skalenregel von Goodman [36], die in einer Mittelung der Kehrwerte der Steilheiten von Metall-Metall und Gas-Gas besteht, liefert die richtige Größenordnung des Parameters (1.84, 1.48, 1.28 und 1.26 für Ne, Ar, Kr und Xe), jedoch die falsche Tendenz. Chizmeshya und Zaremba berechnen in einer aktuellen Untersuchung das Physisorptionspotential aller Edelgase auf einigen Edelmetallen [37]. Die ermittelten Potentialtiefen für Cu, Ag und Au passen gut zu den aus TPD abgeschätzten Bindungsenergien von Ru(001). Wichtiger ist jedoch, daß die Steilheit der Potentiale mit steigender Gasatommasse zunimmt, im Widerspruch mit der Skalenregel von Goodman, aber in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellrechnung. In [34] wird auf Details weiter eingegangen.

Für die Debye-Wallerfaktoren liegen wenige Meßwerte vor; Toennies berichtet für das System Ar/W(112) 0.05–0.12 [38]. Anderson, Wilzen und Harris geben für Neon auf Cu(100) 0.25 an, bei  $T_s = 90$  K und  $T_{gas} = 300$  K (monochromatisch) [39].

Persson und Harris berechneten 1987 den monochromatischen Haftfaktor von Neon auf Cu(100) zu 0.2 bis 0.01 bei Energien von 5 meV bis 40 meV [40,41].

## IV.B Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors: Wachstumsmoden der Edelgase

### IV.B.1 Literaturübersicht

Aufgrund der Relevanz, die der Haftfaktor für die Desorption hat – detailliertes Gleichgewicht – ist sein Bedeckungsverlauf schon oft Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. So beobachteten Clavenna und Schmidt einen Verlauf gemäß dem Precursor-Modell von Kisliuk für das System N<sub>2</sub> auf W(100) [1]. Pfnür und Menzel beschreiben den Übergang von direkter Adsorption mit  $(1 - \Theta)$ -Charakteristik zu Precursoradsorption bei CO auf Ru(001) [2]. Von Feulner und Menzel ist bekannt, daß in dem System N<sub>2</sub> auf Ru(001) ein Maximum im Bedeckungsverlauf auftritt [3]. Kurz und Hudson haben 1988 eine exakte  $(1 - \Theta)^2$ -Charakteristik für die Adsorption von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> auf Fe(110) beschrieben [4]. Auch der lineare Anstieg des Haftfaktors kommt vor. Bei der Adsorption von Cu und Ag auf C(0001) steigt er von 0.05 auf 1.0 mit zunehmender Bedeckung [5]. Extrem kleine Haftfaktoren wurden z.B. bei H<sub>2</sub> auf W(poly) mit  $s \sim 0.001$  und bei O<sub>2</sub> auf Ag(110) mit  $s = 0.003$  gemessen [6,7].

Der Bedeckungsverlauf des Haftfaktors von Edelgasen ist wesentlich schlechter untersucht. Von Breitschäfer wurde 1985 ein linear mit der Bedeckung ansteigender Haftfaktor für Ar, Kr und Xe gefunden [8]. Der Haftfaktor von He auf Graphit soll bedeckungsunabhängig 0.026 betragen [9]. Wang und Gomer beobachteten Bedeckungsunabhängigkeit des Haftfaktors von Xe auf W(110) und W(100) [10]. Christmann und Demuth fanden einen mit der Bedeckung abfallenden Haftfaktor von Xe auf Ni(100) [11].

### IV.B.2 Meßergebnisse

In den Daten, die in diesem Kapitel wiedergegeben werden, sind alle experimentellen Effekte aus der Konstruktion der Gasdusche berücksichtigt: Die Totzeit des Duschenventils, das Totvolumen der Kapillare, sowie die Mehrfachreflexion der Atome zwischen Dusche und Probe bei kleinem Haftfaktor. Da der Haftfaktor für Multilagen direkt gemessen wurde, gehen Annahmen über die Dichte der Schicht nicht ein, es sei denn dieser Wert würde mit der Lagenzahl variieren. Dies läßt sich jedoch durch Vergleich der Lagenintegrale in TPD ausschließen (vergleiche Kapitel V.B). Trotzdem soll hier die verwendete Flächendichte dokumentiert werden, da sie für die Dosisangaben Bedeutung hat:

Neon  $11.6 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , Argon  $8.1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , Krypton  $7.2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , Xenon  $6.2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , sowie Ruthenium  $15.8 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Wie im Zusammenhang mit den Desorptionseigenschaften noch näher besprochen wird, sind diese Werte Bulkmessungen der

Gitterkonstante entnommen [12].

Bei allen Meßwerten handelt es sich um 'differentielle Haftfaktoren'. Auf Monolagen wurden sie ermittelt, indem die Probe zwei geringfügig verschiedenen Gasdosen ausgesetzt wurde, und die Differenz der Bedeckungen durch die Differenz der Dosen geteilt wurde. Auf getemperten Multilagen wurden sie bestimmt, indem zunächst eine Dosis entsprechend einer Bedeckung von ca. 1.5 mal der gewünschten Schichtdicke – meist 1 ML – adsorbiert wurde. Durch zeitlineares Aufheizen wurde die Schicht im zweiten Schritt auf die gewünschte Menge reduziert. Bei einem Teil der Messungen wurde die Desorptionsrate dabei als Indikator für den Abbruch des Heizvorgangs herangezogen (Neon). Auf diese Unterlage wurde im dritten Schritt die gewünschte restliche Dosis aufgebracht. Aus der Differenz zweier solcher Bedeckungen, geteilt durch die Dosisdifferenz, ergibt sich ein Meßpunkt des Haftfaktorverlaufs.

Da bei diesem Verfahren die Differenz zweier u.U. großer Zahlen gebildet wird, steigt der Fehler mit der Größe der Bedeckung an. Um die Einzelmessungen möglichst genau zu machen, ist es notwendig, Effekte, die durch auf dem Halter adsorbierte Restmengen entstehen, klein zu halten. Die Belegung des Halters ist wichtig, da dessen Pumpwirkung die Dosis, die über den Hintergrund adsorbiert wird, bestimmt (5 – 10 %). In einer fortlaufenden Meßserie ist dieser Effekt am kleinsten, wobei allerdings sicherheitshalber abwechselnd mit zunehmender und abnehmender Bedeckung gemessen werden muß. Die Haftfaktoren sind aus solchen Meßserien entstanden, indem über 3 Punkte differenziert wurde.

In Abb.1 bis 4 ist der Zusammenhang zwischen Dosis und Bedeckung für alle 4 Gase aufgetragen. Die Sterne sind nach der oben beschriebenen Methode ermittelte Meßpunkte, einer ungetemperten Schicht. Die Quadrate sind Meßwerte auf einer getemperten Unterlage von 1 ML, wobei die Monolage beim Auftragen der Daten berücksichtigt wurde. Die Linie entspricht einem Modell, das im folgenden Kapitel noch besprochen wird.

Der Haftfaktor, der sich aus diesen Rohdaten ergibt, ist in Abb.5 bis 8 als Funktion der Bedeckung bis zur 3. Monolage dargestellt. Bei größeren Bedeckungen war innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung des Haftfaktors mehr festzustellen. Die eingezeichneten Geraden entsprechen dem gleichen Modell. Während der Adsorption betrug bei allen Messungen dieses Kapitels die Gastemperatur 300 K und die Probertemperatur 6.5 K.

Bei allen Gasen wächst der Haftfaktor mit steigender Bedeckung zunächst linear. Das Maximum innerhalb einer Schicht wird jedoch bereits bei einer Bedeckung unterhalb der Sättigung dieser Schicht erreicht. Bei Neon und Argon ist auch noch in der 2. Schicht ein Anstieg zu beobachten, Krypton und Xenon hingegen weisen oberhalb von 1.0 ML konstante Haftfaktoren auf. Die Anfangshaftfaktoren der verschiedenen Gase unterscheiden sich stark (0.0042 .. 0.71), sie steigen mit zunehmender Masse der Adsorbatatome an. Die Multilagenhaftfaktoren hingegen unterscheiden sich nur geringfügig (0.95 .. 0.99).

Die Bestimmung des Absolutwerts des Multilagenhaftfaktors ist nach der im experi-

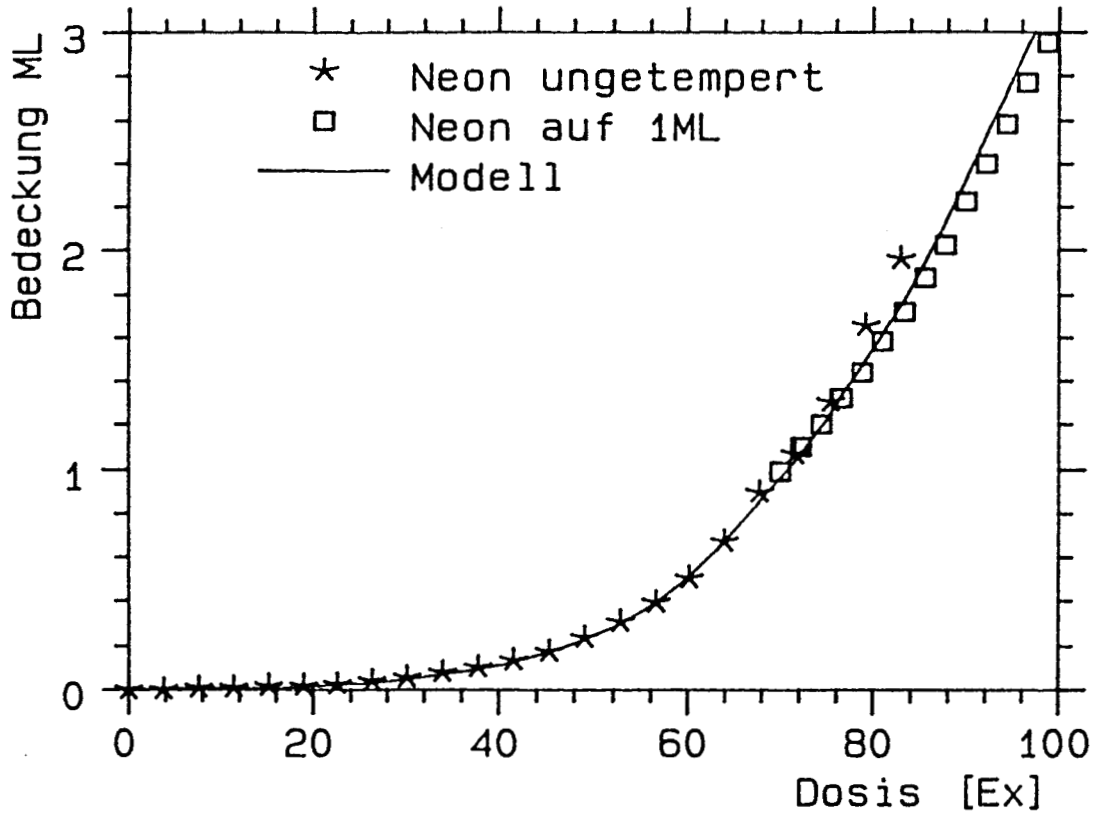


Abbildung IV.B.1: Verlauf der Bedeckung mit der Dosis für Neon. Die Sterne (ungetempert) und Quadrate (getempert) stellen die Meßwerte dar, die durchgezogene Linie das im Text besprochene Modell.

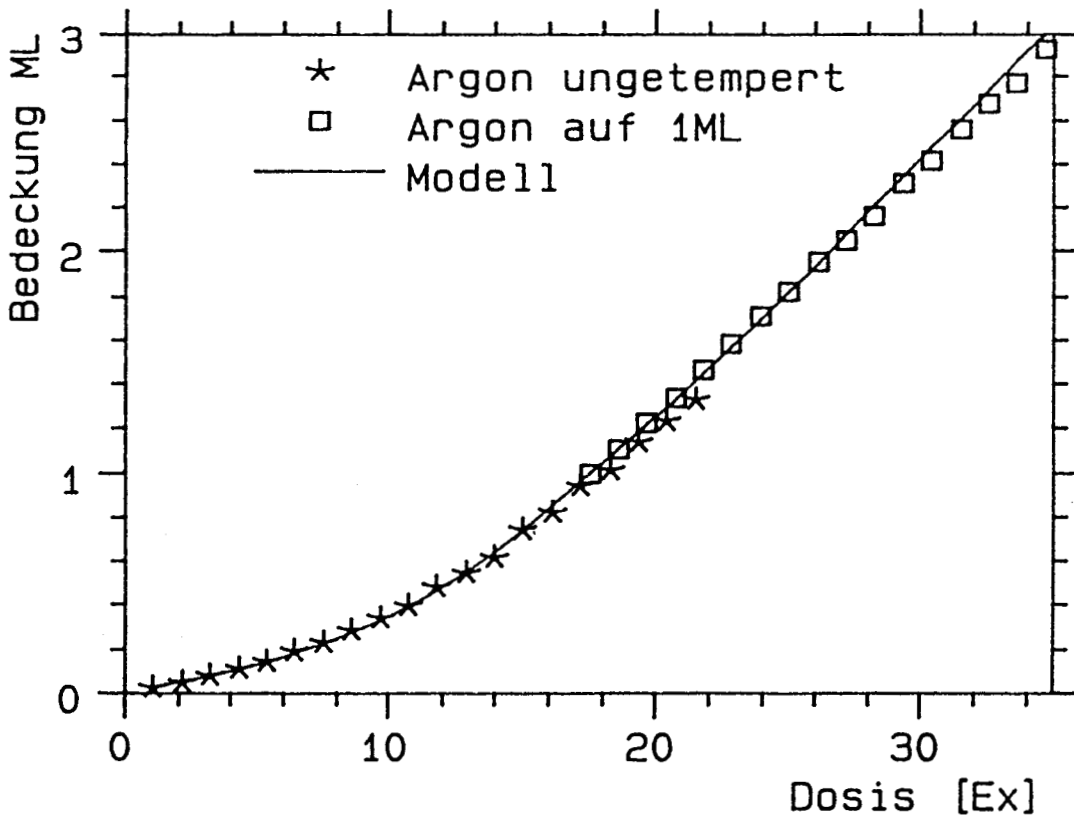


Abbildung IV.B.2: Verlauf der Bedeckung mit der Dosis für Argon. Die Symbole sind wie in Abb. IV.B.1.

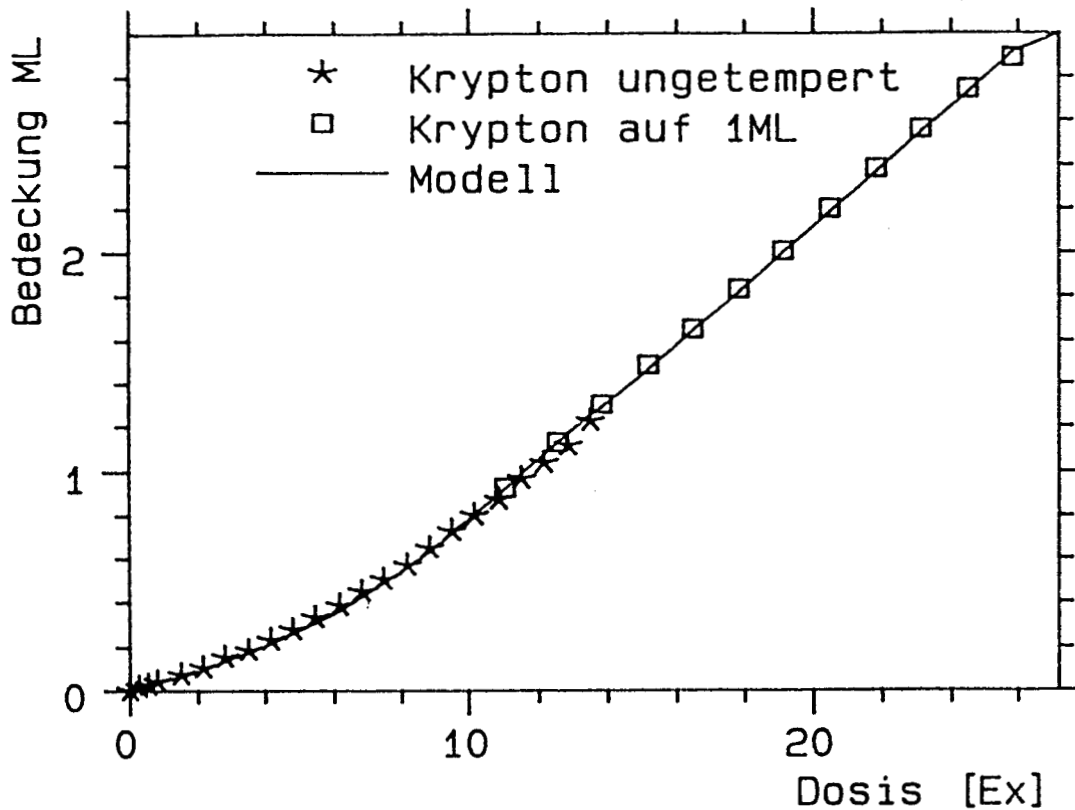


Abbildung IV.B.3: Verlauf der Bedeckung mit der Dosis für Krypton. Die Sterne und Quadrate stellen die Meßwerte dar, die durchgezogene Linie das Modell.

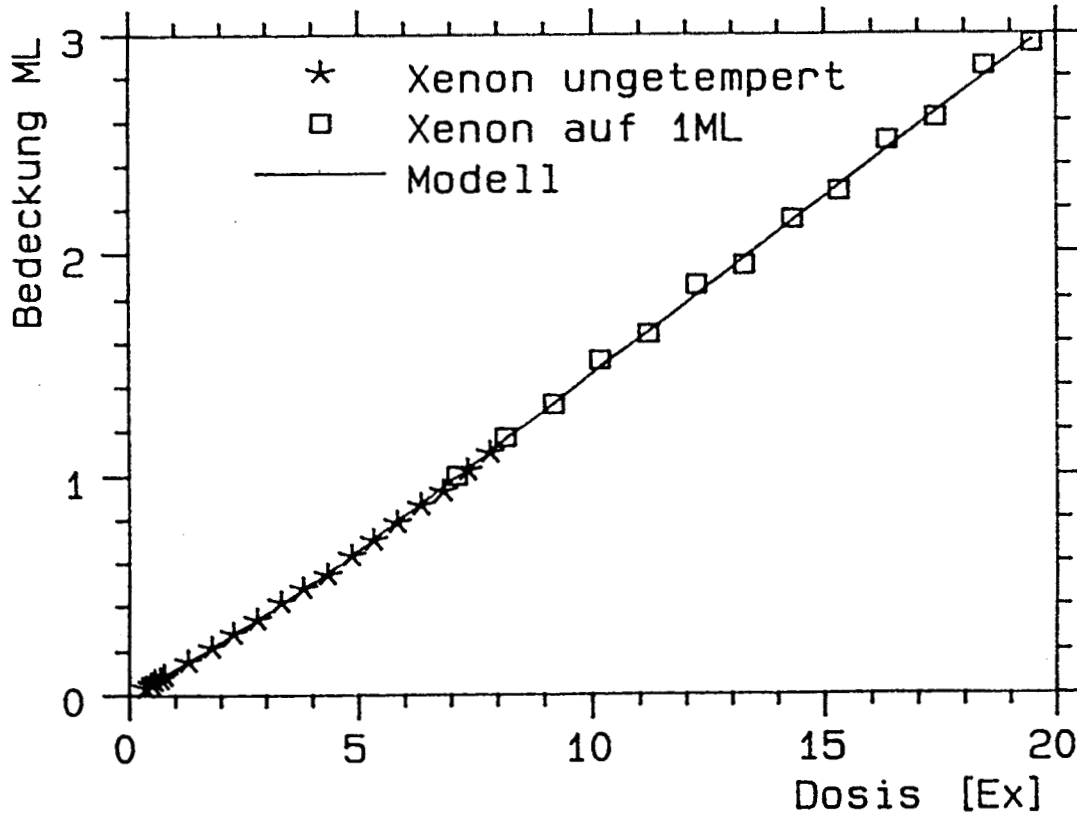


Abbildung IV.B.4: Verlauf der Bedeckung mit der Dosis für Xenon. Die Symbole sind wie in Abb. IV.B.1.

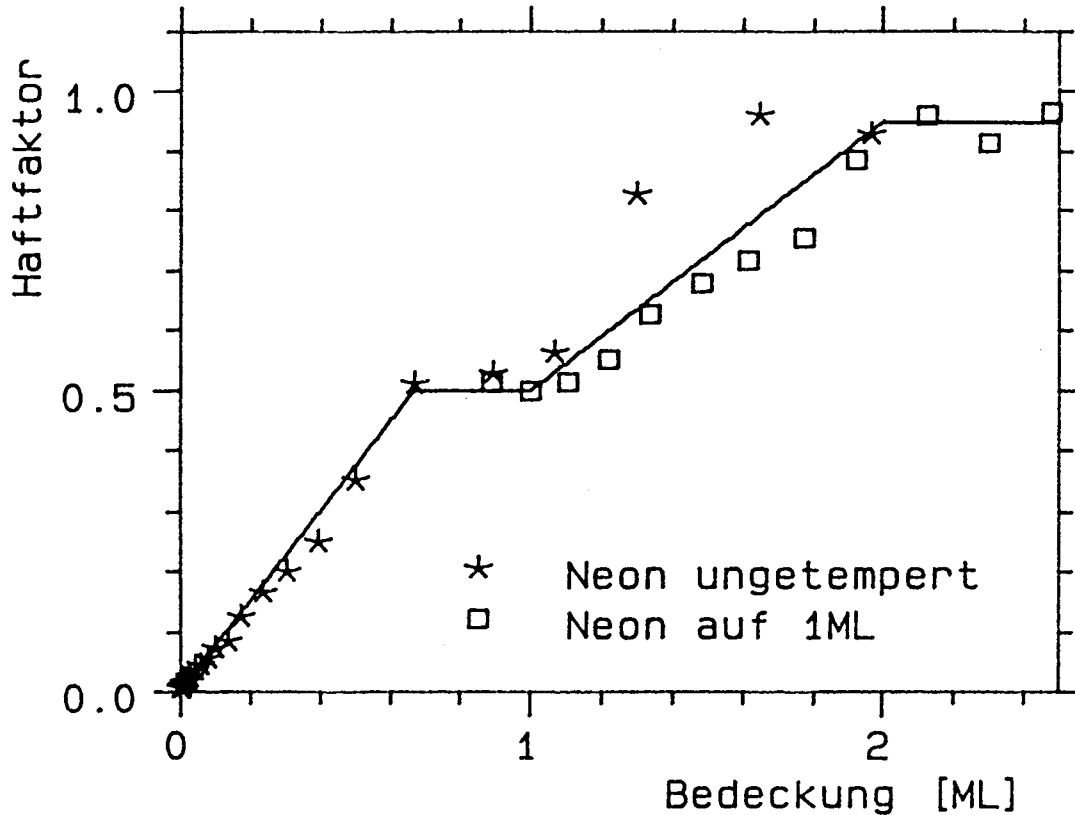


Abbildung IV.B.5: Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors für Neon mit der Gas-temperatur 300 K. Es sind die Meßdaten eingezeichnet sowie der Verlauf, der sich aus dem Modell des Kapitels IV.B.3 ergibt (durchgezogen).

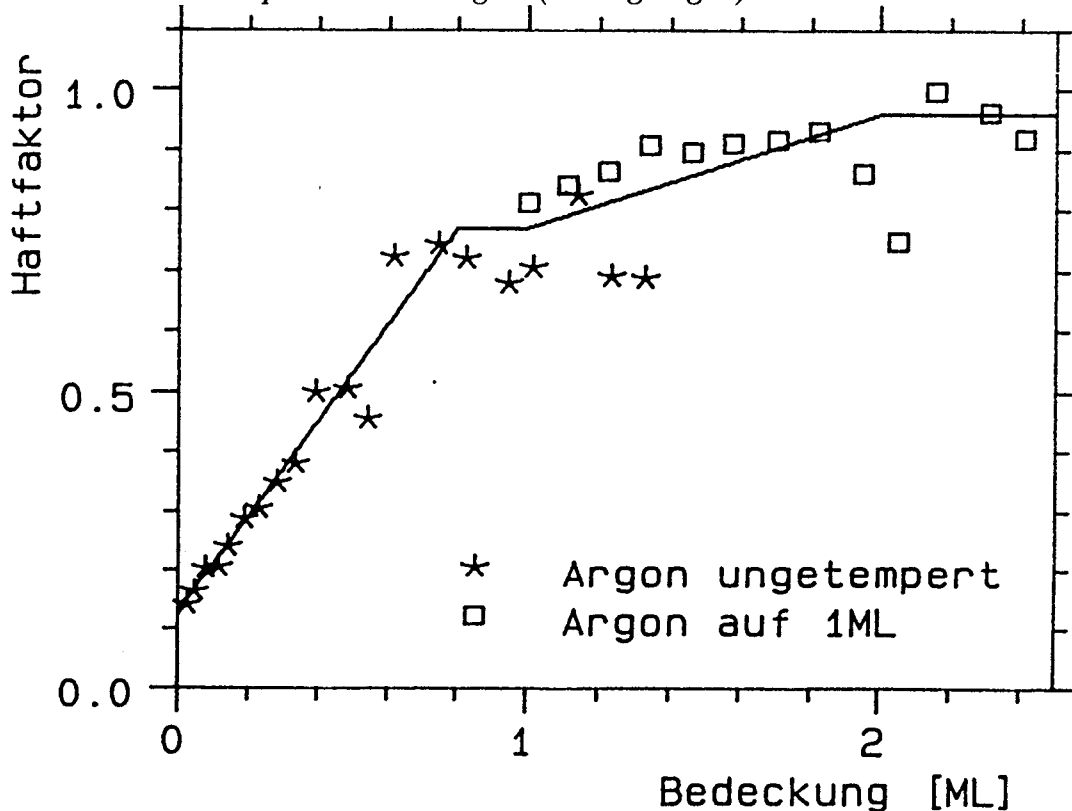


Abbildung IV.B.6: Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors für Argon mit der Gas-temperatur 300 K. Es sind die Meßdaten eingezeichnet sowie der Verlauf nach dem Modell des Kapitels IV.B.3 (durchgezogen).

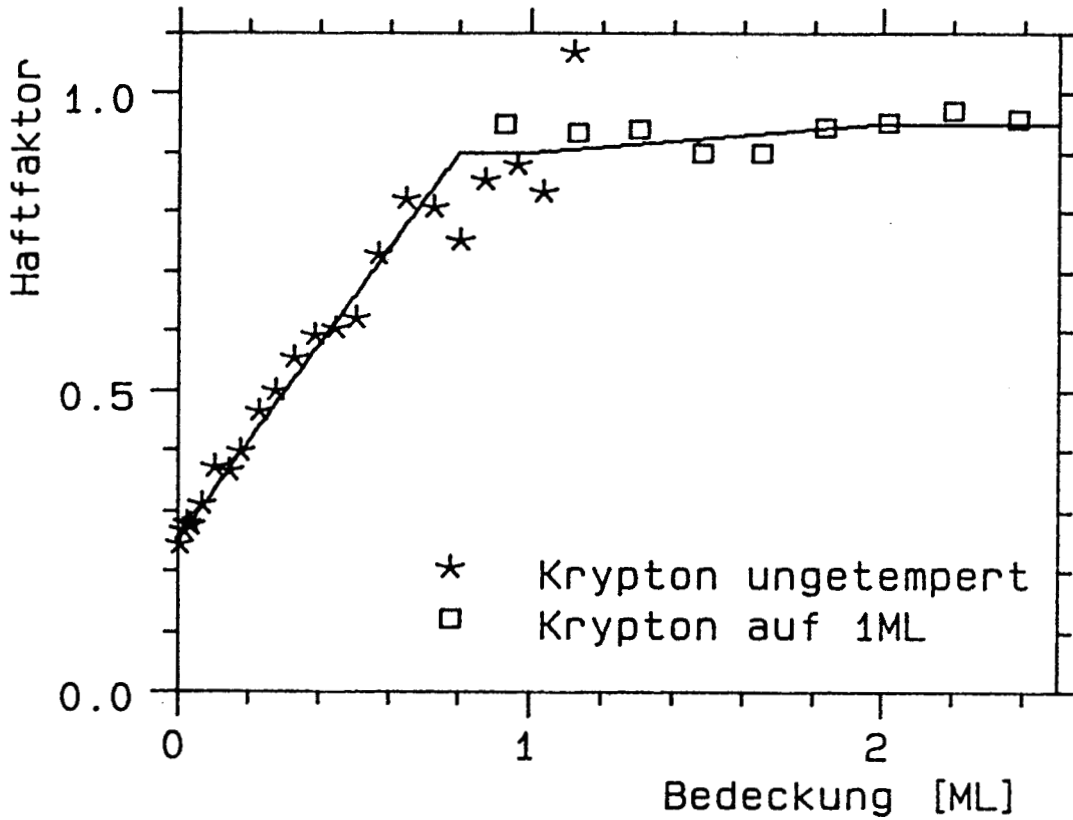


Abbildung IV.B.7: Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors für Krypton mit der Gas-temperatur 300 K. Sterne und Quadrate stellen die Meßdaten dar, die durchgezogene Linie das im Text besprochene Modell.

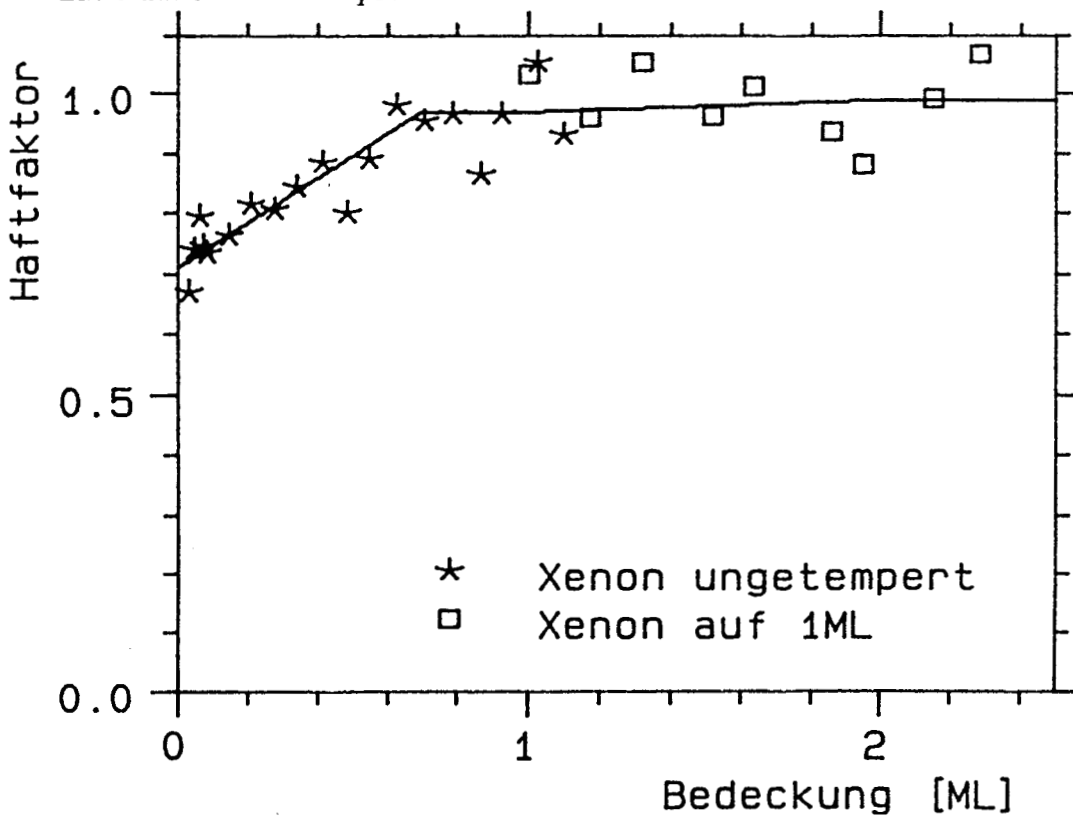


Abbildung IV.B.8: Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors für Xenon mit der Gas-temperatur 300 K. Es sind die Meßdaten eingezeichnet sowie durchgezogen das Modell des Kapitels IV.B.3.



mentellen Teil beschriebenen Methode mit der Dusche 1 durchgeführt. Die Gase Neon und Xenon wurden direkt gemessen (vergleiche Kapitel 'Experimentelles'), Argon und Krypton wurden durch Interpolation gewonnen. Dies ist möglich, da  $s_{NE} \simeq s_{XE} \simeq 1$  gilt, und für die dazwischenliegenden Gase keine Änderung zu erwarten ist. In jedem Fall wurde der Multilagenhaftfaktor (bei Bedeckungen  $> 3$  ML) als Referenz verwendet. Bei Neon ergibt sich  $s_{multi} > 0.95$  und bei Xenon  $s_{multi} > 0.985$  aus der direkten Messung bei 300 K Gastemperatur.

Bei der Bedeckungsabhängigkeit spielt die Vorgeschichte der Adsorbatschicht eine wesentliche Rolle. Eine getemperte – und damit eventuell zu Inseln geordnete – Schicht kann andere Eigenschaften haben als die gleiche Menge statistisch verteilter Atome. Bei Neon und Argon scheint das der Fall zu sein. Auf 1 ML ungetempertem Neon ist der Haftfaktor deutlich größer als auf einer getemperten Schicht. Argon zeigt das umgekehrte Verhalten, wegen Untergrundproblemen beim Dosieren ist diese Aussage jedoch unsicherer.

### IV.B.3 Einfache Modelle

Das einfachste denkbare Modell zur Beschreibung der Bedeckungsabhängigkeit, wie es auch in [8] verwendet wird, geht davon aus, daß es Unterschiede im Energieübertrag gibt je nachdem, ob ein Adsorbateilchen die Rutheniumoberfläche trifft oder ein bereits adsorbiertes Atom. Beiden Prozessen werden unterschiedliche aber bedeckungsunabhängige Haftfaktoren  $s_0$  und  $s_1$  zugeordnet. Jedes Atom, das auf der Oberfläche genügend kinetische Energie verloren hat, soll haften, unabhängig von den in der fraglichen Schicht zur Verfügung stehenden Plätzen. Im übrigen wird angenommen, daß die bereits adsorbierten Atome auf der Oberfläche statistisch verteilt sind und gemäß ihrer aufsummierten Einzelflächen zur Akkommodation beitragen. Der Haftfaktor ergibt sich dann aus dem flächenmäßigen Anteil und damit der Wahrscheinlichkeit für die beiden Stoßprozesse:

$$s = s_0(1 - \Theta) + s_1\Theta \quad (\text{IV.B.1})$$

- $s$  = Gesamthaftfaktor
- $s_0$  = Substrat-Haftfaktor
- $s_1$  = Adsorbat-Haftfaktor
- $\Theta$  = Bedeckung

Es gilt  $0 \leq \Theta \leq 1$ , d.h. das Modell gilt nur im Falle von lagenweisem Wachstum und innerhalb der 1. Lage. Es ergibt einen linear ansteigenden Haftfaktor (falls  $s_0 < s_1$ ), der nach der 1. Monolage sättigt. Der Zusammenhang zwischen Dosis  $D$  (in Monolagen bei  $s_0 = s_1 = 1$ ) und Bedeckung  $\Theta(D)$  (in Monolagen) ergibt sich durch Integration von  $s = d\Theta/dD$  zu:

$$\Theta = \frac{s_0}{s_1 - s_0} [\exp(D * (s_1 - s_0)) - 1] \quad \text{falls } s_0 \neq s_1 \quad (\text{IV.B.2})$$

$$\Theta = s_0 * D \quad \text{falls } s_0 = s_1$$

Durch Hinzunahme eines weiteren Terms, der den Anstieg in der 2. Monolage beschreibt ( $s_2 > s_1$ ), kann das Modell auf Multilagen erweitert werden:

$$s = s_0(1 - \Theta_1) + s_1(\Theta_1 - \Theta_2) + s_2\Theta_2 \quad (\text{IV.B.3})$$

$s_i$  = Haftfaktor der  $i$ -ten Lage

$\Theta_i$  = Bedeckung der  $i$ -ten Lage

es muß gelten  $\sum \Theta_i = \Theta$  sowie  $\Theta_{i+1} \leq \Theta_i$ .

Der Verlauf dieser Funktion gibt auch für Neon und Argon den Anstieg in der 2. Lage korrekt wieder, falls man annimmt, daß lagenweises Wachstum vorliegt.

Beide Modelle sind jedoch nicht in der Lage, die Sättigung des Haftfaktors bei allen Gasen unterhalb der Vollbedeckung der 1. Monolage zu erklären. Sie gehen von statistischer Verteilung der Atome aus, und erklären  $s_i$  aus dem Wirkungsquerschnitt des Einzelatoms, sowie dessen Akkommodationseigenschaften. Anschaulich ist jedoch leicht einzusehen, daß ein Stoßprozeß, der die Lücke zwischen mehreren adsorbierten Atomen trifft, u.U. vergleichbar effektiv hinsichtlich der Energieakkommodation ist wie der 'on top'-Treffer eines Atoms. Zum einen wird der Stoß in den seltensten Fällen senkrecht zur Oberfläche erfolgen, das Atom wird daher meist auch eines der seitlichen Adsorbatabatome treffen und zur Akkommodation mit benutzen. Zum anderen wird auch bei senkrechtem Einfall bei nicht exaktem Treffen der Lücke durch 'finite size' - Effekte Mehrfachreflexion verursacht, die zu effektiverer Energieakkommodation führt. Als Konsequenz ergibt sich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Bedeckung und dem Gesamtwirkungsquerschnitt der Schicht:

$$s = s_0(1 - q_1\Theta_1) + s_1(q_1\Theta_1 - q_2\Theta_2) + s_2\Theta_2 \quad (\text{IV.B.4})$$

$q_i$  = effektiver normierter Wirkungsquerschnitt eines Atomes

$s_i$  = Haftfaktor

$\Theta_i$  = Bedeckung in Monolagen

Auf geeignete Stufenfunktionen, die  $q_1\Theta_1 \leq 1$  und  $q_2\Theta_2 \leq 1$  bewirken, wurde wieder verzichtet.

Die Aufspaltung in einen Faktor  $q_i$ , der die Geometrie, und einen Faktor  $s_i$ , der den Energieübertrag beschreibt, ist sicher willkürlich, da ein Stoß mit dem Rand vermutlich anders akkommodiert als ein Stoß mit der Mitte einer Insel. Trotzdem gibt das Modell den Verlauf korrekt wieder:

Zunächst steigt der Haftfaktor bedeckungslinear an, wobei dieser Anstieg in den beiden ersten Modellen einen Akkommodationskoeffizienten größer als 1 für einen Stoß mit einem Adsorbatabatom vortäuscht. Wenn die Adsorbatschicht soweit geschlossen ist, daß die verbleibenden Lücken ausreichend klein sind, tritt Sättigung ein. 'Ausreichend'

bedeutet in diesem Zusammenhang, daß ein Stoß mit diesen Plätzen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit zum Haften führt, wie ein Stoß mit der Adsorbatschicht. Aus der Bedeckung, bei der die Sättigung auftritt, kann man vermuten, daß dies bei 'Einzellöchern' oder 'Doppellöchern' der Fall ist. Erst nach dem Auffüllen dieser Lücken, also beim Aufwachsen weiterer Lagen, steigt der Haftfaktor wieder.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Koeffizienten der Geraden gemäß dem letzten Modell – wie sie auch in den Abbildungen eingezeichnet sind – aufgetragen. Die Werte gelten für 300 K Gastemperatur. Da ein Zusammenhang zwischen der Ordnung der Adsorbatschicht und dem Haftfaktor im Prinzip möglich ist, wird zum Vergleich der Quotient  $d$  aus der Flächendichte der  $\sqrt{3}$ -Struktur und der Bulkflächendichte der Gase angegeben. Bei den in Frage kommenden Bedeckungen sind allerdings keine signifikanten Effekte zu beobachten:

**Tabelle IV.B.1:** Multilagenhaftfaktoren der Edelgase

	$s_0$	$s_1$	$1/q_1$	$s_2$	$1/q_2$	$d$
Neon	0.0042	0.50	0.67	0.95	1.0	0.45
Argon	0.13	0.77	0.80	0.96	1.0	0.65
Krypton	0.25	0.90	0.80	0.95	1.0	0.73
Xenon	0.71	0.97	0.70	0.99	1.0	0.85

$$T_g = 300 \text{ K und } T_s = 6.5 \text{ K}$$

An dieser Stelle wird noch kurz auf die Verlässlichkeit dieser Daten eingegangen: Der Quotient aus Bedeckung und Dosis würde selbst bei der sehr ungünstigen Differenzbildung noch eine formale Genauigkeit im Bereich von 5 – 10 % ergeben, wenn man nur die Reproduzierbarkeit eines Einzelspektrums betrachtet. Dies als die Genauigkeit der Daten zu bezeichnen, ist jedoch nicht angebracht, da sicher Details der Schichtpräparation, der Probensauberkeit und der Vorgeschichte der Präparation in den Haftfaktor eingehen. Diese Beiträge quantitativ zu erfassen, ist mit vertretbarem Aufwand jedoch nicht möglich.

## IV.C Diskussion der Adsorptionseigenschaften

Eine wichtige Fragestellung bei TPD ist, inwieweit die beobachtete Desorption den Adsorptionszustand auf der Probe wiedergibt. Die unterschiedlichen Temperaturen bei Adsorption und Desorption sind bei der Verwendung der Haftfaktordaten in der Desorptionsgleichung zu berücksichtigen. Einerseits stellt dies eine Einschränkung der Verwendbarkeit der Haftfaktor-Meßergebnisse dar, andererseits eröffnet es die Möglichkeit Informationen über den Zustand zum Zeitpunkt der Adsorption zu erhalten:

Bei Physisorption kann das Adsorbat, falls Adsorptionstemperatur und Dosiermenge es zulassen, in verschiedenen Moden aufwachsen. Aus den Desorptionmessungen geht hervor (vergleiche Kapitel V.B), daß bei Desorptionstemperatur die Schichten im wesentlichen lagenweise geordnet sind. Lediglich Neon weist innerhalb der 1. Schicht in geringem Ausmaß, unter manchen Umständen 3D-Wachstum auf. Der Haftfaktor aller untersuchten Edelgase zeigt innerhalb der 1. Lage ein damit übereinstimmendes Verhalten: er steigt gemäß der Ausbildung dieser Schicht linear an. Die Sättigung bei 70 % – 80 % einer Monolage deutet darauf hin, daß die Schicht zu diesem Zeitpunkt mit statistisch verteilten Löchern durchsetzt ist. Die restlichen 30 % des Adsorbats füllen die verbliebenen Löcher auf, eventuell durch Diffusion in der 2. Lage. Würden bereits bei der Adsorption die Atome vollständig zu Inseln clustern, wäre ein bei 100 % sättigender Haftfaktor zu erwarten. Bei Neon kann man aus dem weiteren Verlauf erkennen, daß auch die 2. Schicht lagenweise aufwächst. Sofortige Inselbildung führt daher in der 2. Lage zu einem Wirkungsquerschnitt von  $q_2 = 1$ .

Eine mögliche alternative Interpretation des nichtlinearen Bedeckungsverlaufs des Haftfaktors wäre durch mangelnde Adsorptionsplätze bei wachsender Bedeckung gegeben. Ein solches Modell würde jedoch implizieren, daß ein in der 2. Lage akkommodiertes Atom dort nicht haftet, im Widerspruch zum gemessenen Haftfaktor in dieser Lage. Außerdem ergäbe sich aus diesem Modell in grösster Näherung eine  $\Theta(1 - \Theta)$  Charakteristik und kein scharfer Knick. Auch die Größe der Steigung  $ds/d\Theta$ , die sich aus dem Produkt  $s_1q_1$  zu  $> 1$  ergibt, ließe sich selbst im Niederbedeckungsbereich nur schwer erklären. Damit kann dieses Modell ausgeschlossen werden.

Schließlich soll der Vollständigkeit halber noch erwähnt werden, daß das Besetzen der Lücken keine notwendige Eigenschaft des favorisierten Modells ist. Alternativ wäre denkbar, daß durch 'Turmbildung' das Produkt aus bedeckter Fläche und lokaler Effizienz der Akkommodation annähernd konstant bleibt. Da dem Energiegewinn durch Besetzen der Lücken nur der Entropieverlust durch das Ordnen der Schicht entgegensteht, erscheint das Auffüllen der Lücken bei 70 % einer Monolage jedoch deutlich realistischer.

Der Einfluß des Temperns auf das Aufwachsen der 2. Schicht ist bei Neon groß. Ungeordnetes Wachstum, bei dem eventuell 'Türme' vorkommen, führt zu einer Verschiebung der Bedeckungsskala der 2. ML um den gleichen Betrag wie in der 1. ML. 30 % Lücken in der jeweiligen Schicht führen zu keiner Abnahme des Haftfaktors, 30 % höhere Belegung der 3. ML erhöhen den Haftfaktor, da zwischen der 2. und 3. Monolage der Haftfaktor von  $0.5 \rightarrow 0.95$  steigt.

Im Gegensatz dazu steht eine Erhöhung des Haftfaktors durch Tempern bei Argon. Dies ist kompatibel mit dem bei diesem Gas geringeren effektiven relativen Wirkungsquerschnitt. Bereits 20 % Lücken in der Schicht senken den Haftfaktor. Eventuelle 'Türme' mit nur geringfügig höherem Akkommodationskoeffizienten ( $0.77 \rightarrow 0.96$ ) können das nicht ausgleichen. Man muß gerade bei Argon allerdings die Meßgenauigkeit im Auge behalten. Wie der Verlauf des Haftfaktors oberhalb 2 ML zeigt, ist die

Reproduzierbarkeit schlecht.

Bei Krypton ist der bereits bei Argon zu beobachtende Effekt, daß die Senkung des Haftfaktors durch Löcher die Erhöhung durch 'Türme' überwiegt, sichtbar. Da die 1. und 2. Lage gleiche Akkommodationskoeffizienten  $\alpha$  aufweisen, ist dies nicht verwunderlich.

Xenon zeigt, aufgrund der geringen Unterschiede aller Akkommodationskoeffizienten, keine Veränderungen im Haftfaktor durch Tempern.

Falls gravierende Umordnungsvorgänge in der adsorbierten Schicht stattfinden, erwartet man, daß dies auch im Haftfaktor zum Ausdruck kommt. Der geringe Einfluß der Proben temperatur auf den Haftfaktor untermauert den Schluß, daß das beobachtete Desorptionsverhalten, insbesondere die Lagenstruktur, weitgehend mit dem Adsorptionsverhalten übereinstimmt. Der geringe vorhandene Einfluß wird folgendermaßen interpretiert:

Der Abfall des Haftfaktors von Argon oberhalb von 8 K und von Krypton oberhalb von 12 K um jeweils ca. 11 % ist korreliert mit Veränderungen im LEED-Bild. Die Reflexe werden bei dieser Temperatur wesentlich schärfer; dieser Vorgang ist irreversibel. In TPD ist bei dieser Temperatur Desorption zu beobachten, ca. 0.1 % der adsorbierten Schicht desorbiert. Auf die Einzelheiten wird im Zusammenhang mit den Desorptionsmessungen noch eingegangen werden. Die einfachste Erklärung ist das Einsetzen der Diffusion bei dieser Temperatur. Vermutlich werden die auf der Oberfläche zunächst statistisch verteilten und mit  $q_1 > 1$  zum Haften beitragenden Atome beweglich, und lagern sich zu Inseln zusammen.  $q_1$  nähert sich dadurch 1 und der Haftfaktor sinkt. Der Abfall des Haftfaktors von Neon um ca. 25 % mit steigender Proben temperatur hat vermutlich die gleichen Ursachen. Das Fehlen dieser Struktur bei Xenon – obwohl gerade hier der Umordnungsübergang in LEED und TPD besonders gut beobachtbar ist – liegt an dem geringen Unterschied der Akkommodationskoeffizienten von 0.71 und 0.97 zwischen sauberer Oberfläche und Einzelatomen.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß Wilzen, Andersson und Harris 1988 bei  $H_2$  auf Cu(100) ein ähnliches vorzeitiges Sättigen des Haftfaktors beobachteten. Sie führten dieses Verhalten allerdings auf zu geringe Diffusionslänge in der 2. Lage aufgrund der Substrattemperatur, die oberhalb der Desorptionstemperatur der 2. ML lag, zurück [1].

Alle Gase adsorbieren also in Strukturen mit statistisch verteilten Fehlstellen. Bei ausreichend hoher Substrattemperatur lagern sie sich zu Inseln zusammen, dem Zustand aus dem sie auch desorbieren. Um Einzelheiten dieses Vorgangs zu beobachten, bietet sich eine Meßserie an, die in dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden konnte:

Die Messung der Bedeckungsabhängigkeit der Haftfaktoren als Funktion der Proben temperatur.

\* Die Haftfaktoren sollten bei allen Temperaturen oberhalb des Einsetzens der Diffusion erst bei 100 % Bedeckung Sättigung zeigen.

- \* Aus dem Verhalten des Haftfaktors bei Proben Temperaturen oberhalb der Desorptionstemperatur der 2. Lage kann man – nach Aufstellen eines geeigneten Modells – auf die Diffusionsvorgänge, die nach der vorübergehenden Adsorption in der 2. Lage zum 'Einrasten' in die 1. Lage führen, schließen.

Atomstoßinduzierte Desorption (AID) kann bei Neon mit  $T_g = 550$  K nachgewiesen werden. Dieser recht interessante Effekt ist, falls die Temperatur des Gasstrahls nicht grundsätzlich erhöht wird, u.U. auf Neon und Helium beschränkt, da die höhere Bindungsenergie anderer Gase tendenziell höhere Gastemperaturen erfordert. Wasserstoff und Deuterium haben aufgrund ihrer Zweiatomigkeit vermutlich effektivere Akkommodationskanäle und der Effekt tritt daher erst bei sehr viel höheren kinetischen Energien auf. AID wird im Zusammenhang mit den Isotopenexperimenten zur Schichtdurchmischung noch einmal diskutiert.

Der Stoßprozeß mit der unbedeckten Oberfläche wird durch die quantenmechanischen Rechnungen von Brunner und Brenig innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen wiedergegeben, wenn man vom Temperaturbereich oberhalb von 400 K bei Neon absieht. Für die Akkommodation ist die Ankopplung der Gasatome an das Phononenspektrum verantwortlich. Der überwiegende Teil der Stöße erfolgt dabei vollständig elastisch. Diese klassisch verbotene 'Null-Phononenlinie' ist das überraschendste Ergebnis der Messungen und des Modells. 1969 schreibt Goodman im Zusammenhang mit der Akkommodation von He auf W: ...there are no grounds for concluding, on the base of these comparisons, that a classical model is inadequate for dealing with accommodation of He – W [2]. Die gute Übereinstimmung der Daten mit dem klassischen Modell bei He/W ließen es unwahrscheinlich erscheinen, daß für das 5-fach schwerere Ne quantenmechanische Rechnungen notwendig sind. Die vorliegenden Daten und die Rechnungen zeigen, daß diese Annahme falsch ist [3].

Die gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung macht es unwahrscheinlich, daß elektronische Beiträge, gemäß dem Modell von Schönhammer und Gunnarson, eine Rolle spielen; ausgeschlossen werden können sie natürlich nicht. Die Bedingungen unter denen bei Xenon Elektron-Lochanregungen definitiv beobachtet werden konnten, weichen jedoch, sowohl was das Substrat (InP) als auch den Energiebereich (2 – 10 eV) angeht, deutlich von den hier vorliegenden [4] ab.

Dem klassischen Modell von Tully kann man – trotz des Fehlens des elastischen Stoßes – entnehmen, daß Energiebeiträge parallel zur Oberfläche für die Energieakkommodation der Senkrechtkomponente auf der unbedeckten Oberfläche unwichtig sind. Die notwendige Akkommodation der Parallelenergie erfolgt – nach einigen (typisch 10) Platzwechseln auf der Oberfläche – möglicherweise an Stufen oder Verunreinigungen. Gerade die haftenden Atome (geringe Senkrechtkomponente der Energie) weisen, aufgrund der quasithermischen Verteilung, mit höherer Wahrscheinlichkeit große Parallelkomponenten auf. Eine Einschränkung durch die zur Verfügung stehenden Defekt-Plätze ist jedoch auch auf der bedeckten Oberfläche nicht zu beobachten. Bei höheren Bedeckun-

gen erfolgt die Parallelakkommodation vermutlich an adsorbierten Atomen. Wesentlich ist, daß dieser Prozeß der Parallelakkommodation nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Am Schluß der Diskussion soll noch ein Vergleich mit den Literaturwerten erfolgen. Hierzu werden noch einmal die wichtigsten experimentellen Ergebnisse und Literaturwerte zusammengefaßt (Gastemperatur 300 K):

**Tabelle IV.C.1:** *Multilagenhaftfaktoren auf anderen Substraten*

	Ru(001)			Ni(111)		W(poly)
	$s_0$	$s_1$	$q_1$	$s_0$	$s_1$	$\alpha$
Neon	0.0042	0.50	1.50			0.042
Argon	0.13	0.77	1.25	0.35	1.0	0.27
Krypton	0.25	0.90	1.25	0.45	1.0	0.41
Xenon	0.71	0.97	1.43	0.72	1.0	0.67

In allen Messungen wird deutlich, daß der Energieübertrag an das Substrat mit steigender Masse der Edelgasatome effektiver wird. In  $s_1$  von Ru kommt dies sogar noch für die 2. Monolage zum Ausdruck, bei Nickel ist dieser Effekt eventuell durch die Meßgenauigkeit überdeckt. Nachdem die 2. Monolage gefüllt ist, ist der Energieübertrag annähernd perfekt. Der mit der Bedeckung abfallende Haftfaktor von Xenon auf Ni(100) [5] erscheint aus der Sicht der hier durchgeführten Experimente unerklärlich. Es ist nicht einzusehen, warum der Haftfaktor bei ca. 1 ML ein Minimum aufweisen oder in den höheren Lagen signifikant vom Substrat abhängen soll. Die übrigen Referenzen stehen in keinem Widerspruch zu den hier vorgestellten Daten. Die Bedingung  $\alpha \geq s_0$  ist trotz der unterschiedlichen Substrate im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt.

# Kapitel V

## DESORPTIONSKINETIK

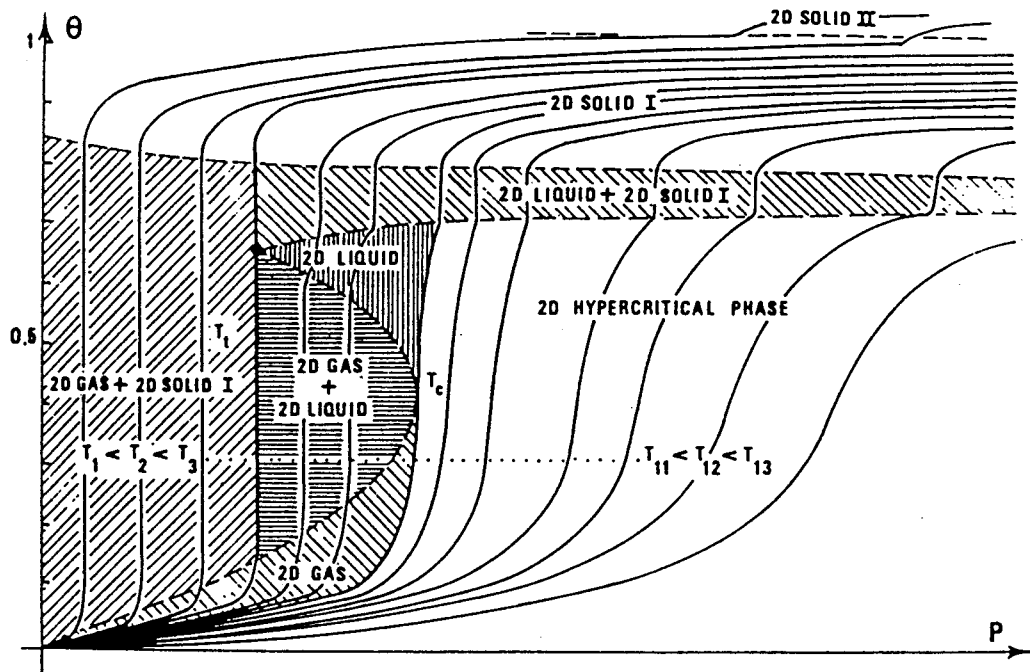
### V.A Überblick

Die zwei- und dreidimensionale Struktur physisorbierter Adsorbatschichten ist seit langem Gegenstand intensiver Untersuchungen mit dem Ziel, auf mikroskopischer Ebene Einblick zu erlangen. Als Modellsysteme für Struktur und Phasenübergänge haben sich im Laufe der Zeit Edelgase auf Graphit etabliert. Die ersten Messungen an diesen Systemen wurden in Kryostaten im Gleichgewicht mit der 3D-Gasphase durchgeführt. Die Oberfläche liegt, durch die Verwendung von sehr feinem Graphitpulver, bei diesen Messungen in der Größenordnung von  $500 \text{ m}^2$ , bei einem Volumen von  $100 \text{ cm}^3$ . Dadurch wird es möglich, die spezifische Wärme direkt zu messen, eine klassische Methode zur Untersuchung von Phasenübergängen. Auch die Aufnahme von Isothermen ist auf diesem Weg sehr präzise durchführbar. Zieht man die thermodynamischen Zusammenhänge zu Rate, so ist ein vollständiges Phasendiagramm erstellbar [1-4]. Aus ihm sind auch un schwer die latenten Wärmen der Phasen bei ihrer Verdampfung zu ermitteln: Für die erste Lage ergeben sich Enthalpien, die zwischen 60 % und 20 % über dem Bulkwert liegen, wobei der Prozentsatz mit steigender Gasmasse sinkt.

Natürlich kann man aus den Isothermen die räumliche Anordnung der Atome auf dem Substrat nicht klären. Zur Strukturbestimmung wird daher LEED, RHEED, THEED und Neutronenstreuung eingesetzt. Als Substrat dienen Graphitplatten, die an Luft z.B. mit 'Scotch tape' gespalten werden [5], um eine definierte Bruchfläche zu erzielen. In einem anderen Fall werden 200 übereinandergelegte Platten mit einer Fläche von je  $3 \text{ cm}^2$  bei 0.4 mm Dicke verwendet, um die Oberfläche für Neutronenstreuung ausreichend groß zu machen [6].

Das Ergebnis dieser Bemühungen kann, sehr grob, folgendermaßen zusammengefaßt werden: In der 1. Monolage wird bei den Edelgasen Ne, Ar, Kr, Xe auf der hexagonalen Graphitfläche bei geringen Bedeckungen zunächst eine 2D-Gasphase beobachtet. Mit wachsender Bedeckung tritt man in ein Koexistenzgebiet mit einer kondensierten Phase ein, das bei weiterer Steigerung der Bedeckung in die reine kondensierte Phase





**Abbildung V.A.1:** Abb. V.A.1 zeigt ein typisches Phasendiagramm, wie es die schweren Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe auf Graphit aufweisen [1]. Es stammt aus Gleichgewichtsexperimenten,  $P$  ist der dreidimensionale Gasdruck.

übergeht. Bei ausreichend hohen Drücken ist auch eine flüssige Phase zu beobachten, gekoppelt mit einem Tripelpunkt. Ein typisches Phasendiagramm zeigt Abb.1, es ist [1] entnommen. Die Isothermen der Monolage zeigen den Koexistenzbereich durch einen senkrechten Übergang im  $p\theta$ -Diagramm an, oberhalb des kritischen Punktes fehlt dieser Bereich. Um eine Vorstellung der relevanten Temperaturen zu vermitteln, sind hier die kritischen Punkte der Adsorbate auf Graphit aufgelistet: 15.8 K (Ne), 57 K (Ar), 85 K (Kr) und 117 K (Xe) [7-15]. In den folgenden Kapiteln wird sich zeigen, daß die typischen Desorptionstemperaturen der Gase von der Ru(001) Fläche bei 65 % der kritischen Temperaturen auf Graphit liegen. Geht man von ähnlichen Werten auf Ruthenium aus, so finden alle Desorptionmessungen deutlich unterhalb des kritischen Punktes statt.

Neben dieser 'groben' Einteilung kann mittels der Streumessungen die kondensierte Phase in eine Reihe von Subphasen unterteilt werden. Die meist zunächst zu beobachtende Struktur  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  wird mit zunehmender Bedeckung oft inkommensurabel, z.B. bei Neon zu einer  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}R19^\circ$ , oder einer um  $17^\circ$  gedrehten Phase [5,6,16,17,18].

Außer der zweidimensionalen Struktur ist ein interessanter Punkt das Benetzungsverhalten der dickeren Schichten. Als Meßmethode kommt dabei zusätzlich Ellipsometrie zum Einsatz. Übereinstimmend wird für die Edelgase außer Neon epitaxiales Wachstum beobachtet [19-32]. Ar, Kr und Xe wachsen also mit der gleichen hexagonalen Struktur, wie sie in Edelgaskristallen (fcc) beobachtet werden kann, wobei für Kr sogar die Folge der Stapelebenen zur Abgrenzung von hcp gegen fcc untersucht wurde [19]. Für Neon sind die Wetting-Ergebnisse widersprüchlich: Bis zur 2. Lage ist das epitaxiale Wachstum

unbestritten, bei höheren Bedeckungen wird mit RHEED Stranski-Krastanov Wachstum beobachtet (8K) [20], aus Isothermen hingegen wird auf Vollmer-Weber Wachstum geschlossen (15K) [21]. Die Diskrepanz wird durch einen 'wetting transition' erklärt. Auch ein 'roughening transition' [22,23] wird beobachtet. In der Diskussion wird auf diese Daten noch genauer eingegangen. Wichtig ist noch die Beobachtung, daß Relaxationszeiten in den Pulverproben das Abkühlen mit maximal 5 K/h erlauben [24].

Neben diesem sehr gut untersuchten Substrat Graphit sind die Metalle recht spärlich vertreten. Die Ursache ist in erster Linie in dem größeren Aufwand zu suchen, der mit den Messungen an sauberen Einkristallen mit einer Fläche von ca. 1 cm<sup>2</sup> verbunden ist. Die wenigen Messungen auf Metallkristallen sind andererseits zum Teil von wesentlich höherer Aussagekraft, da meist langsame Elektronen oder He-Atome an der Oberfläche gestreut werden, die zerstörungsarme (LEED) oder sogar zerstörungsfreie (MBS) Untersuchung von Strukturdetails erlauben. Auf sie wird im Anschluß an die Vorstellung der Daten aus dieser Arbeit eingegangen werden.

Um dem Leser den Überblick in den folgenden Kapiteln zu erleichtern, in denen zunächst die Meßergebnisse im Detail vorgestellt werden, sind hier einige wichtige Befunde, die im folgenden mit den gewonnenen Daten belegt werden, vorangestellt:

- \* Die Energetik aller Edelgase erzwingt lagenweise Anordnung bis mindestens zur 5. Lage. Die Kinetik verhindert bei tiefen Temperaturen zunächst das Ausbilden dieser Lagenstruktur, bei Neon kann dieses Nichtgleichgewicht bis zur Desorptionstemperatur bestehen bleiben, je nach Sauberkeit der Probe und Anzahl von Defekten. Die Lösung der kinetischen Hemmung kann mit HRTPD und LEED beobachtet werden.
- \* Alle Edelgase zeigen Nichtgleichgewichtseffekte, die von der Konfiguration des Adsorbats vor Desorptionsbeginn abhängen, nicht jedoch von dem Temperaturpfad, über den die Desorption durchgeführt wird. Die Konstanz der Kurvenform der ITPD-Spektren bei Variation der Desorptionszeit um 3 Zehnerpotenzen ist ein Beleg dafür. Die Effekte steigen mit der Masse der Edelgase.
- \* Zwischen Desorptionsspektren von getemperten und ungetemperten Schichten besteht kein wesentlicher Unterschied, Desorptionsenergien und Vorfaktoren sind gleich. Lediglich im Bereich kleiner Bedeckungen kommt es, insbesondere bei Neon aufgrund der kinetischen Hemmung, zu geringen Abweichungen.
- \* Desorptionsenergie und Vorfaktor sind im wesentlichen bedeckungsunabhängig, geringe beobachtete Abweichungen sind fast ausschließlich auf Kompensationseffekte und andere Artefakte zurückzuführen. Zwischen den verschiedenen Auswerteverfahren treten Abweichungen auf, die auf Unzulänglichkeiten der aus bedeckungsvariierten Spektren gebildeten Isosteren zurückzuführen sind. Prinzipiell ist zu be-

achten, daß die HRTPD-Methode die Parameter als Funktion der Start-Bedeckung liefert, die isothermen Auswertungen hingegen als Funktion der Rest-Bedeckung.

- \* Die ITPD-Spektren weisen im wesentlichen zwei Regime aus, die mit dem 2D-Gas und der kondensierten Phase der gängigen Modelle zu identifizieren sind. Typische Eigenschaften der gemessenen Phasengrenze stehen dazu im Widerspruch, insbesondere die fehlende Temperaturabhängigkeit und die starke Start-Bedeckungsabhängigkeit. Die starke Konfigurationsabhängigkeit der Desorptionsrate zeigt die Insuffizienz der gängigen analytischen Modelle und zeigt den Weg, auf dem Verbesserungen des theoretischen Verständnisses erreicht werden können.
- \* Die Desorptionsordnung ist in dem Niederbedeckungsregime  $\geq 1$ , wobei die größeren Werte vermutlich Artefakte sind. Im Hochbedeckungsregime schwankt die Ordnung zwischen 0.05 und 1, je nach Gas und Temperatur. Das konfigurationsabhängige Nichtgleichgewicht ist hier am deutlichsten.

## V.B 3D-Wachstum, 2D-Struktur, Phasenübergänge, Koadsorbate

### V.B.1 Neon

#### V.B.1.a Wachstumsverhalten - Peakidentifikation

Ein Überblick über das Thermodesorptionsverhalten von Neon ist in Abb.1 zu sehen. In dem Satz von Spektren wurde die Startbedeckung variiert. Die lineare Heizrate betrug 0.2 K/s, die gleiche Heizrate bei der alle TPD-Spektren von Neon aufgenommen wurden. Die einzige Ausnahme bilden die Serien mit Heizratenvariation. Die Spektren entstanden nach relativ hohen Dosen von ca. 100 bis 200 Ex. Wie man sieht, ist die Desorptionsrate reich an Struktur. In der linearen Darstellung sind jedoch wesentliche Teile dieser Struktur nicht beobachtbar. Betrachtet man die Spektren in HRTPD-Darstellung (Abb.2), so wird ein weiterer Peak bei ca. 13.5 K sichtbar. Eine andere Präparation der Neonschicht führt zu neuen Peaks bei 8 K und 15 K und verschiebt die 'Entstehung' des 9 K - Peaks deutlich vor die volle Ausprägung des 11 K - Peaks (Abb.3). Wie kann man diese Peakserie verstehen?

Nach herkömmlicher Interpretation ordnet man jedem Desorptionspeak einen Adsorbatzustand auf dem Substrat zu. Dies bedeutet, daß, je nach Zählweise, 6 bis 8 Zustände mit unterschiedlichen Bindungseigenschaften auf der Oberfläche vertreten sein müßten. Wenn man die Motivation für die Messungen – die Einfachheit des Systems Edelgas / Metall – in Betracht zieht, ist dies ein überraschendes Ergebnis.

Da es sich um Physisorption handelt, ist 3-dimensionales Wachstum möglich und es liegt nahe, die Peaks mit den verschiedenen Lagen in Verbindung zu bringen. Die unterste

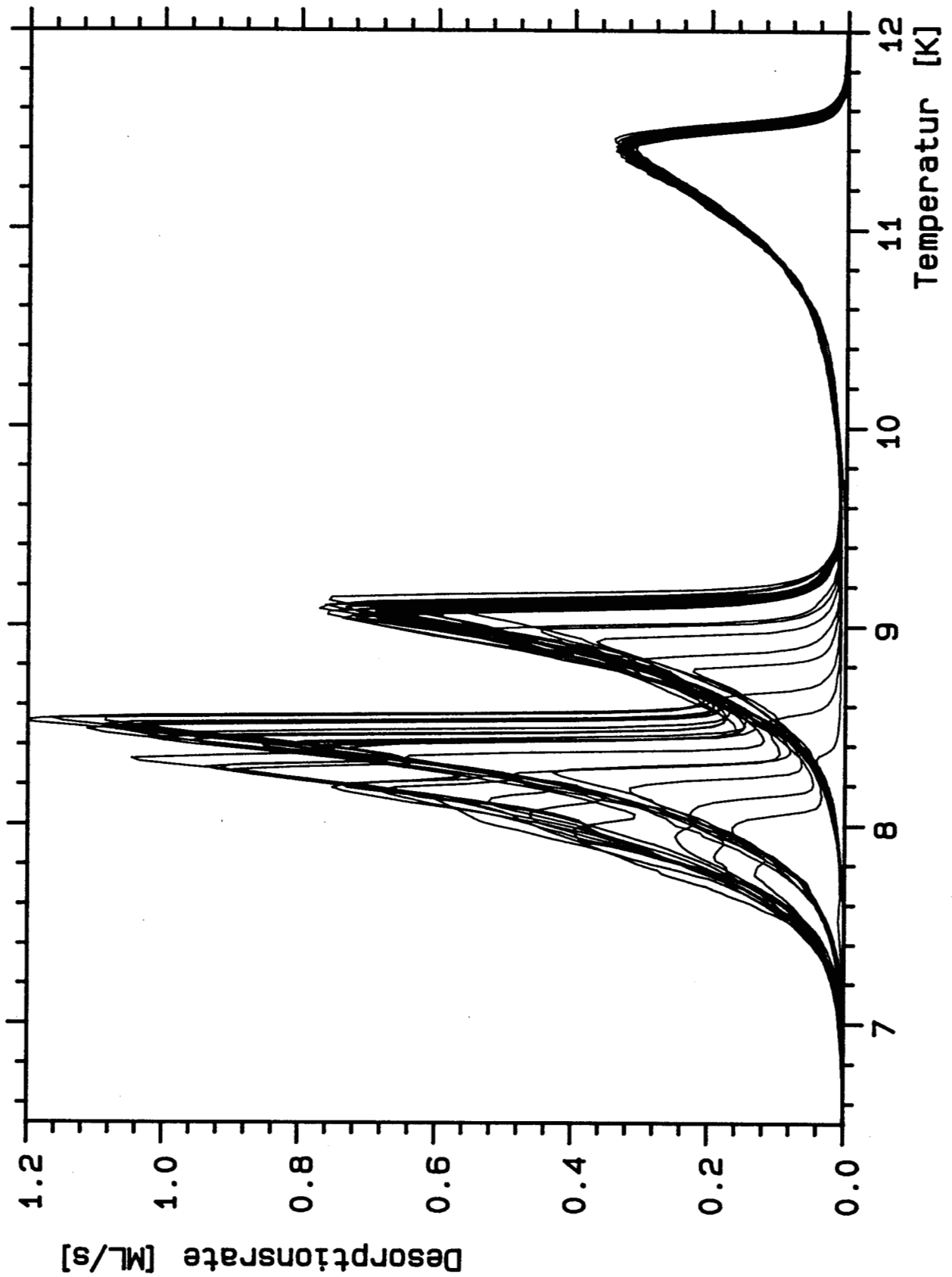


Abbildung V.B.1: Neon-TPD-Spektren mit Bedeckungen von 1.0 bis 4.9 ML. Die Schichten entstanden durch Dosieren auf eine getemperte Monolage. Die Heizrate betrug 0.2 K/s.

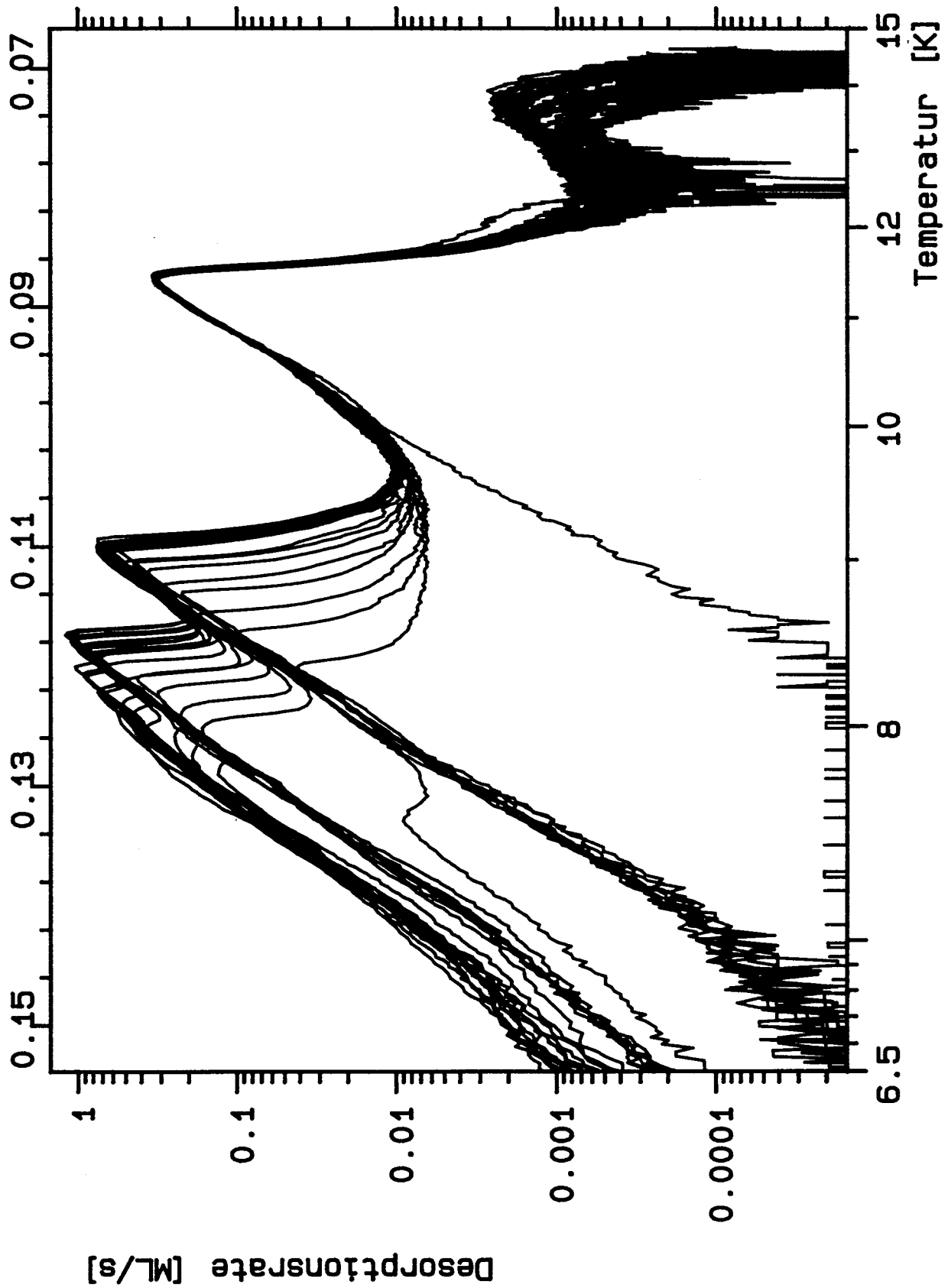


Abbildung V.B.2: Die Spektren der Abb. V.B.1 in HRTPD- Darstellung, in der ein weiterer Peak bei 13.5 K sichtbar ist.

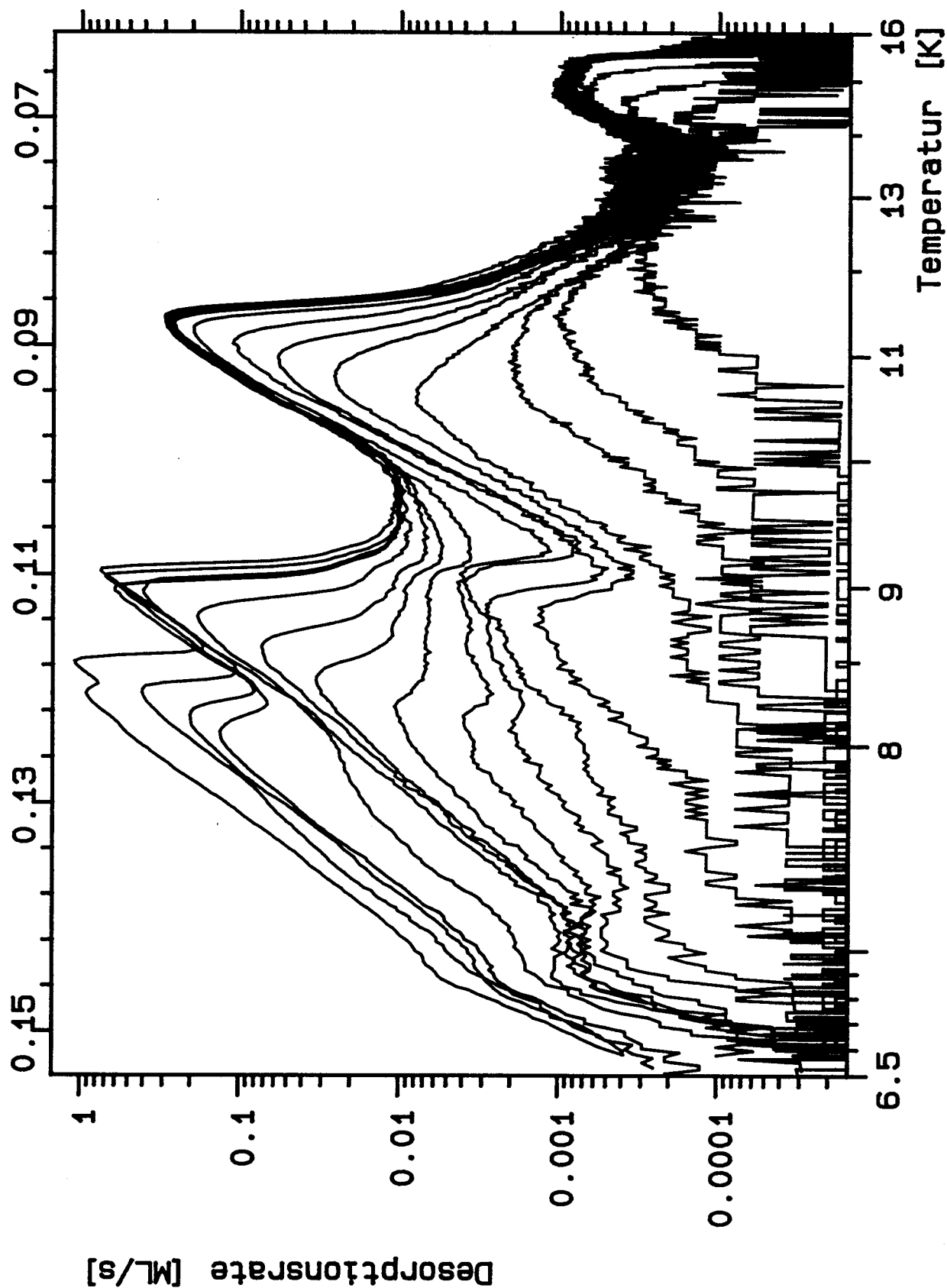


Abbildung V.B.3: Neon- TPD- Spektren mit Bedeckungen bis 4.57 ML, die durch direktes Dosieren entstanden.

Lage ist vermutlich am stärksten gebunden, hat also die höchste Desorptionstemperatur, der Peak liegt am weitesten rechts. Die weiteren Lagen hätten bei epitaxialem Wachstum sinkende Bindungsenergien und würden bereits bei niedrigeren Substrattemperaturen desorbieren. Mit zunehmendem Abstand vom Substrat erwartet man, daß dessen Einfluß sinkt und schließlich verschwindet. In Abb.1 ergäben sich also – von rechts nach links – zunächst die Monolage bei ca. 11.5 K und dann weiter die Lage 2 bis 4 bei 9 K, 8.5 K und 8.3 K. In Abb.2 kann man ansatzweise bei 8 K den Beginn der 5. Lage erkennen.

Wie ist der Peak bei 13.5 K zu erklären? Mengemäßig kommt er nicht als 1. Lage in Betracht; aus diesem Zustand desorbieren weniger als 1 % einer Monolage, er ist daher nur auf der stark flächenverzerrenden HRTPD-Abbildung zu erkennen. (Die genaue Definition für die Menge 1 ML wird im folgenden noch diskutiert). Auch Abb.3 schließt diese Interpretation des 13.5 K-Peaks aus, da er dort gänzlich fehlt. Statt dessen ist in Abb.3 ein weiterer Peak bei 15 K zu sehen, dessen Fläche etwa 0.6 % einer Monolage umfaßt, sowie ein Peak bei 7 K und einer bei 9 K. Letzterer hebt sich von der vermuteten 2. Monolage aufgrund seines Verlaufs bei Bedeckungsänderungen deutlich ab. Bei dieser Schichtpräparation muß also zumindest eine der Annahmen falsch sein: entweder 1) die beschriebene Peakzuordnung oder 2) die Vermutung von epitaxialem Wachstum. Die wesentliche Eigenschaft der Epitaxie ist, daß die darunterliegende Schicht – z.B. die 1. Monolage – ganz gefüllt ist, bevor das Aufwachsen der nächsten Lage beginnt. Der als 2. Monolage interpretierte Peak bei 9 K ist bereits deutlich vor Sättigung des Monolagenpeaks bei 11.5 K sichtbar. Vollständig epitaxiales Wachstum liegt also nicht vor.

Wie kann man mittels der vorhandenen HRTPD-Spektren eine eindeutige und konsistente Interpretation finden? Eine zentrale Rolle bei mehrlagigem Wachstum spielt die in einer Schicht enthaltene Menge. TPD ist eine Meßmethode, die bei beliebiger Schichtdicke ein mengenproportionales Signal liefert. Dies bedeutet, daß das Integral der aus jeder Schicht desorbierenden Teilchen unter zwei Bedingungen gleich sein muß:

- Die Schicht ist ganz gefüllt.
- Die Dichte der Schichten ist gleich.

Die 1. Bedingung bedeutet epitaxiales Wachstum, was wir überprüfen wollen. Trotzdem kann man in jedem Fall davon ausgehen, daß der flächenmäßige Füllungsgrad einer höheren Schicht nicht größer sein kann als der einer darunterliegenden Schicht. Das Verhältnis der Dichten ist zunächst nicht festgelegt. Es erscheint jedoch plausibel, daß die Dichte der untersten Lage höchstens geringfügig über der Dichte der höheren Lagen liegt. Dies ergibt sich aus der Annahme, daß in den obersten Lagen einer beliebigen dicken Schicht kein Einfluß des Substrats mehr spürbar sein kann. Diese Lagen müssen sich daher der Struktur eines ungestörten Edelgaskristalls nähern, einem fcc-Kristall. Da der Abstand in einem solchen Kristall im wesentlichen dem doppelten Van der Waals

Radius entspricht, ist eine wesentliche Kompression ohne erheblichen Energieaufwand kaum denkbar. Eine solche Schicht hat also, mit der in diesem Zusammenhang notwendigen Genauigkeit, die größte denkbare Dichte. (Ein Problem bei diesen Überlegungen ist, daß es zunächst nicht bekannt ist, in welcher Orientierung der Kristall aufwächst. Diese Unklarheit wird durch LEED-Messungen, die noch beschrieben werden, behoben.) Eine kleinere Dichte der 1. Monolage ist jedoch denkbar, falls der Substrateinfluß das Adsorbat zu einer meist kommensurablen Struktur mit einem größeren Gitterabstand zwingt.

Es muß also überprüft werden, ob die vermutlich von höheren Lagen stammenden Peaks kein anderes Integral aufweisen als die darunterliegenden Peaks bzw. als es dem zu erwartenden Dichteunterschied entspricht. Sofort stellt sich die Frage: 'Welchen Anteil muß man einem Peak zurechnen?' Zwei Zuordnungen bieten sich an:

In Abb.2 kann man durch die gemeinsame Anstiegsflanke aller Peaks bei 9 K eine nach rechts geneigte Gerade ziehen und ebenso durch die Flanke des Peaks bei 11.5 K. Der Verlauf suggeriert, daß die Fläche, die zwischen diesen etwa parallelen Geraden liegt, zu diesem Peak gehört. Diese Interpretation geht von der Annahme aus, daß zu jedem Zeitpunkt Desorption aus jeder Lage möglich ist und auch stattfindet. Sicher eine unsinnige Annahme falls eine Lage von der nächsten bedeckt ist.

Die zweite Extremannahme ist, daß erst bei vollständiger Entleerung einer höheren Lage die darunterliegende zur Desorption beitragen kann. Dies setzt voraus, daß entweder die obere Lage ausreichend beweglich ist, um eventuelle Lücken, die durch Desorption im bereits freiliegenden Teil der unteren Lage entstehen, aufzufüllen, oder, daß solche Lücken aufgrund des Unterschieds in der Desorptionsenergie vernachlässigbar selten entstehen. In diesem Fall muß man die Peakfläche beginnend von der abfallenden Flanke des Peaks der oberen Lage bis zur abfallenden Flanke des unteren Peaks rechnen. Neben diesen beiden Grenzfällen sind selbstverständlich alle Zwischenwerte denkbar, z.B. daß der bereits freiliegende Teil der unteren Lage zur Desorption beiträgt, die Löcher jedoch nicht von der oberen Lage aufgefüllt werden.

Angesichts dieser großen Bandbreite der Möglichkeiten erscheint es unwahrscheinlich, daß ein aussagekräftiges Resultat aus den Ratenintegralen gewonnen werden kann. Um Gesetzmäßigkeiten trotzdem ermitteln zu können, wird eine Darstellungsart angewandt, die im Teil Grundlagen bereits besprochen wurde, die Lagendarstellung. Abb.4 zeigt den vollständigen Satz von Kurven der Meßreihe, aus der auch die Spektren der Abb.1 und 2 stammen. Die Abszisse ist suggestiv bereits in Monolagen beschriftet. Es zeigt sich, daß eine Reihe von Annahmen erfüllt ist, die die Interpretation sehr erleichtern: Die als Lagen interpretierten Peaks 1 bis 5 wachsen jeweils erst nach Sättigung der vorigen Lage auf. Sie weisen mit einer Genauigkeit von 2 % die gleiche Bedeckung auf. Dieses Ergebnis ist nur bei konstanter Dichte aller Schichten, epitaxialem Wachstum und dem diskutierten zweiten Grenzfall hinsichtlich der Beweglichkeit oder Bindungsenergie der oberen Lage möglich. Damit ist die Deutung der Peaks 1 bis 5, nämlich daß sie von unterschiedliche



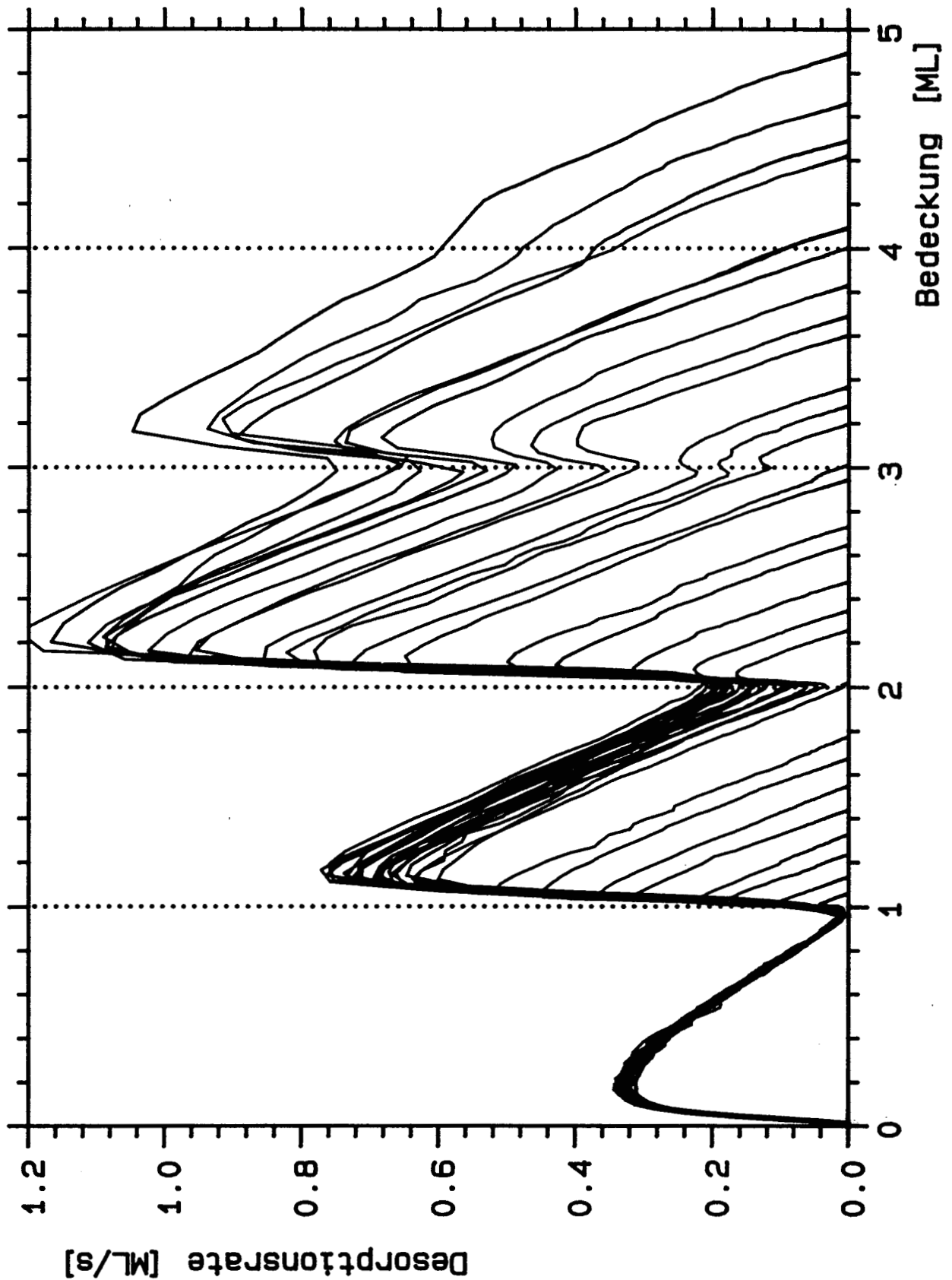


Abbildung V.B.4: Die Spektren der Abb. V.B.1 und 2 in der Lagendarstellung. Man erkennt die jeweils gleichen Ratenintegrale der einzelnen Lagen.

Lagen herrühren, gesichert.

Wie läßt sich das offensichtlich nicht epitaxiale Wachstum der Neonschicht aus Abb.3 erklären? Zunächst zur **Schichtpräparation**:

Zur Erzeugung einer getemperten 1. Monolage wird zunächst das Substrat bei 6.5 K einer Neondosis ausgesetzt, die eine Bedeckung von ca. 1.5 ML erzeugt. Diese Schicht wird anschließend mit 0.2 K/s geheizt, wobei mit dem QMS die Desorptionsrate beobachtet wird. Der Heizvorgang wird abgebrochen, wenn der Ratenabfall beobachtet wird, der der Hochtemperaturflanke der 2. Lage bei ca. 9.5 K entspricht. Die so erzeugte Adsorbatschicht ist streng 2-dimensional mit mindestens 98 % Bedeckung. Einzelne Atome in der 2. Lage, die am Ende des Desorptionsvorgangs übrigbleiben könnten, haben eine deutlich geringere Desorptionsenergie als die eingebundenen Atomen der 1. Lage.

Auf diese Monolage kann weiter adsorbiert werden, entweder indem auch die 2. Lage mit dem gleichen Verfahren getempert wird, oder durch ungetemperte Adsorption. Im folgenden soll unter '**Tempern der 1. Monolage**' der obige Vorgang verstanden werden. **Ungetemperte** Schichten entstehen hingegen bei durchgehender Adsorption der vollen Dosis ohne einen zwischenzeitlichen Heizvorgang. Die ungetemperte Schicht unterscheidet sich von der getemperten dadurch, daß beim Erreichen des Mengenäquivalents der 1. Lage eine streng 2-dimensionale Anordnung nicht zwingend ist, obwohl dies bei der Desorption aufgrund der Peakflächenanteile diesen Anschein erwecken mag.

In den beiden obigen Beispielen wurde, neben anderen Unterschieden, in der Präparation der Abb.2 die 1. ML getempert, was sich auch im Fehlen der Submonolagenbedeckung äußert. Bei Abb.3 wurde durchgehend adsorbiert. Betrachten wir das Lagenwachstum der ungetemperten Schicht (Abb.5). Hier wird deutlich, daß der Wechsel zur nächst höheren Monolage jeweils einsetzt, bevor die vorige Lage gefüllt ist. Der 'Einbruch' im Ratenverlauf nähert sich beim Wechsel zur 3. Lage erst deutlich oberhalb von 2.5 ML dem Erwartungswert von 2 ML. Beim Übergang zur 2. Lage ist zwar lediglich bei dem Spektrum mit 1.1 ML Gesamtbedeckung der Einbruch bei einer zu geringen Bedeckung zu beobachten, im Submonolagenbereich sind '3-dimensionale Gebilde' von 0.05 ML bei 0.7 ML Gesamtbedeckung noch erkennbar. Es scheint, daß die nicht epitaxiale 1. Lage in den darüberliegenden Schichten erhebliche Störungen des Wachstums hervorruft.

Bevor wir auf Details dieses Wachstums eingehen und die restlichen Peaks identifizieren, soll die Lageninterpretation gefestigt werden. In der obigen Interpretation wurde die Behauptung aufgestellt, daß TPD eine sichere Mengenbestimmung zuläßt. In Kapitel III.C.1 wurde der Einfluß der Readsorption  $R$  auf die gemessene Menge und den Ratenverlauf diskutiert.  $R + 1$  wurde als die mittlere Zahl der Desorptionsvorgänge pro ursprünglich adsorbiertes Teilchen definiert. Dabei wurde die große Bedeutung des Haftfaktors deutlich. Es wurde abgeleitet, daß das Integral unabhängig von  $R(s)$  ist, da durch  $R$  Saugleistung und Verweilzeit gegensinnig beeinflusst werden. Die Konstanz des Integrals trifft nicht auf eine Abstandsvariation zu, da sich durch diese außer dem Pumpquerschnitt auch der von der Kappe gesehene Raumwinkel ändert. Da der Abstand jedoch

während einer Messung gleich bleibt, erwartet man konstante Lagenintegrale, solange die Rate anschließend auf eine Lage normiert wird.

Abb.6 zeigt Multilagenspektren für unterschiedliche Bedeckungen und Abstände von 0.25, 0.75 und 1.75 mm. Die ungetemperten Schichten zeigen zwar kein streng epitaxiales Wachstum, ein Einfluß des Abstandes fehlt jedoch. Einerseits ist damit die Lageninterpretation untermauert worden (keine Umordnung), andererseits wurde die Rechnung des experimentellen Teils bestätigt. Der Haftfaktor der 1. Neonlage ist bei kleinen Bedeckungen  $s_0 = 0.004$  und bei 1.0 ML  $s_1 = 0.5$ . Die dadurch verursachte starke Änderung von  $R(s)$  stellt einen signifikanten Test dar.

Scheinbar lagenweise Desorption bedingt nicht notwendigerweise epitaxiales Aufwachsen. Ein Test auf Veränderungen während des Heizvorgangs ist die Verwendung unterschiedlicher Heizraten. Abb.7 zeigt Variation von 0.01 K/s bis 2 K/s. Die Ordinate wurde logarithmisch geteilt, um den gesamten Datensatz sichtbar zu machen. Adsorbiert wurden jeweils etwa 1.1 ML. Um die Spektren beurteilen zu können, wird zuerst das Verfahren zur **Eichung der Rate** besprochen:

Bei einer Bedeckung von mehr als einer Monolage wird das Integral bis zum Minimum zwischen den Peaks ermittelt und mit dem Integral einer Monolage gleichgesetzt. Das Verfahren setzt voraus, daß die 1. Monolage geschlossen ist, was entweder aus der Präparation hervorgehen muß, oder aus dem Vergleich mit Spektren höherer Bedeckung. Ist die Bedeckung kleiner als 1 ML oder ist die 1. Lage nicht sicher geschlossen, so wird konstante Nachweisempfindlichkeit angenommen. Der Fehler bewegt sich dann üblicherweise im Rahmen von ca. 1 – 2 % zwischen den Integralen aufeinanderfolgender Spektren.

Zurück zur Heizratenvariation. In Abb.7 ist ein Vergleich des Lagenwachstums nur innerhalb der ersten Monolage möglich, weitere Lagen fehlen. Da eine Eichung auf deren Integral vorgenommen wurde, enthält dieser Eichfaktor die wichtige Information. Er variiert, unkorreliert mit der Heizrate, von 63.2 bis 66.8. Im Fall epitaxialen Wachstums erwartet man einen konstanten Faktor. Im Experiment schwankt er um  $\pm 3$  %, nur knapp außerhalb der Wiederholgenauigkeit, die für konstante Heizrate gilt. Im Fall variabler Heizrate kommen noch weitere Fehler wie die Linearität der Partialdruckmessung oder Einflüsse der Untergrundbearbeitung hinzu. Damit ist im Rahmen der Meßgenauigkeit die Lageninterpretation bestätigt. Auch die bis auf den Skalierungsfaktor identische Kurvenform ist ein weiteres Indiz.

Welche Möglichkeiten zur Verifizierung des Lagenwachstums bieten sich noch an? Der sicherste Beweis bestände in einer lagenweisen Markierung der Neonatome, um Beiträge der verschiedenen Schichten bei der Desorption trennen zu können. Tatsächlich ist dies teilweise möglich. Man kann die Lagen mit unterschiedlichen Isotopen aufwachsen lassen. Die Spektren wurden normalerweise mit dem natürlichen Gemisch aus den Isotopen  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$  präpariert. Nachgewiesen wurde das mit ca. 93 % häufigere Isotop  $\text{Ne}^{20}$ . Im folgenden Experiment wurden die Massen 20 und 22 mitgeschrieben. Die Schicht wurde präpariert, indem zunächst eine Lage  $\text{Ne}^{22}$  aufgebracht und getempert wurde. Auf diese

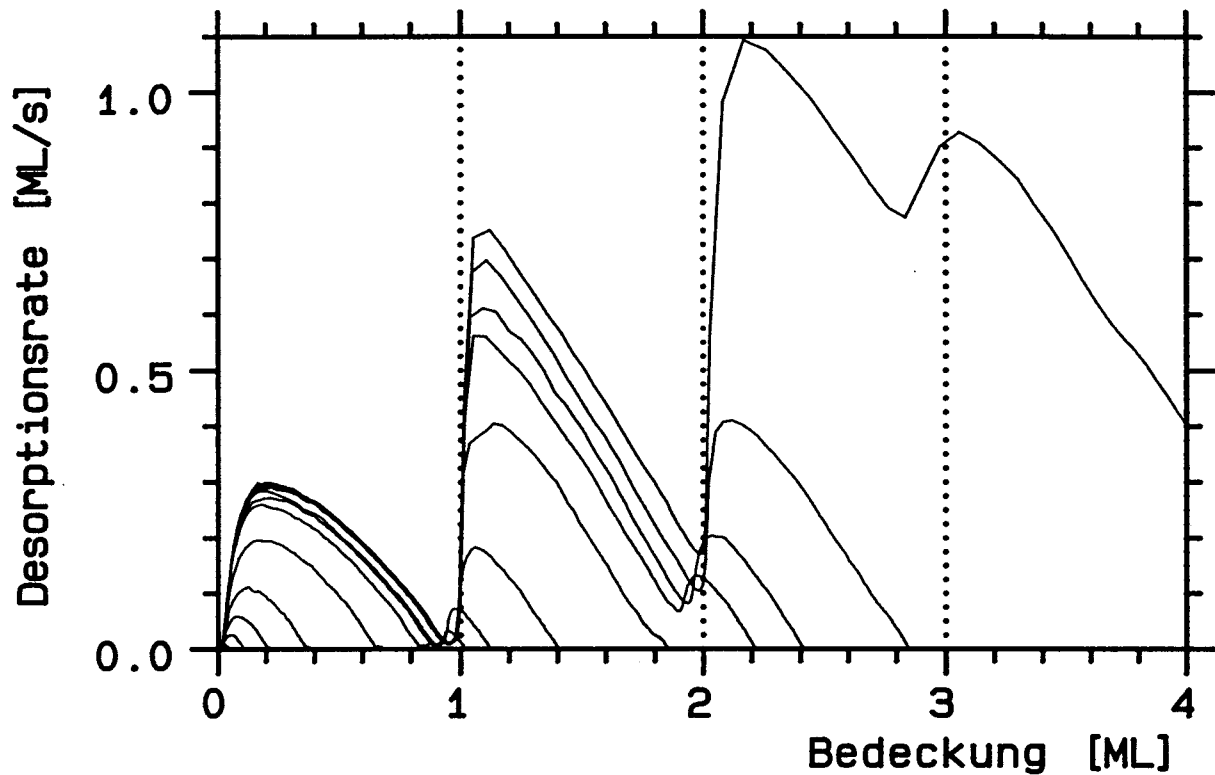


Abbildung V.B.5: Die ungetemperten Spektren der Abb. V.B.3 in der Legendarstellung.

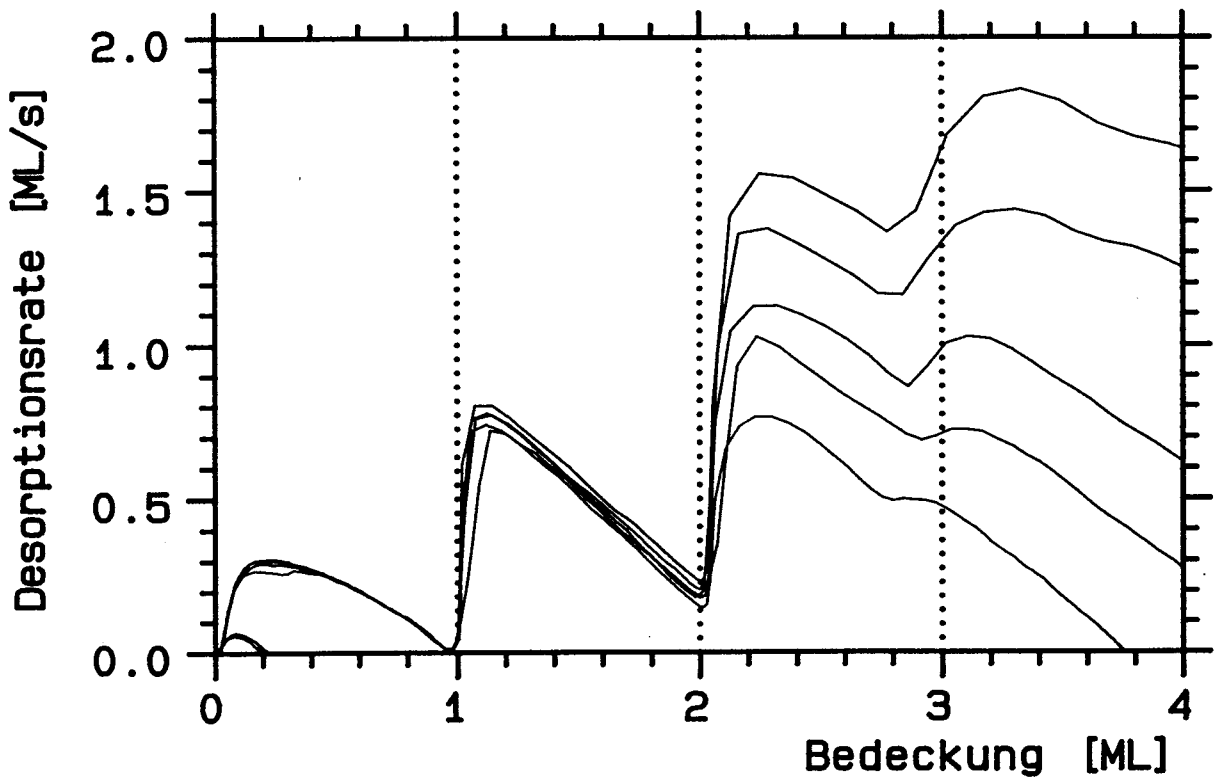


Abbildung V.B.6: Neon- Multilagen- Spektren für unterschiedliche Abstände der Probe von der Glaskappe. Die 5 Spektren mit höchster Bedeckung sind bei 1.75, 0.75, 1.75, 0.25 und 1.75 mm aufgenommen (mit abnehmender Bedeckung).

wurde eine Schicht  $\text{Ne}^{20}$  adsorbiert und ebenfalls getempert. Die folgenden Schichten wurden abwechselnd der Dosis des Isotops  $\text{Ne}^{20}$  bzw.  $\text{Ne}^{22}$  ausgesetzt, die beim Haftfaktor 1 einer Monolage entspricht. Diese Schichten konnten nicht mehr getempert werden, da der geringe Unterschied in der Desorptionsenergie Tempern nicht mehr zuläßt.

Das so erzeugte 'Sandwich' wurde, wie auch die anderen Schichten, mit 0.2 K/s desorbiert. Betrachten wir zunächst das logarithmische Lagenbild (Abb.8). Aufgetragen ist die Summe der Raten der beiden Isotope. Bei dieser Auftragung wurde gleiche Nachweisempfindlichkeit der beiden Isotope vorausgesetzt. Gegenüber Abb.4 ist kein Unterschied festzustellen, von dem 'logarithmisch' in der Darstellung abgesehen. Dies kann man als ersten Hinweis betrachten, daß die Isotope trotz des 10-prozentigen Massenunterschieds ähnliches Desorptionsverhalten aufweisen. Epitaxiales Wachstum ist damit ebenfalls nahegelegt.

In Abb.9 ist die Isotopenverteilung zu erkennen. Aufgetragen ist das Verhältnis der Desorptionsraten der Isotope  $20/(20 + 22)$ . Was erwartet man im Fall idealer Epitaxie? Treffen wir folgende Annahmen:

- 1 Es gelingt jeweils exakt eine Monolage aufzubringen.
- 2 Auf eine geschlossene Lage auftreffende Atome tauschen nicht mit der darunterliegenden Lage aus.
- 3 Bei der Desorption findet keine lagenübergreifende Diffusion statt.
- 4 Desorption findet immer vom freigelegten Teil einer Lage statt.
- 5 Die Desorptionsenergien der beiden Isotope sind gleich.

Innerhalb der 1. Lage erwartet man eine Linie bei Null. In der 2. Lage steigt die Konzentration von 0 auf 1, gemäß dem Beitrag, den die beiden Schichten aufgrund ihrer unterschiedlichen Desorptionsenergien zum Desorptionsfluß beitragen. In der 3. Lage sinkt das Verhältnis wieder auf 0 und so fort. Falls der Energieunterschied zwischen 2 Lagen klein ist, erfolgen Anstieg und Abfall des Verhältnisses linear.

Der beobachtete Verlauf weist eine ähnliche Tendenz auf, es wird jedoch deutlich, daß keineswegs alle Annahmen erfüllt sein können. Offensichtlich wird mit steigender Lagenzahl die Durchmischung stärker und damit der Konzentrationsunterschied kleiner. Außerdem sind insbesondere in der 1. Lage zwei wichtige Effekte zu beobachten: a) Die Konzentration ist weit von Null entfernt, es muß also Austausch zwischen den Lagen stattgefunden haben. b) Die Konzentration ändert sich innerhalb der offensichtlich 2-dimensionalen Lage, was auf eine Entmischung der Isotope hindeutet. Auf beide Effekte wird noch ausführlich eingegangen. Daneben spielen vermutlich Inhomogenitäten der Substrattemperatur und der räumlichen Verteilung des Dosierstrahls sowie eine nicht exakte Dosiermenge je Lage die entscheidende Rolle bei der Ausmittlung der Konzentration.

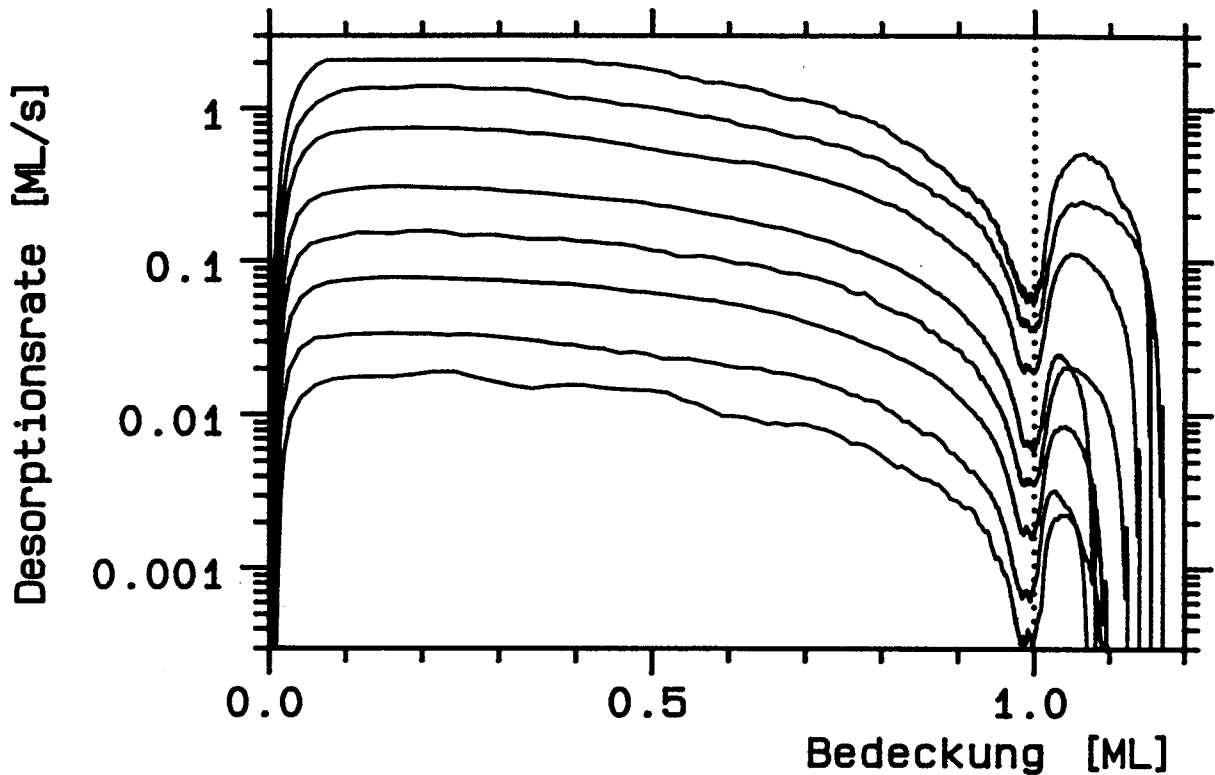


Abbildung V.B.7: Legendarstellung von Neon-TPD-Spektren mit variiertter Heizrate. Sie beträgt (von unten) 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 und 2 K/s. Die Startbedeckung ist ca. 1.1 ML.

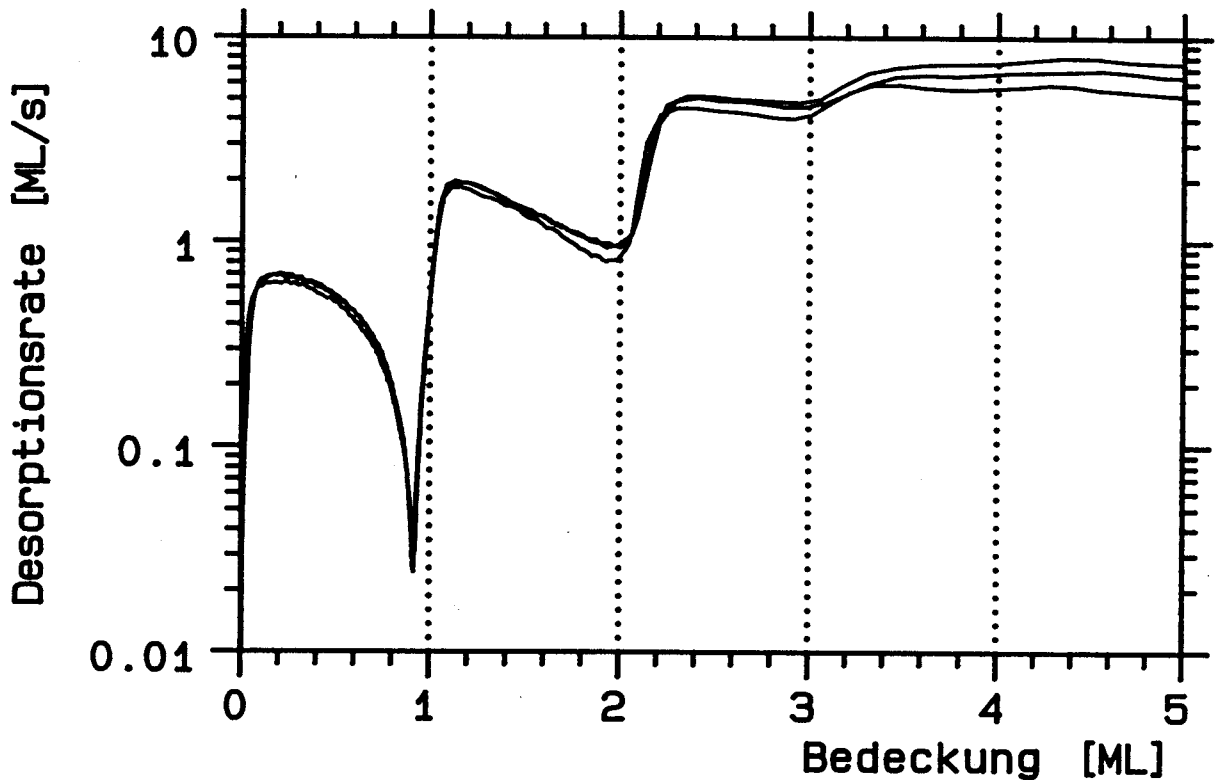


Abbildung V.B.8: Legendarstellung der Gesamt-Desorptionsrate (Summe aus den Raten der Massen 20 und 22) für drei Sandwich-Strukturen, die wie im Text beschrieben hergestellt wurden.

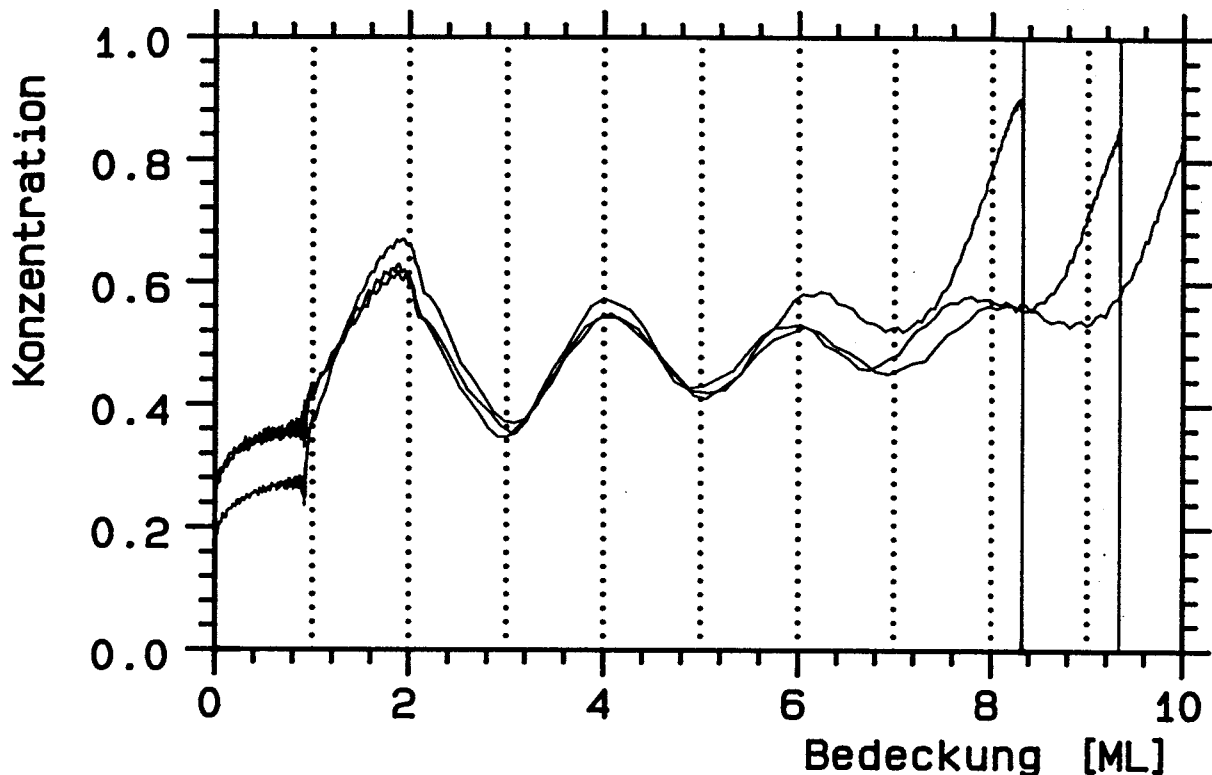


Abbildung V.B.9: Isotopenverhältnis im Desorptionssignal  $r_{20}/(r_{20}+r_{22})$  für die in Abb. V.B.8 gezeigten Spektren.

Trotz dieser zusätzlichen Effekte kann auch dieses Experiment als weitere Bestätigung der Lageninterpretation angesehen werden, die damit als nachgewiesen betrachtet werden soll.

Welche Ursache hat der Wechsel zwischen epitaxialem Wachstum und nicht epitaxialem Wachstum? Im Kapitel Grundlagen wurden die verschiedenen Wachstumsarten diskutiert. Das bei getemperten Schichten auftretende Frank-v.d.Merwe Wachstum wäre äquivalent zu dem in Abb.2 bzw. Abb.4 zu beobachtenden epitaxialen Wachstum. Bei der Übersättigung von  $\sim 10^5$  im UHV ist ein solcher Modus im Rahmen der energetischen Betrachtungen auch zu erwarten. Warum ist es dann notwendig, die unterste Schicht zu tempern, um diese Wachstumsart zu erzwingen, und warum sind überhaupt 2 Zustände auf der Probe möglich? Offensichtlich ist nicht nur das absolute Minimum der freien Energie für den Wachstumsmodus maßgebend, sondern auch der Weg dorthin, also eventuelle lokale Minima. Die Atome scheinen eher zu desorbieren als durch Diffusion bzw. Hopping den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen (Abb.3). Diese kinetische Hemmung ist nicht mit Vollmer-Weber oder Stranski-Krastanov Wachstum gleichzusetzen: Die Bindungsenergien der verschiedenen Lagen unterscheiden sich geringfügig, wie in Kapitel F noch gezeigt wird. Mit wachsender Lagenzahl fällt die Bindungsenergie, was Frank-v.d.Merwe Wachstum nahelegt. Das beobachtete, kinetikgehemmte Wachstum wird im folgenden als 'rauhes Wachstum' bezeichnet. Es sei noch einmal betont, daß es nichts mit den Effekten, die bei einer wetting transition oder roughening transition

aufzutreten, zu tun hat.

Wenn das absolute Minimum der freien Energie keine so große Rolle für das wetting spielt, können sich die lokalen Minima, verglichen mit der gesamten energetischen Rauigkeit, nur geringfügig vom absoluten Minimum unterscheiden. Demzufolge sollten geringe Änderungen durch Störungen der Oberfläche in Form von Koadsorbaten oder Defekten großen Einfluß haben.

### V.B.1.b Substratrauhigkeit und Schichtstruktur

Während der Messungen wurde mehrfach die Probe ausgebaut und an den Heizdrähten neu aufgehängt, außerdem wurden zu Beginn verschiedene Ruthenium-Einkristalle in unterschiedlichem Polierzustand verwendet. Als Kriterium für die Qualität des Einkristalls wurde nach dem Einbau jeweils die Schärfe des LEED-Bildes herangezogen. Mit diesem Verfahren sind zwar kleine Verkippungen oder eine Rekonstruktion der Oberfläche erkennbar, punkt- oder linienförmige Störungen sind jedoch nur durch Analyse der LEED-Reflexe mit einem Faradaycup feststellbar.

Die erste Probe, deren LEED-Bild bis auf eine geringfügige Verbreiterung der Reflexe normal war, wies unter dem streifend einfallenden Licht einer Halogenlampe einen leichten Schleier auf. Sie wird im folgenden mit Probe A bezeichnet. Abb.10 zeigt Desorptionsspektren von dieser Probe. Die gefüllten Lagen lassen wieder deutlich den schichtweisen Aufbau erkennen. Im Bereich kleiner Bedeckungen ist jedoch zu erkennen, daß sich statt der 2. Lage zunächst 2 deutlich getrennte Peaks bei 8.2 K und 9.1 K ausbilden. Diese Peaks beginnen wesentlich vor Abschluß der 1. Lage zu wachsen. Auch bei 15 K ist wieder ein Peak sichtbar wie in Abb.3.

Um mit den anderen Spektren vergleichen zu können, ist eine kurze Beschreibung der unterschiedlichen Kristalleigenschaften notwendig. Die Spektren der Abb.2 und 3 wurden mit dem 3. eingebauten Kristall, der das beste LEED-Bild ergab und auch optisch einwandfrei erschien, gemessen. Abb.2 entsprach dem ersten Einbau dieser Probe (C1) und Abb.3 dem dritten Einbau des gleichen Kristalls (C3), bei dem er erneut punktgeschweißt wurde und daher mehr Fehlstellen aufwies. Vor der Diskussion soll noch ein weiterer Spektrensatz von der Probe B gezeigt werden, die in der Qualität zwischen A und C liegt (Abb.11), sowie eine Serie ungetemperter Spektren auf der Probe C1 (Abb.12).

Als erstes fällt auf, daß auf der Probe B wie auch auf C1 der Peak bei 15 K fehlt, auf der Probe A und C3 ist er in unterschiedlicher Höhe vorhanden. Er ist mit der Zahl der Störstellen verknüpft: je mehr Störstellen vorhanden sind, desto höher ist der Peak. Diese Interpretation wird durch Xe-Spektren noch erhärtet werden, da dort ein vergleichbarer Adsorptionszustand beobachtet werden kann, der anhand von Messungen von Wandelt et al. [1] an einem gestuften Ruthenium-Kristall als Adsorption an Störstellen identifiziert werden konnte. Die folgende Tabelle der Störstellenintensität gibt die Neonmenge in % einer Lage an, die von den Störstellen desorbierte:



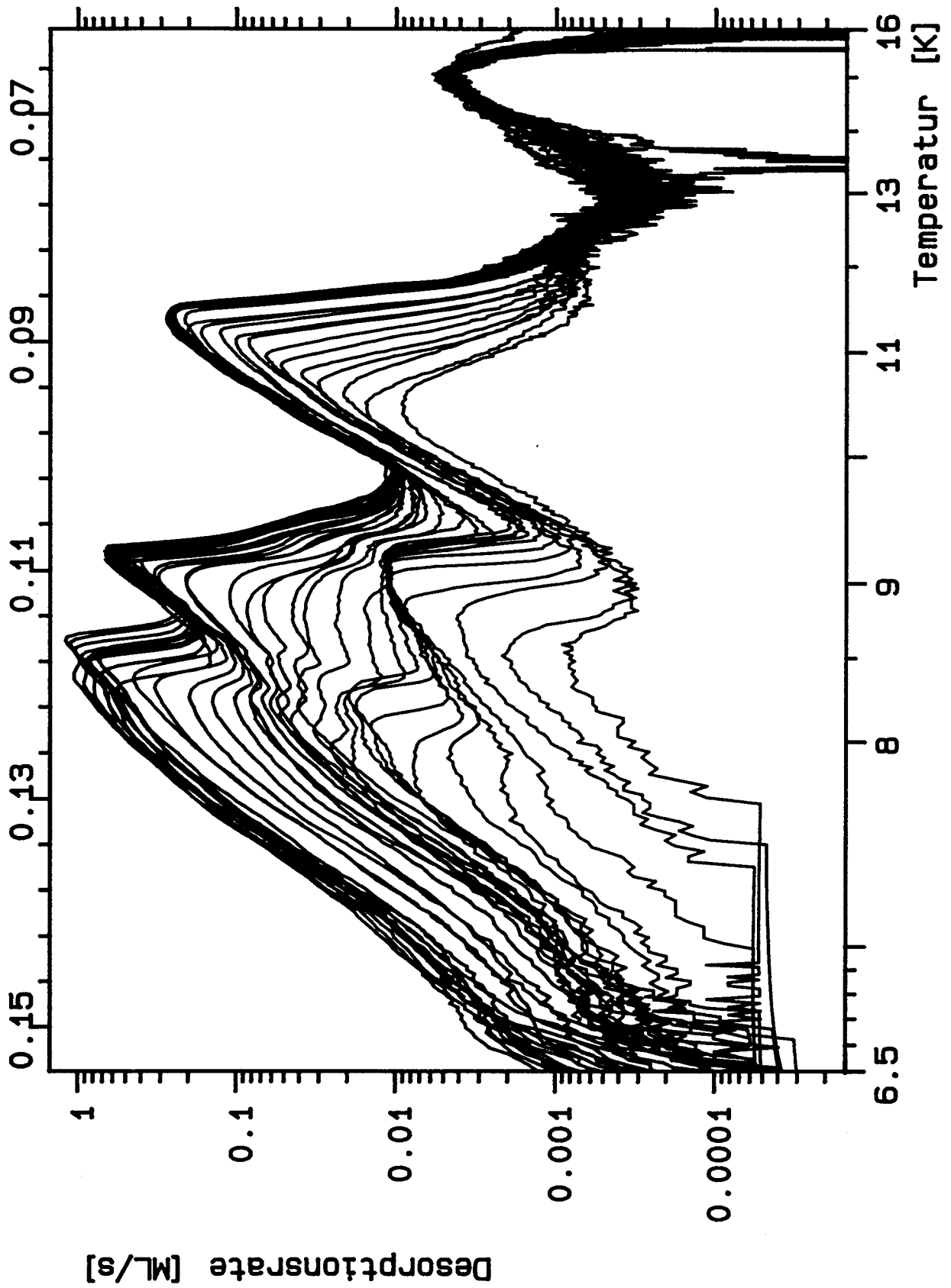


Abbildung V.B.10: Ungetemperte Neon-TPD-Spektren mit Bedeckungen bis zu 5.5 ML, die auf der mit Kohlenstoff verunreinigten Probe A gemessen wurden.

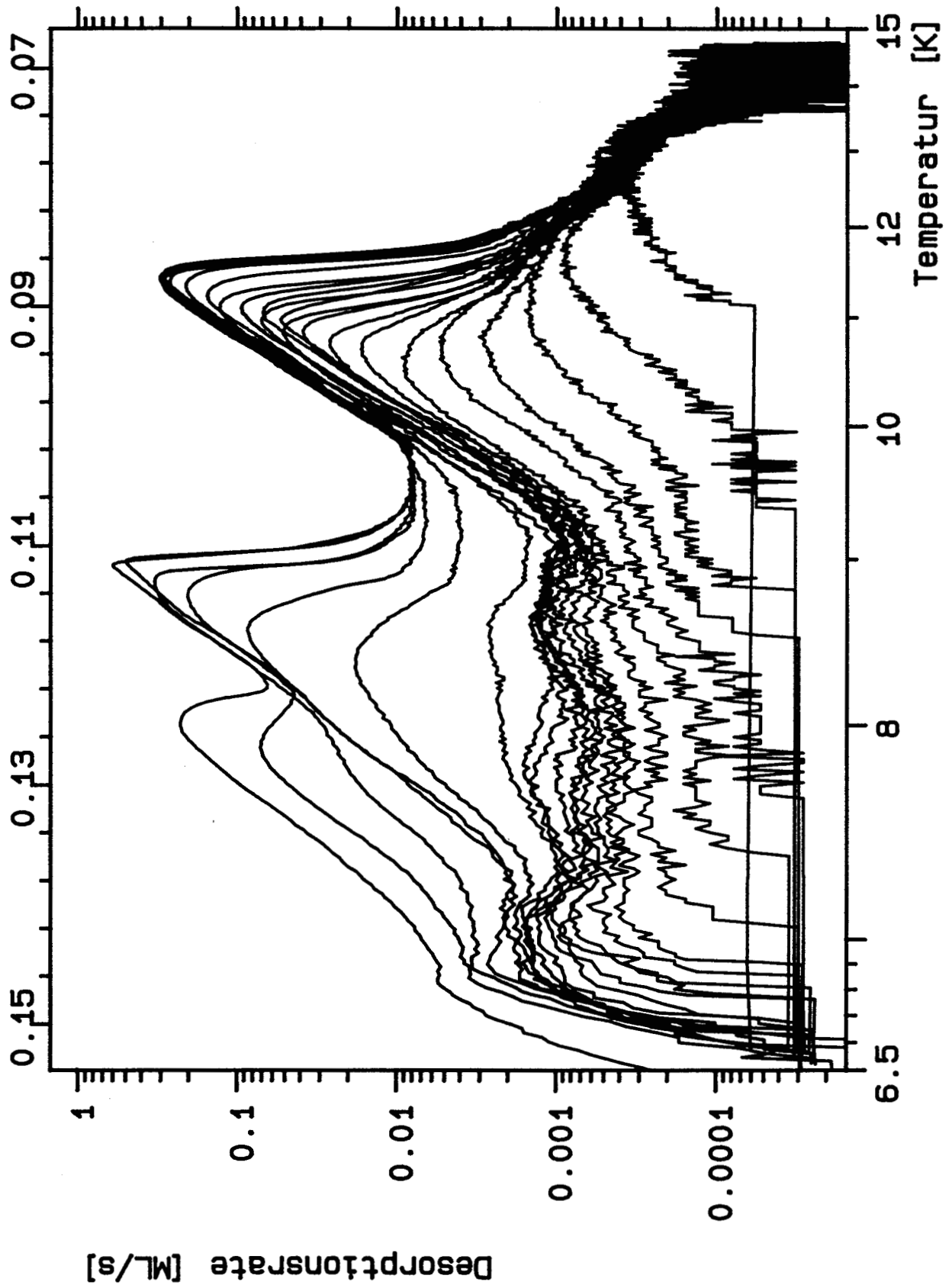


Abbildung V.B.11: Ungetemperte Neon-TPD-Spektren auf der Kohlenstoff-kontaminierten Probe B. Die Startbedeckungen waren kleiner als 2.45 ML.

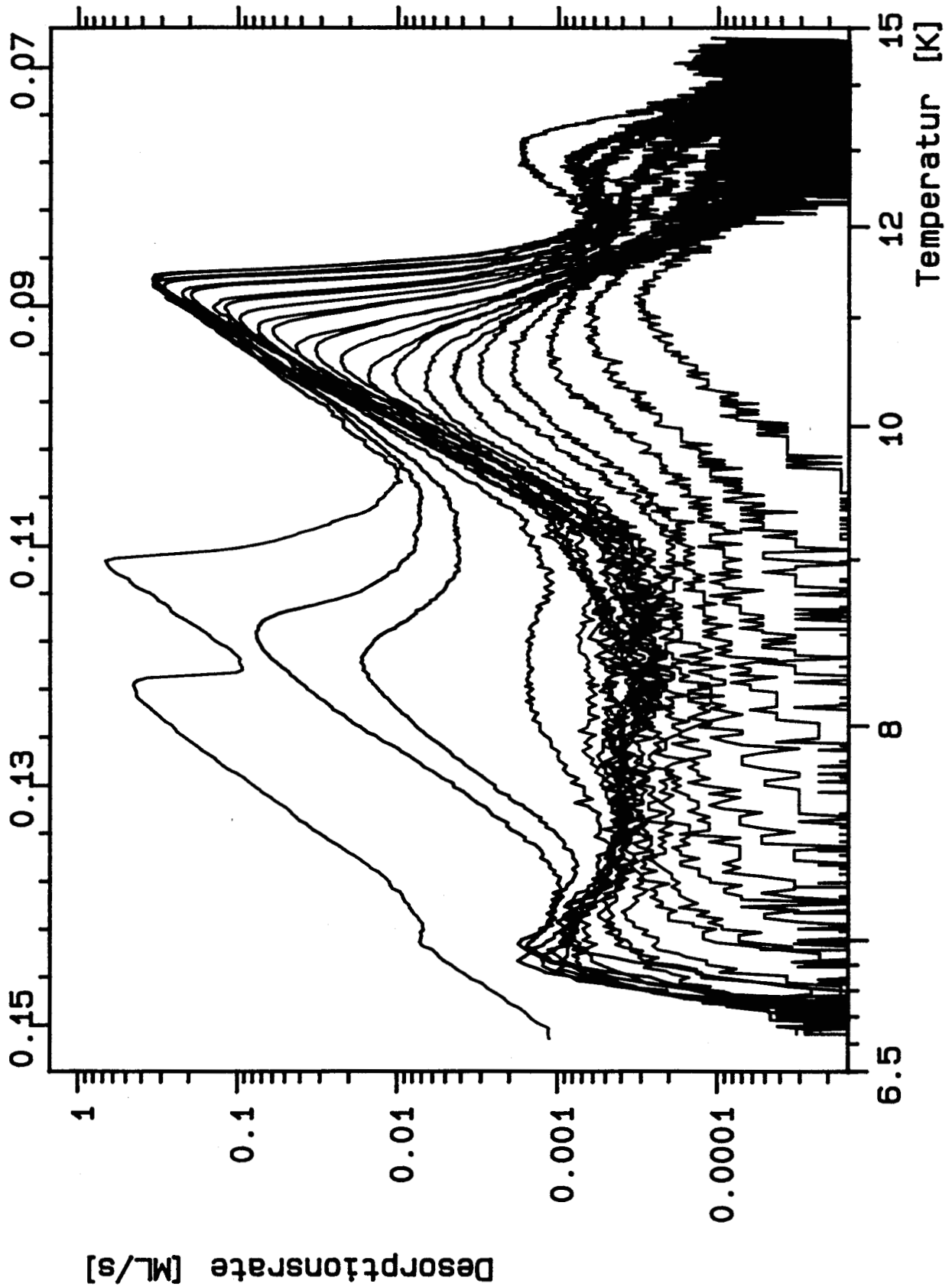


Abbildung V.B.12: Ungetemperte Neon-TPD-Spektren auf der Kohlenstoff-kontaminierten Probe C1 mit Startbedeckungen bis 2.85 ML.

A: 2.7 %

B: 0.02 %

C1: 0.05 %

C3: 0.63 %

Die Qualität von B und C1 ist sicher nicht so hoch wie es scheint, da es bei sinkender Peakhöhe schwieriger wird den Untergrund richtig zu berücksichtigen. In Abb.11 wird das sichtbar, bei diesen Messungen war ein geringer Offset der Meßapparatur bei der Auswertung zu berücksichtigen.

In diesem Zusammenhang soll auch der Peak bei 7 K diskutiert werden. Er scheint bei Multilagenspektren generell aufzutreten und könnte einem Adsorbatzustand auf der Probe zugeordnet werden. Im mitgeschriebenen Kammerdruck ist an dieser Stelle zwar ein Anstieg zu beobachten, der größer ist als es dem Anstieg eines Probenpeaks entspricht, die Höhe reicht jedoch bei weitem nicht aus, um den Peak ganz zu erklären. Er ist daher nach Abzug des Hintergrundes noch im Signal enthalten. In Frage käme Desorption von einem Halterteil, das nahe der Eintrittsöffnung der Kappe liegt, z.B. von den beiden Heizdrähten oder auch vom Probenrand. Desorption von der Probe ist zwar denkbar, aber unwahrscheinlich.

Zurück zum Wachstumsmodus. In Abb.13 und 14 wird für die beiden Extrembeispiele A und C1 noch einmal das Lagenverhalten gezeigt. Dabei wird klar, daß auf der glatten Probe C1 das Wachstum zwar nicht perfekt ist, jedoch lediglich das Spektrum mit 1.0 ML Gesamtbedeckung vom Idealverhalten abweicht. Auf der stark gestuften Fläche A hingegen ist deutlich zu erkennen, daß vor Abschluß der 1. Lage bereits Desorption aus Zuständen geringerer Bindungsenergie als der aktuellen Lage erfolgt. Dieser Effekt läßt sich zumindest bis in die 3. Lage hinein beobachten. Die plausibelste Erklärung ist die Bildung von mehrlagigen Bereichen auf der Probe.

Wie geht dieses 3-dimensionale Wachstum vor sich? Auf die Oberfläche auftreffende Atome werden gemäß ihrem Haftfaktor gebunden. Das Substrat hat einen Haftfaktor von ca.  $s_0 = 0.004$  für Neon mit 300 K, eine Insel aus mehreren Atomen hingegen ca.  $s_1 = 0.5 - 1.0$  je nach Lagenzahl. Die Adsorption ist daher auf den Inseln erheblich wahrscheinlicher als auf dem Substrat. Setzt man weiter voraus, daß die überschüssige kinetische Energie der Adsorption – über die nur eines der Atome in dem System verfügt – nach sehr wenigen Hoppingvorgängen verbraucht ist, so erscheint es plausibel, daß an jedem Keim ein 'Turm' aufwächst. Dieser Vorgang ist nicht vergleichbar mit einem Aufheizen der Schicht auf die Temperatur des Gasstroms, da in diesem Fall alle Adatome sowie das Substrat diese Temperatur aufwiesen.

In den Abb.15 und 16 sind jeweils die Flächen der beiden Peaks dargestellt. Sie sollen mit  $\alpha$  für den Peak bei 9 K und  $\beta$  mit dem Peak bei 8 K bezeichnet werden. Auf der glatten Probe (Abb.16) beträgt die Intensität nur noch 10 % des Wertes auf der rauhen Probe und die Trennung der Peaks ist nicht mehr eindeutig.

Man erwartet ein kontinuierliches schnelles Wachstum von  $\alpha$  und  $\beta$  auf der rauhen Probe, da die Zahl der Möglichkeiten zur Keimbildung größer ist. Bei bis zu 50 % der für eine Monolage notwendigen Dosis ist jedoch kein wesentlicher Unterschied zu beobachten: Der in Abb.15 nicht gemessene Bereich niedrigerer Dosis läßt sich widerspruchsfrei durch

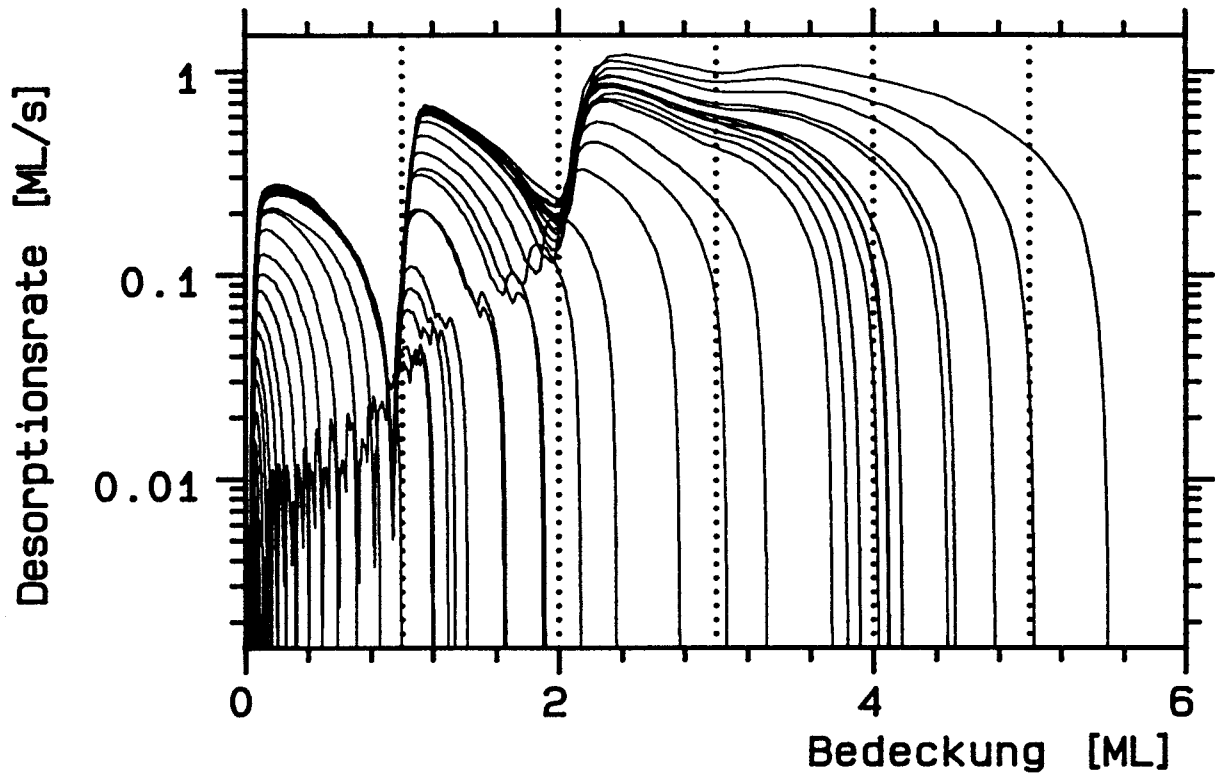


Abbildung V.B.13: Die ungetemperten Neon- Spektren der Abb. V.B.10 (Probe A mit Kohlenstoff) in der Lagendarstellung. Die Rate ist logarithmisch aufgetragen.

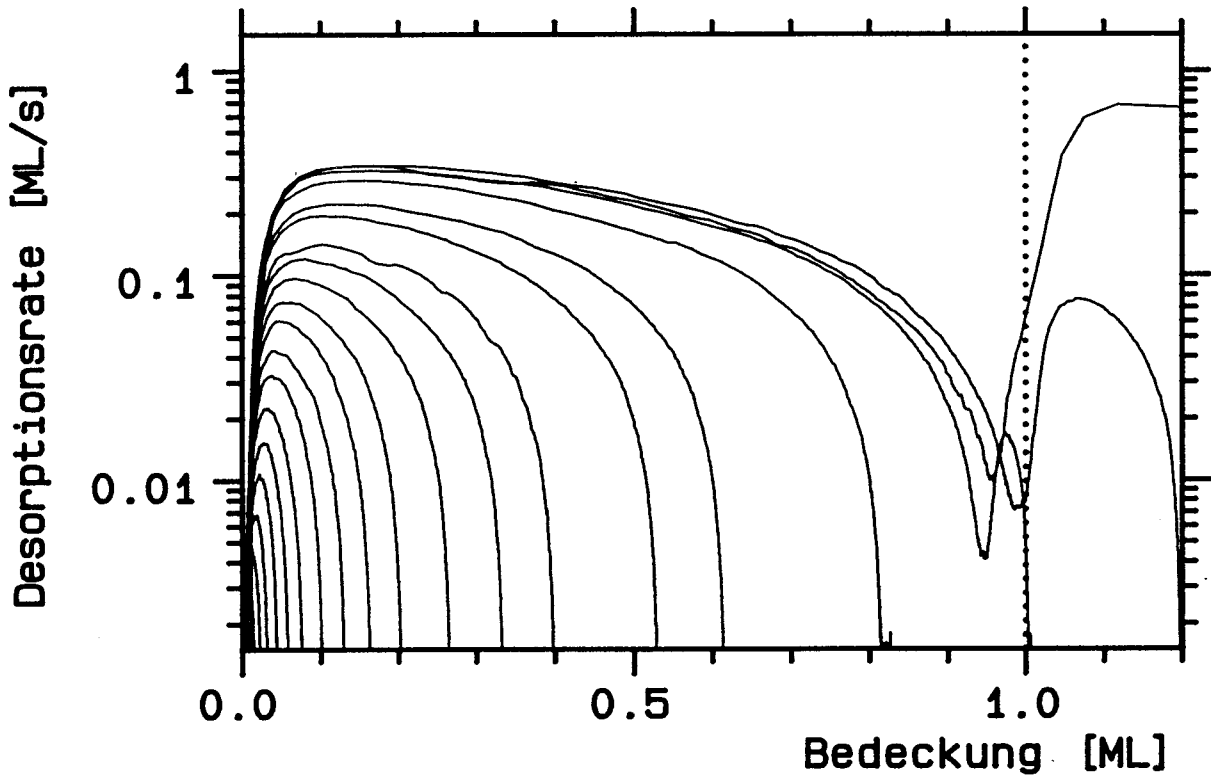


Abbildung V.B.14: Die ungetemperten Neon- Spektren der Abb. V.B.12 (Kohlenstoffverunreinigte Probe C1) in der Lagendarstellung. Im Gegensatz zu den Spektren der Abb. V.B.13 erkennt man epitaxiales Wachstum.

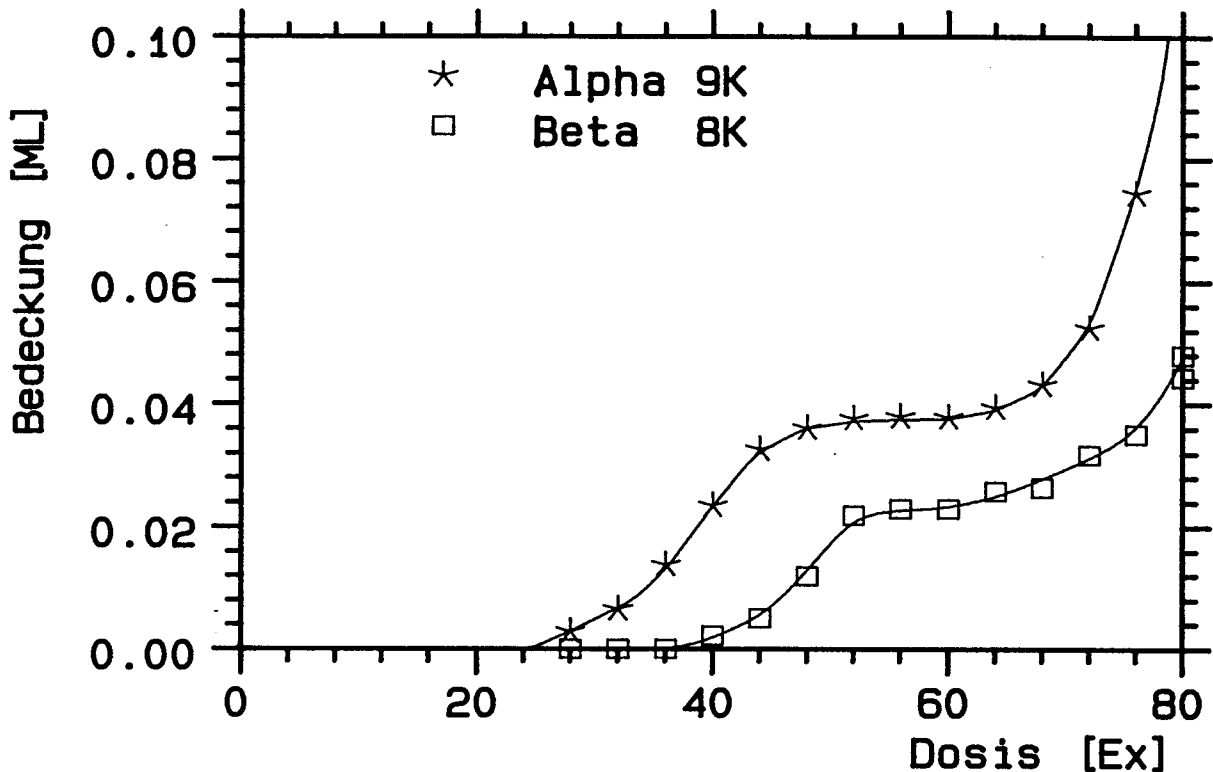


Abbildung V.B.15: Intensität in den Desorptionspeaks  $\alpha$  (bei 9 K) und  $\beta$  (8 K) für die Spektren der Abb. V.B.10 und 13 (Probe A), aufgetragen gegen die Dosis.

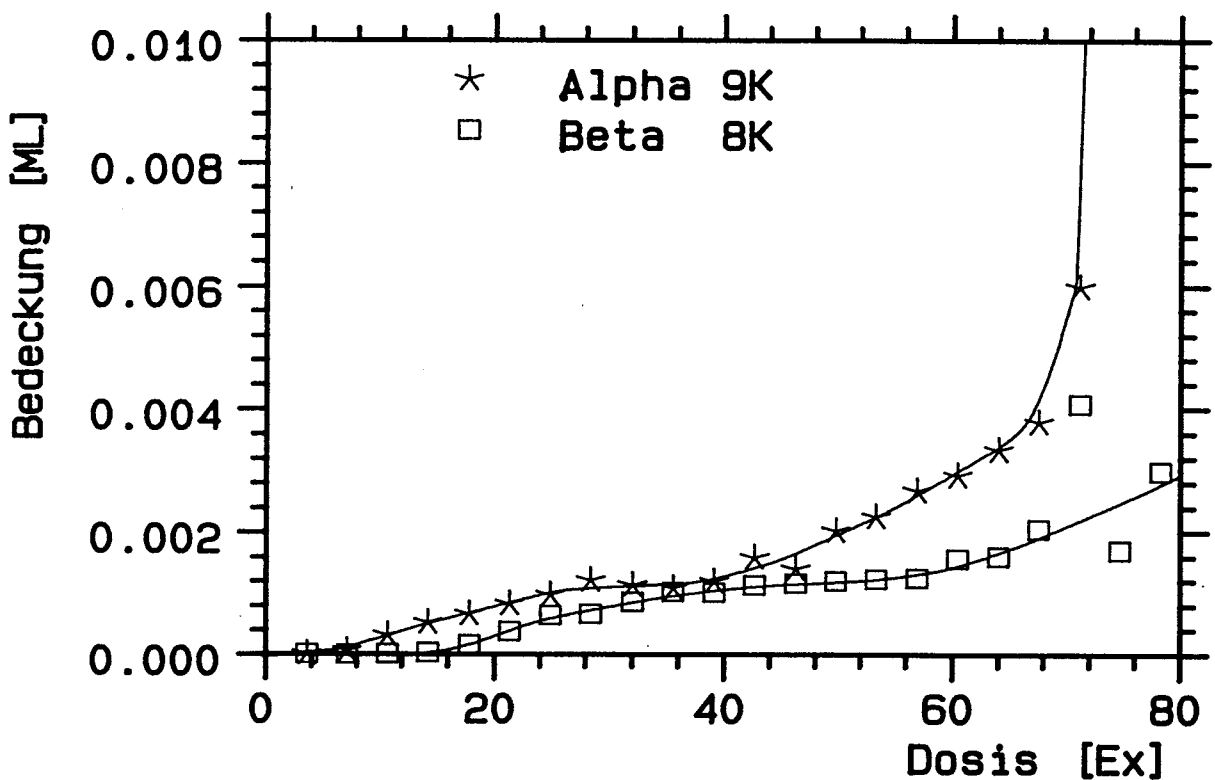


Abbildung V.B.16: Intensität der Peaks  $\alpha$  und  $\beta$  für die Spektren der Abb. V.B.12 und 14, die auf der glatteren Probe C1 (mit Kohlenstoff) gemessen wurden. Die Intensitäten sind erheblich kleiner als auf Probe A (Abb. V.B.15).

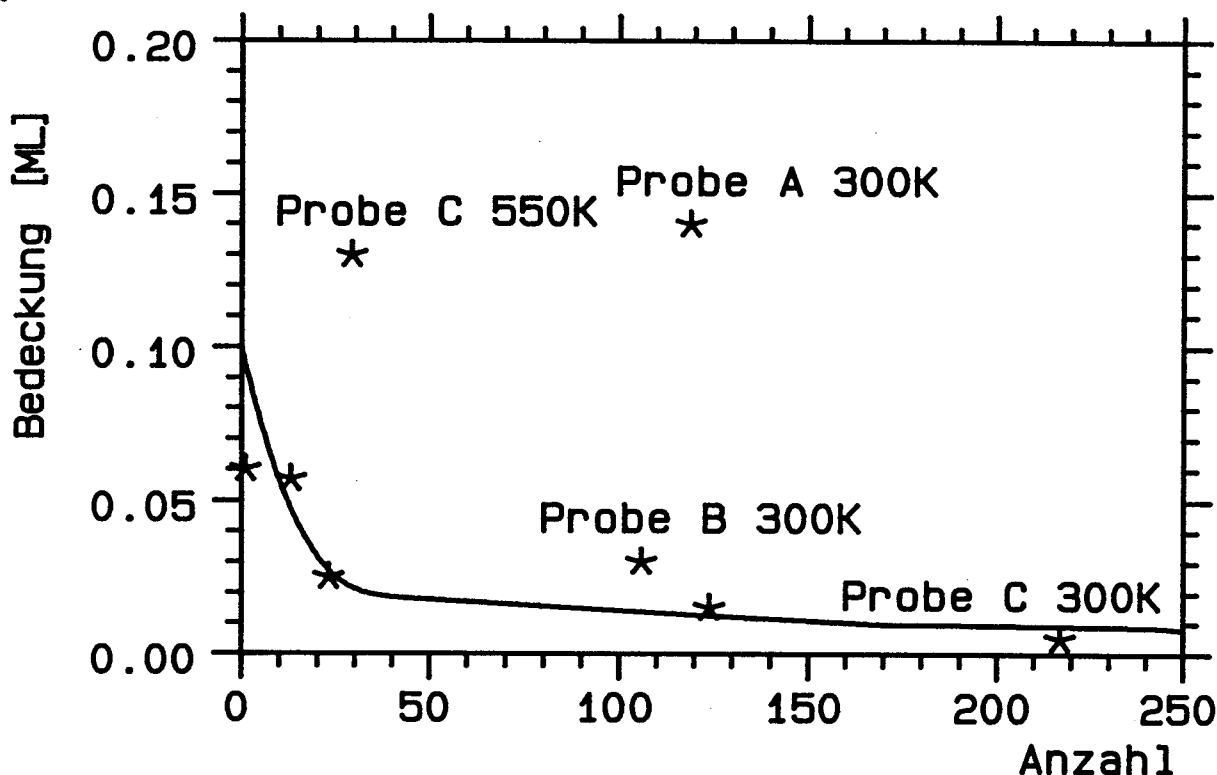


Abbildung V.B.17: Summe der Peaks  $\alpha$  und  $\beta$  bei Gesamtbedeckungen von etwa 1 ML, aufgetragen gegen die Zahl der seit dem letzten Reinigungszyklus gemessenen Spektren. Die fünf Punkte nahe der Ausgleichskurve stammen von Probe C.

den in Abb.16 gemessenen Teil ergänzen. Oberhalb dieser Grenze wachsen jedoch beide Peaks auf der rauhen Probe deutlich schneller als auf der glatten. Bei 50 und 55 Ex sättigen sie. Diese Dosis entspricht einer zu etwa 30 % gefüllten 1. Lage (voll bei ca. 75 Ex).

Die einfachste Interpretation wäre, Desorption aus jeder Schicht eines Turms anzunehmen, also einen mengenmäßig geringen Beitrag eines Peaks der zweiten und höherer Lagen auch bei geringen Substratbedeckungen. Damit sind jedoch die Sättigung und die offensichtlich komplexe Struktur der Peaks  $\alpha$  und  $\beta$  nicht zu erklären. Nach der Diskussion des Koadsorbateinflusses, der sich jetzt anschließt, soll auf diesen Komplex noch einmal eingegangen werden.

### V.B.1.c Koadsorption mit Kohlenstoff und Sauerstoff

In diesem und dem folgenden Kapitel soll der Einfluß von Verunreinigungen auf die Neonschicht untersucht werden. Im Zusammenhang mit einem Phasenübergang in der 1. Lage Xenon wird die große Bedeutung von Verunreinigungen für das Desorptionsverhalten der Edelgase noch deutlicher werden. Bei Neon ist ein wesentlicher Effekt der Verunreinigungen die Vergrößerung des Haftfaktors, aber auch die Form der Spektren und das Wachstumsverhalten hängen von ihnen ab.

Der Zusammenhang zwischen den Reinigungsprozeduren und dem Wachstumsverhal-

ten ist in Abb.17 dargestellt. Die Kontamination der Ruthenium-Oberfläche mit Kohlenstoff ist mit Augerspektroskopie nicht ausreichend empfindlich zu detektieren. Einzelheiten wurden bereits im experimentellen Teil erörtert. Es war daher zunächst nicht klar, wie lange bis zur nächsten Reinigungsprozedur auf der Probe gemessen werden kann, da Kohlenstoff aus dem Bulk wieder an der Oberfläche segregiert. Die Probe wurde zunächst nur in sehr großen Abständen Heizzyklen in Sauerstoff unterzogen, um den Kohlenstoff durch Oxidation zu entfernen.

Die Reinigung bestand in einem Heizvorgang von 15 s auf 1570 K zu Beginn des Meßtages (Desorption aller Verunreinigungen aus dem typischen Restvakuum bis auf Kohlenstoff) und dem Heizen auf 650 K nach jedem Spektrum. Die Zahl der Spektren, die seit dem letzten Reinigungsprozeß aufgenommen wurden, sind in Abb.17 an der Abszisse aufgetragen, die Summe der Bedeckungen der Peaks bei 8 K ( $\alpha$ ) und 9 K ( $\beta$ ) an der Ordinate.

Betrachtet man, um andere Einflüsse auszuschalten, nur die Serien bei 300 K Gastemperatur der Probe C, so sieht man eine deutliche Korrelation: je kürzer die letzte Reinigungsprozedur zurücklag, desto 'rauer' ist die Probe. Als Erklärung kommen mehrere Konsequenzen der Reinigungsprozedur in Betracht:

- Ausheilen von Störstellen / Einfrieren beim Abkühlen
- Reduktion der Kohlenstoffbedeckung
- Steigerung der Restsauerstoffbedeckung

Der erste Einfluß erscheint nicht plausibel, da kein Mechanismus ersichtlich ist, der die ausgeheilten Störstellen bis zum nächsten Heizen auf 1570 K wieder erzeugen soll. Außerdem wird durch den Reinigungsvorgang die Rauigkeit erhöht, zumindest wenn man davon ausgeht, daß eine rauhe Substratoberfläche auch zu entsprechend rauhem Wachstum führt. Ein teilweises Einfrieren der Störstellen käme eher in Betracht, da das die Rauigkeit erhöhen würde. Der Sauerstoff müßte dabei jedoch eine wesentliche Rolle übernehmen, da während der Sauerstoffzyklen die Abkühlgeschwindigkeit eher geringer ist, weil sich der Halter durch die hohe Zyklenzahl erwärmt. Ein solcher Effekt ist jedoch nicht bekannt.

In Abb.18 ist Neondesorption von der Probe C1 zu sehen. Abb.12 und 18 unterscheiden sich lediglich durch die Zahl der Spektren, die zwischen der Reinigungsprozedur und dem ersten Spektrum der Serie aufgenommen wurden (217/23). Der Einfluß der Sauberkeit ist weit geringer als der der Rauigkeit, wie er durch den Probenwechsel  $A \rightarrow C1$  beobachtet wird, jedoch signifikant. Bei ca. 9.2 K ist auf der gereinigten Probe ein Peak zu erkennen. Er wird am Schluß dieses Kapitels noch diskutiert werden.

Neben diesem Unterschied im Wachstumsverhalten haben sich auch die Kurvenform des Monolagenpeaks und der Bedeckungsverlauf seiner Anstiegsflanke verändert. Auf der gereinigten Probe ist er stärker verrundet. Abb.12 zeigt – verglichen mit allen übrigen



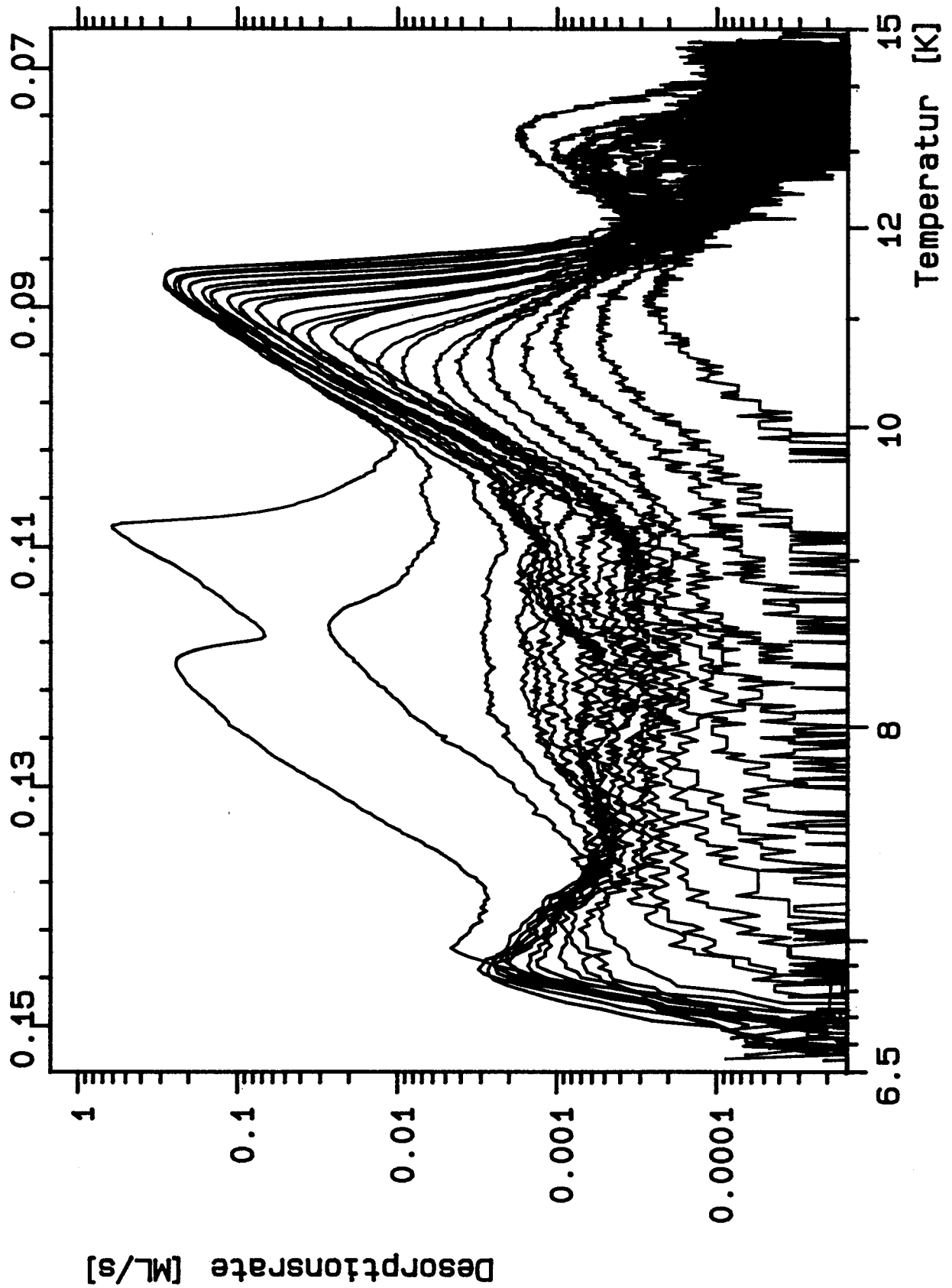


Abbildung V.B.18: Ungetemperte Neon- Spektren, die auf der Kohlenstoff- verarmten Probe C1 aufgenommen wurden. Die höchste Bedeckung ist 2.55 ML.

Präparationen – die geringste Verrundung. Gleichzeitig ist hier der Temperaturbereich, über den die Monolagenanstiegsflanke parallelverschoben wird, geringer als bei den rauheren Proben.

Der Einfluß des Substratheizens soll genauer untersucht werden. Auf der Probe C3 wurde Neon auf die frisch gereinigte Probe adsorbiert. Der Sauerstoff ist vorher durch 30 s Heizen bei 1570 K entfernt worden. In Abb.19 sind 2 Spektren in dieser Präparation mit leicht unterschiedlicher Gesamtbedeckung gezeigt. Die beiden Spektren mit ca. 4 ML Bedeckung sollen nur als Orientierungshilfe dienen. Nach 50 s zusätzlichem Heizen auf 1570 K ist der 1. 'Turmpeak' ( $\alpha$ ) deutlich reduziert, weitere 50 s Heizen führen zu keiner signifikanten Änderung mehr. Auch nach anschließendem 200 s Heizen auf 1600 K war der Ratenverlauf unverändert.

Heizen 1570 K	Gesamtbedeckung	Turmbedeckung
30 s	0.184 ML	0.055 ML
80 s	0.178 ML	0.035 ML
130 s	0.184 ML	0.031 ML

Damit scheidet Rekonstruktion als Ursache aus; sie sollte stärkere Rauigkeit erzeugen und nicht geringere. Die Frage 'Rauigkeitssteigerung durch Sauerstoff' oder 'Glättung durch Kohlenstoff' ist jedoch noch nicht beantwortet, da sowohl der Sauerstoff reduziert wurde als auch der Kohlenstoff wieder zu segregieren begann.

Betrachten wir Sauerstoffkoadsorption auf der Probe B. Die 'saubere' Probe hat oberhalb von 16 K eine verschwindende Desorptionsrate. Adsorption von ca. 0.2 % Sauerstoff vor der Neon-Adsorption, abgeschätzt aus der Dosis, ändert das dramatisch (Abb.20). Die adsorbierte Neon-Gesamtmenge bei konstanter Neon-Dosis steigt durch den Sauerstoff von 0.24 ML auf 0.36 ML, das zusätzliche Neon ändert jedoch den Monolagenpeak überhaupt nicht. Es ist vollständig in einem neuen Zustand gebunden, der bei 21 K desorbiert.

Zunächst zur Haftfaktoränderung. Im einfachsten Modell des Kapitels Adsorptionskinetik ergab sich

$$\Theta = \frac{s_0}{s_1 - s_0} [\exp(D * (s_1 - s_0)) - 1] \quad (\text{V.B.1})$$

Nimmt man an, daß der Haftfaktor beim Auftreffen auf ein Sauerstoffmolekül 1 ist, so ergibt sich gemäß der anteiligen Fläche der Moleküle eine Erhöhung des Anfangshaftfaktors von  $s_0 = 0.004$  auf  $s_{0O} = 0.006$ , also um den Faktor 1.5. Ist der Term  $s_1 - s_0$  näherungsweise unabhängig von  $s_0$ , so gilt bei gleicher Dosis:

$$\frac{\Theta}{\Theta_o} = \frac{s_0}{s_{0O}} \quad (\text{V.B.2})$$

Die Steigerung der Bedeckung von 0.24 ML auf 0.36 ML ist also mit einem 'normalen' Wirkungsquerschnitt in voller Übereinstimmung.

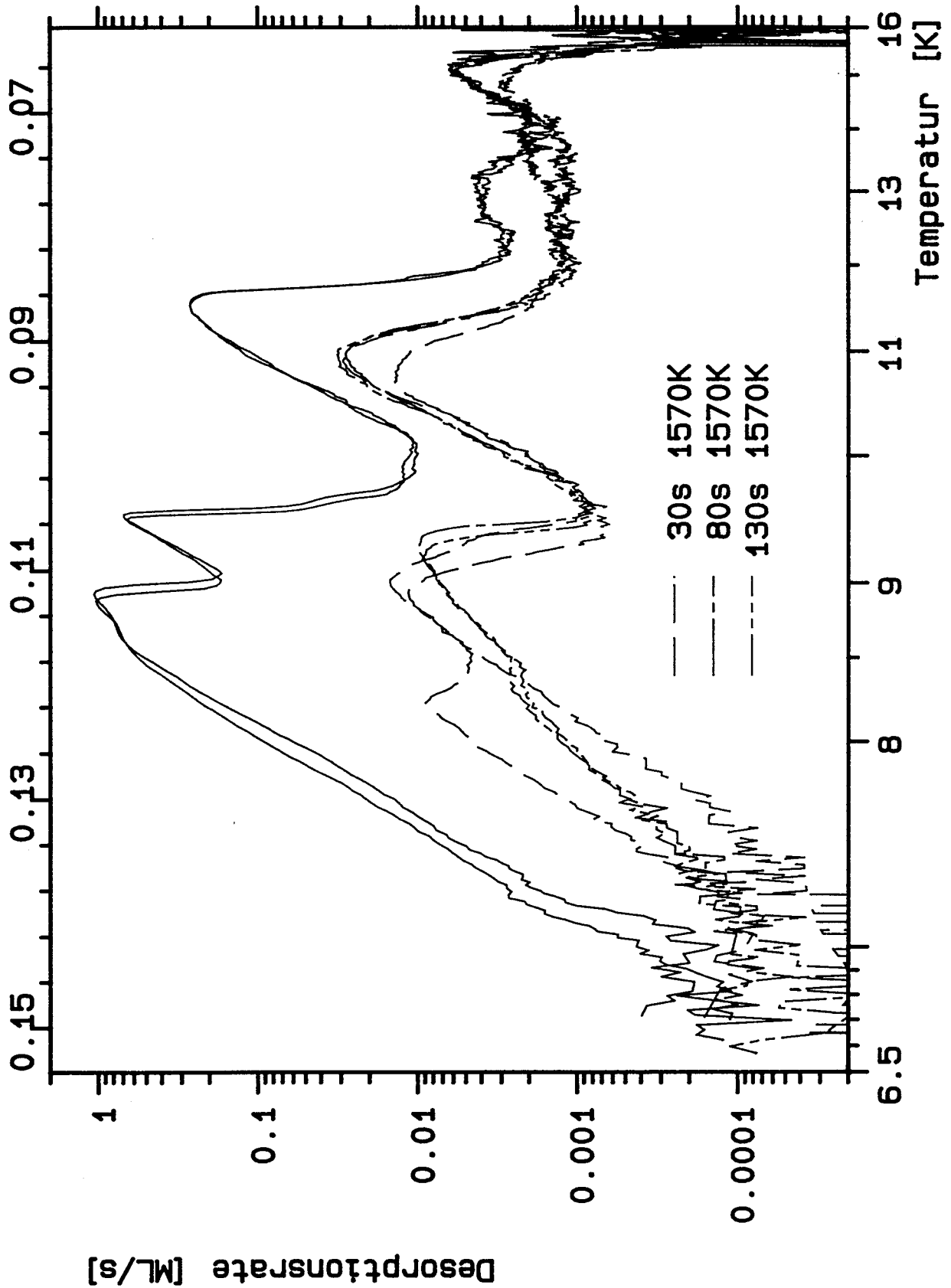


Abbildung V.B.19: Einfluß der Dauer der Sauerstoff- Desorption nach Reinigungszyklen auf das geschichtete Wachstum. Die Spektren wurden auf Probe C3 gemessen; die Zeit der Sauerstoff- Desorption ist angegeben.

Interpretationsschwierigkeiten ergeben sich erst, wenn man die Verteilung der Atome auf die beiden Peaks betrachtet. Durch Adsorption von 0.002 ML Sauerstoff werden 0.12 ML Neon gebunden, und zwar so, daß alle diese Neonatome eine doppelt so hohe Bindungsenergie haben (gleicher Vorfaktor vorausgesetzt), also 60 Neonatome an jedem Sauerstoffmolekül! Auch die Annahme einer nichtgleichmäßigen Verteilung der Sauerstoffmoleküle auf der Oberfläche macht dieses Ergebnis nicht plausibel. Im Rahmen der Arbeit konnte dafür keine befriedigende Erklärung gefunden werden.

Heizt man den Sauerstoff auf 650 K, die übliche Temperatur zwischen der Aufnahme von 2 Spektren, so ist der Einfluß verschwunden (Abb.20). Signifikante Veränderungen des Lagenwachstums sind weder bei molekularem Sauerstoff noch bei den chemisorbierten Atomen zu beobachten.

Damit ist nachgewiesen, daß die wesentliche Auswirkung der Reinigungsprozedur in der Entfernung des Kohlenstoffs besteht. Denkbar ist etwa, daß durch Kohlenstoff der Einfluß der Stufen auf das Hopping verringert wird.

Der Einfluß von koadsorbiertem Sauerstoff auf die Rauigkeit ist klein im Vergleich zu dem des Kohlenstoffs, trotzdem ist er vorhanden, wie die Veränderungen zeigen, die in Abb.19 durch 50 s Heizen auf 1570 K bewirkt werden. Deren Ursache liegt eher in einer geringeren Sauerstoffbedeckung als in einem erhöhten Kohlenstoffanteil, da es nicht einsichtig ist, daß die Kohlenstoffsegregation einerseits so schnell einsetzen soll und andererseits nach einem Heizvorgang wieder zum Stillstand kommt.

#### V.B.1.d Koadsorption mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid

Abb.21 zeigt den Einfluß von Wasserstoff auf die Neonadsorption. Durch 2 % ungetemperten Wasserstoff – Haftfaktor 0.5 vorausgesetzt – verändern sich weder Kurvenverlauf noch Integral. Wasserstoff, der ausreichen würde, um eine volle chemisorbierte Lage zu erzeugen – jedoch bei 6.5 K adsorbiert – hat auf die Kurvenform ebenfalls keinen Einfluß, das Koadsorbat bewirkt jedoch ein leichtes Ansteigen des Anfangshaftfaktors  $s_0$  von 0.004 auf 0.006. Fries [2] beobachtet bei der Adsorption von Neon auf einer chemisorbierten Lage Wasserstoff eine Erhöhung des Haftfaktors auf 0.011. Denkbar wäre die Existenz von physisorbiertem, molekularem Wasserstoff ohne die chemisorbierte atomare Lage. Die Rauigkeit der Neonschicht (siehe Desorption zwischen 7 und 9 K) wird durch die Wasserstoffschicht geringfügig beeinflusst, der wesentliche Teil der Veränderungen beruht jedoch auf einer abweichenden Temperaturskala, die durch unterschiedliche Bedingungen zu Desorptionsbeginn hervorgerufen wird. Die längeren Dosierzeiten durch die Wasserstoffvorbelegung führen zu einer anderen Starttemperatur, da bei der Temperatur-Eichung gleicher Zustand des Kryostaten angenommen wird.

Die Auswirkungen von CO auf die Neonadsorption sind wesentlich größer. Abb.22 zeigt Neondesorption von einem Substrat, das mit 0.1 % bzw. 2 % CO, bestimmt über die Dosis unter der Annahme  $s = 1$ , vorbelegt wurde. Die Adsorption erfolgte bei 6.5 K. Bei 0.1 % CO-Vorbedeckung steigt der Anfangshaftfaktor auf 0.006 an, also doppelt so

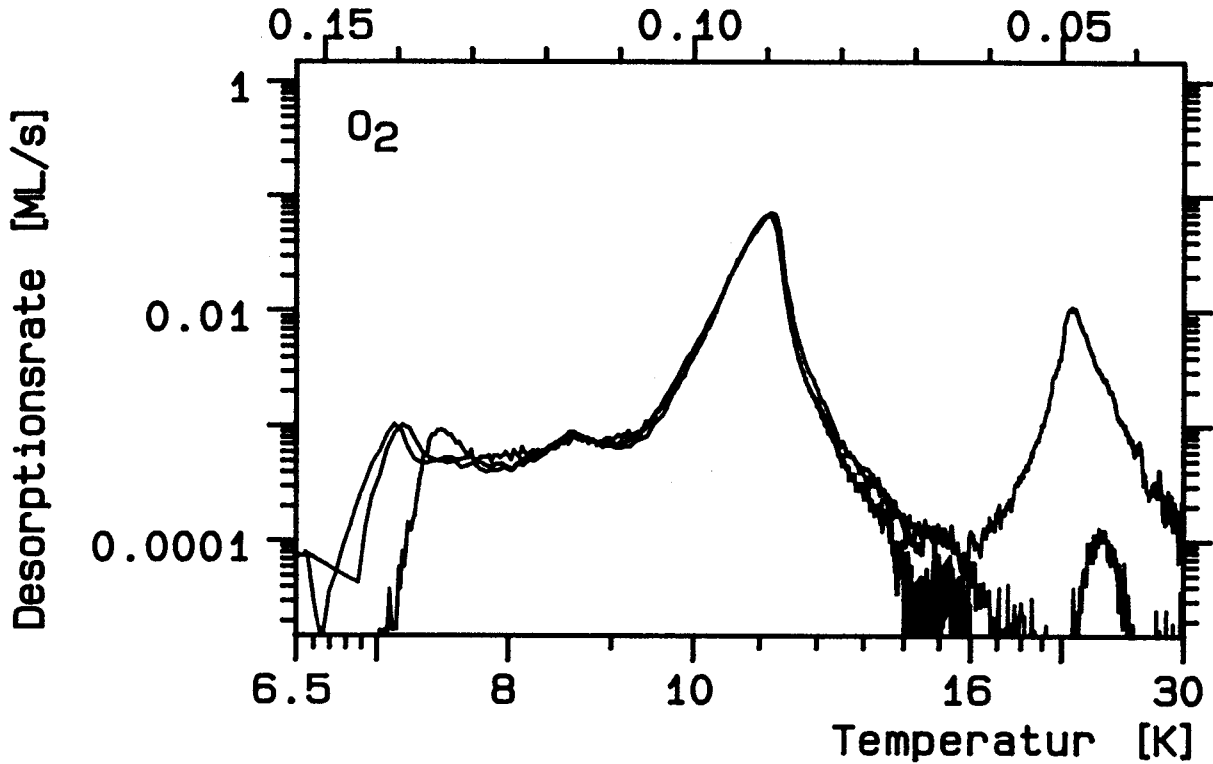


Abbildung V.B.20: Einfluß der Sauerstoff- Koadsorption auf Neon- TPD- Spektren. Es sind Spektren mit jeweils gleicher Dosis auf der sauberen Probe B, mit 0.2 % koadsorbiertem Sauerstoff und nach Heizen auf 650 K gezeigt.

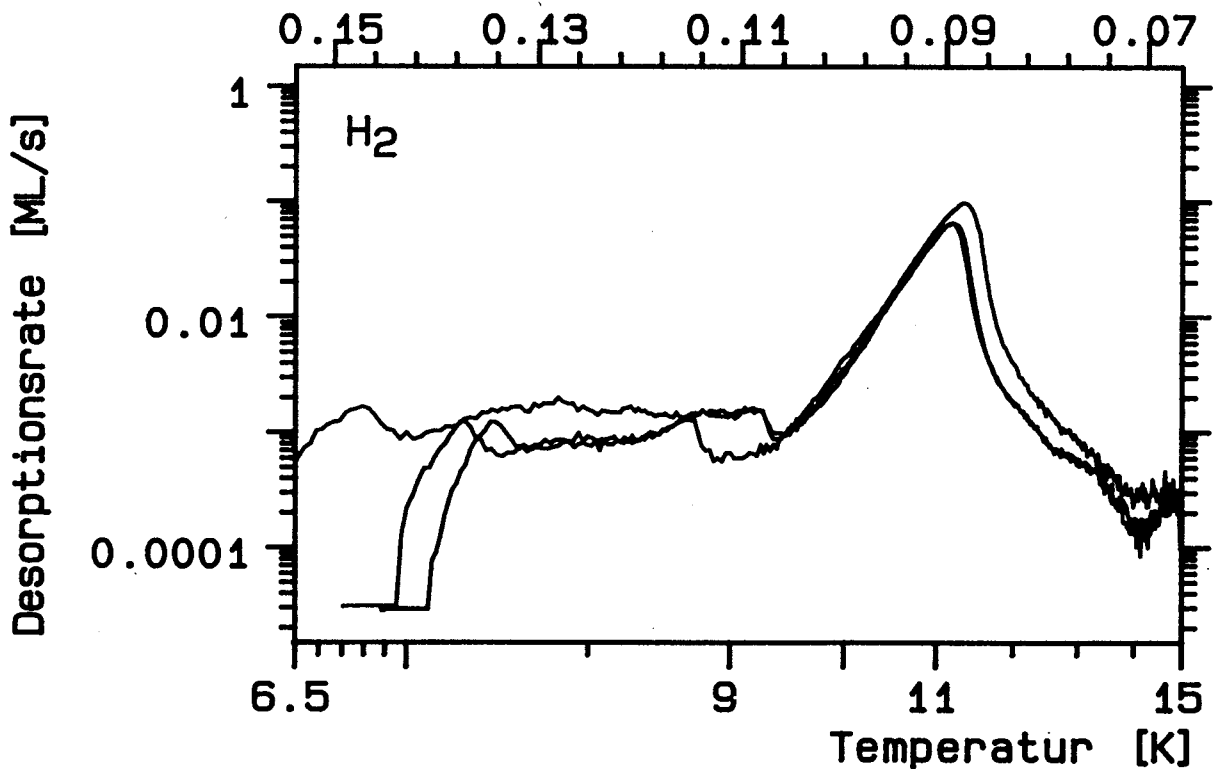


Abbildung V.B.21: Neon- TPD- Spektren mit (bei 6.5 K) koadsorbiertem Wasserstoff und jeweils gleicher Neon- Dosis. Von unten nach oben: Reine Probe B, 2 % ML Wasserstoff und die 4 ML entsprechende Menge Wasserstoff.

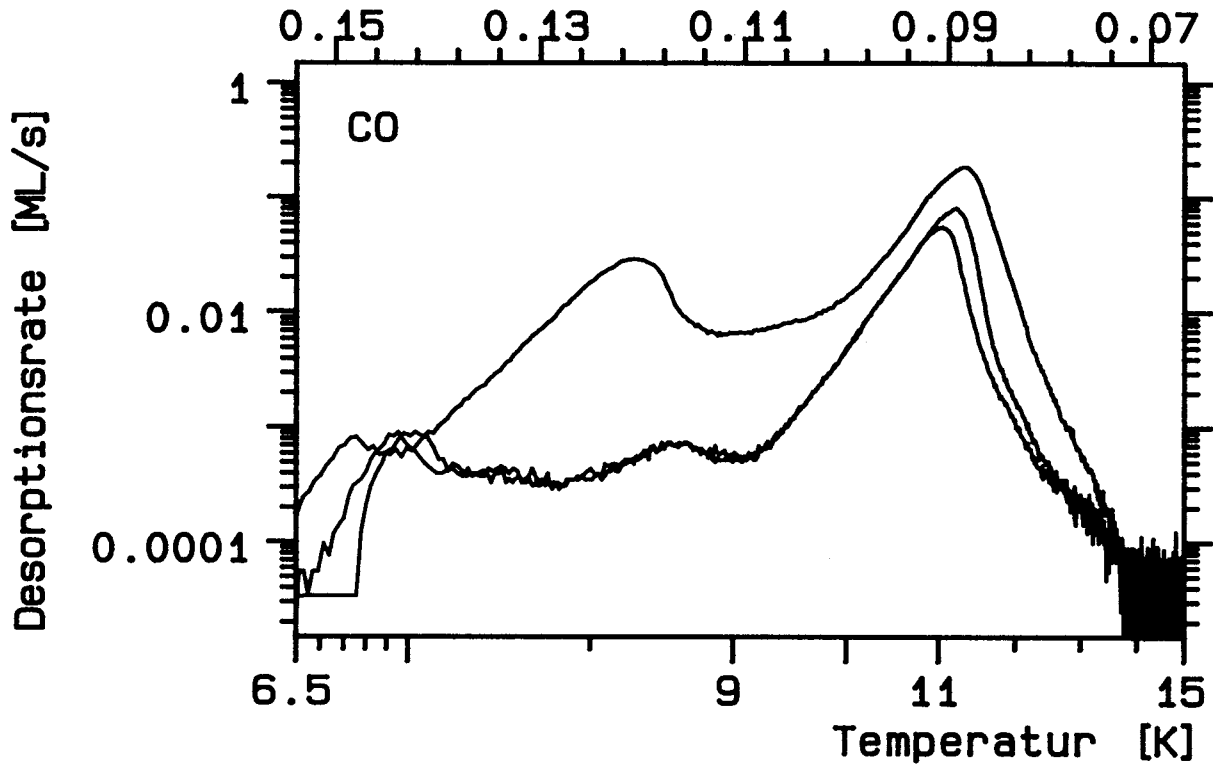


Abbildung V.B.22: Auswirkungen der CO- Koadsorption auf die Neon- Adsorption: Von unten nach oben sind gezeigt: Reine Probe B, 0.1 % ML CO und 2 % ML CO.

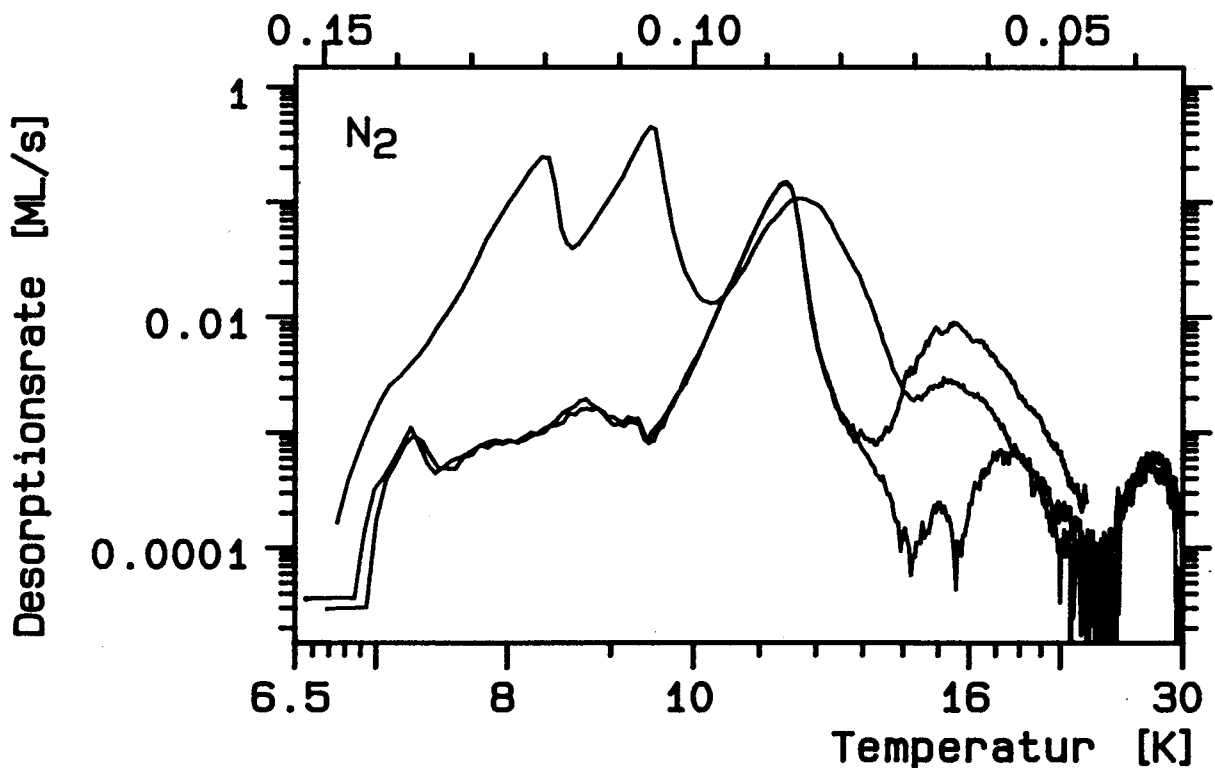


Abbildung V.B.23: Einfluß der  $N_2$ - Koadsorption (bei 6.5 K) auf Neon- TPD. Mit zunehmender Bedeckung sind Spektren auf der sauberen Probe B, mit 3 %  $N_2$  und mit 25 %  $N_2$  zu sehen bei jeweils gleicher Neon- Dosis.

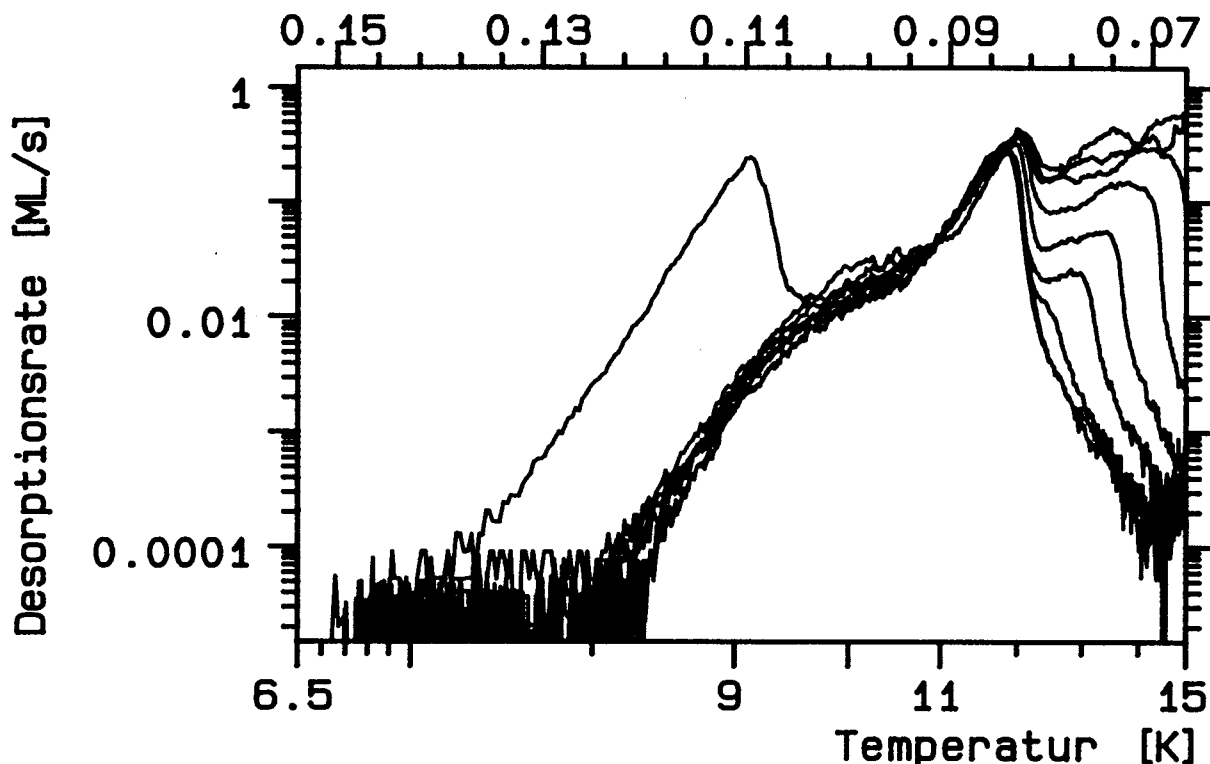


Abbildung V.B.24: Einfluß von Verunreinigungen des Dosiergases auf die Neon-TPD (auf Probe C3). Es ist die Desorption der Restbedeckung nach Dosieren von bis zu 2500 ML Neon und Wegheizen der höheren Lagen gezeigt.

stark wie man erwartet, jedoch innerhalb der Fehlergrenzen noch in Übereinstimmung mit der Zahl der besetzten Plätze. Bei 2 % CO-Vorbelegung beträgt  $s_0 = 0.016$ . Dieser Anstieg ist halb so groß, wie man vom reinen Flächenverhältnis erwarten sollte, eventuell bedingt durch Inselbildung des CO oder ähnliche Effekte. Die Kurvenform wird nicht wesentlich beeinflusst.

Als letztes Koadsorbent wurde  $N_2$  untersucht (Abb.23). Durch 3 %  $N_2$ , adsorbiert bei 6.5 K, wird der Haftfaktor auf 0.01 erhöht, durch 25 %  $N_2$  auf  $s_0 = 0.04$ . In beiden Fällen ist der Einfluß deutlich geringer, als es der geometrische Wirkungsquerschnitt erwarten läßt. Neben der Erhöhung des Haftfaktors entsteht durch  $N_2$  bei 15 K ein neuer Peak, der jedoch breiter als derjenige ist, der durch die Störstellen des nicht perfekten Substrats hervorgerufen wird.

Um zu klären, welchen Einfluß Verunreinigungen haben, die eventuell im Dosiergas enthalten sind, wurde das Monolagenspektrum in Anschluß an sehr hohe Neondosen untersucht. Abb.24 zeigt solche Restlagen. Sie sind durch isothermes Wegheizen der oberen Schichten (bis zu 2500 ML) entstanden. Der Untergrund wurde in der üblichen Weise durch Abziehen eines Anteils des Kammerdrucks berücksichtigt. Trotzdem enthalten die Spektren einen Hochtemperaturanteil, der am ehesten mit  $N_2$  Koadsorption vergleichbar ist. Die darin adsorbierte Menge übersteigt die Monolagenbedeckung um den Faktor 7! Vermutlich entstand also auch dieser Peak nicht auf der Probe, ebenso wie der Nieder-temperaturpeak bei 7 K.

### V.B.1.e Gastemperatur und Schichtstruktur

Bei allen bisherigen Spektren wurde Neon mit 300 K Gastemperatur dosiert. Als wesentliche Ursache des rauhen Wachstums wurde der unterschiedliche Haftfaktor auf der reinen Oberfläche verglichen mit dem auf der bedeckten Oberfläche vermutet. Falls dies zutrifft, erwartet man im Falle eines geringeren  $s_0$  auch dementsprechend höhere Türme. In Abb.25 sind die entsprechenden Spektren bei einer Gastemperatur von 550 K auf der Probe C3 dargestellt. Um bis auf die Gastemperatur gleichen Probenzustand sicherzustellen, muß man mit der Probe C3 bei 300 K vergleichen, also mit Abb.3.

Die Erhöhung der Rauigkeit durch die höhere Gastemperatur ist eindeutig. In Abb.26 (300K) und 27 (550K) sind die zugehörigen Flächen der aufgewachsenen Türme abgebildet. 300 K Gastemperatur führt zu dosislinearem Turmwachstum, bei 550 K tritt ab ca. 30 % der Monolagendosis (eine volle Lage entspricht bei 550 K ca. 200 Ex) Sättigung mit 2 % ML ein. Die entsprechenden Anfangshaftfaktoren sind  $s_0 = 0.004$  und  $s_0 = 0.002$ . Die hohe Gastemperatur, fast an der Grenze der Möglichkeiten der Gasdusche, führt zu starken Verunreinigungen des Dosiergases, die sich in einer Schulter wie in Abb.24 zeigen.

Mit  $T_g = 30$  K wurde auf der Probe C1 auch mit einer deutlich niedrigeren Gastemperatur dosiert. Da zu diesem Spektrensatz keine Serie mit gleicher Probenrauigkeit und gleicher Kohlenstoffverunreinigung verfügbar ist, wurde auf die Darstellung verzichtet. Die entsprechenden Spektren sind jedoch, in Übereinstimmung mit dem größeren Haftfaktor, glatter, d.h. die Peaks  $\alpha$  und  $\beta$  sind sehr niedrig.

Eine höhere Gastemperatur bedeutet höhere mittlere kinetische Energie der Gasatome. Dies senkt zum einen den Haftfaktor, wie auch im Kapitel Adsorptionskinetik ausführlich diskutiert. Zum anderen erwartet man von einem Atom, das mit höherer kinetischer Energie das Substrat erreicht, eine kurzfristig höhere Beweglichkeit auf der Oberfläche, bis dessen Energie vollständig an das Substrat bzw. die übrigen Adatome abgegeben ist. Im Zusammenhang mit den Isotopenexperimenten wird der sich daraus ergebende verstärkte Interlagenaustausch in den höheren Lagen noch diskutiert werden. Der Aufbau einer 3-dimensionalen Struktur innerhalb der 1. Monolage wird durch die höhere kinetische Energie jedoch nicht behindert, der Einfluß der Haftfaktorsenkung überwiegt. Wieder sind die Beobachtungen in Einklang mit extrem gehemmtem Hopping.

### V.B.1.f Weitere Details des Wachstumsverhaltens

Eine kurze Zusammenfassung der bisher diskutierten Einflüsse auf das Wachstumsverhalten:

- Neon wächst auf Ru(001) im wesentlichen lagenweise.
- Höhere Substratrauhigkeit führt zu höherer Adsorbatrauhigkeit.



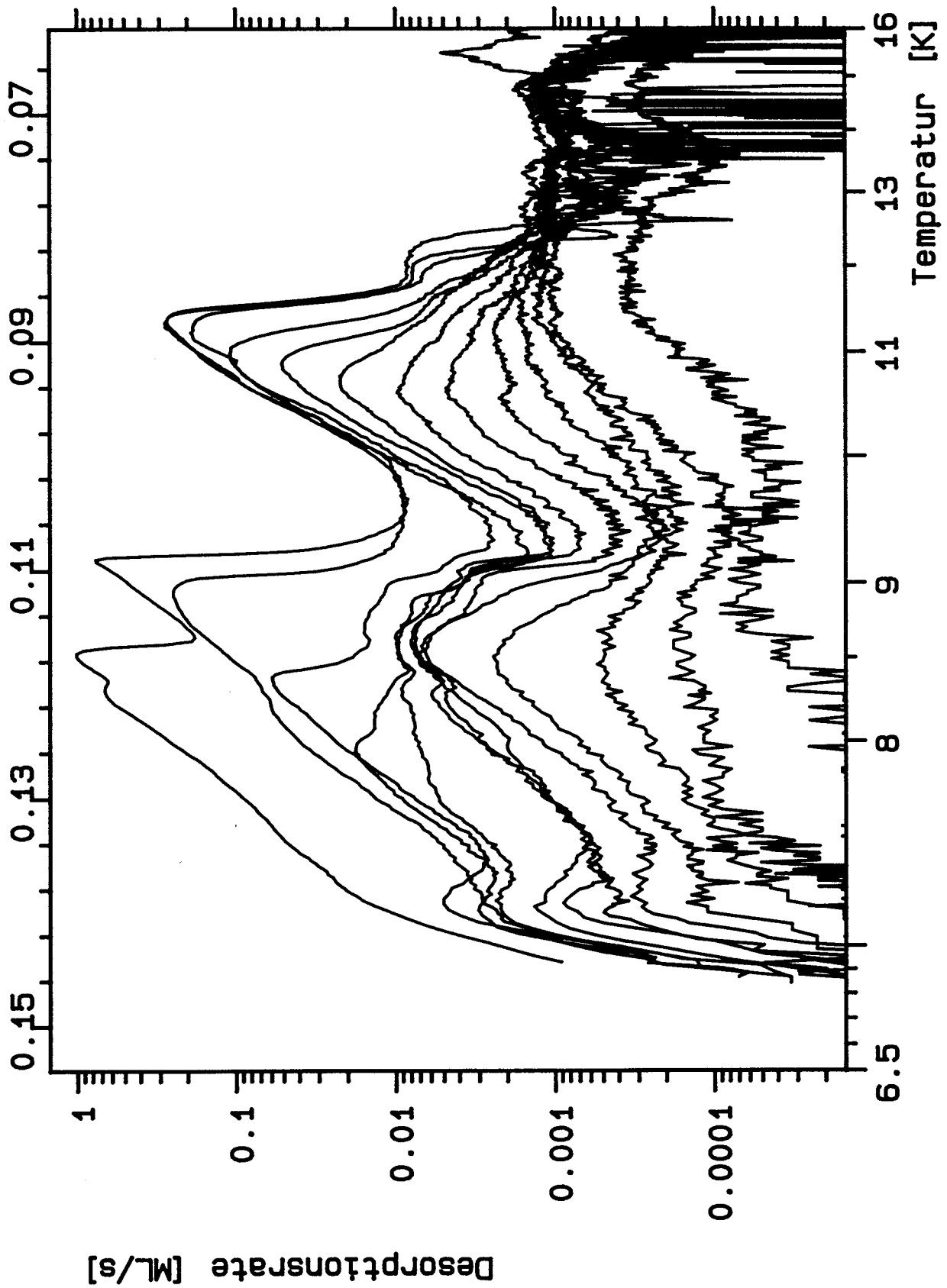


Abbildung V.B.25: Ungetemperte Neon- TPD- Spektren auf der kohlenstofffreien Probe C3 bei einer Gastemperatur von 550 K. Die maximale Bedeckung beträgt 5.95 ML.

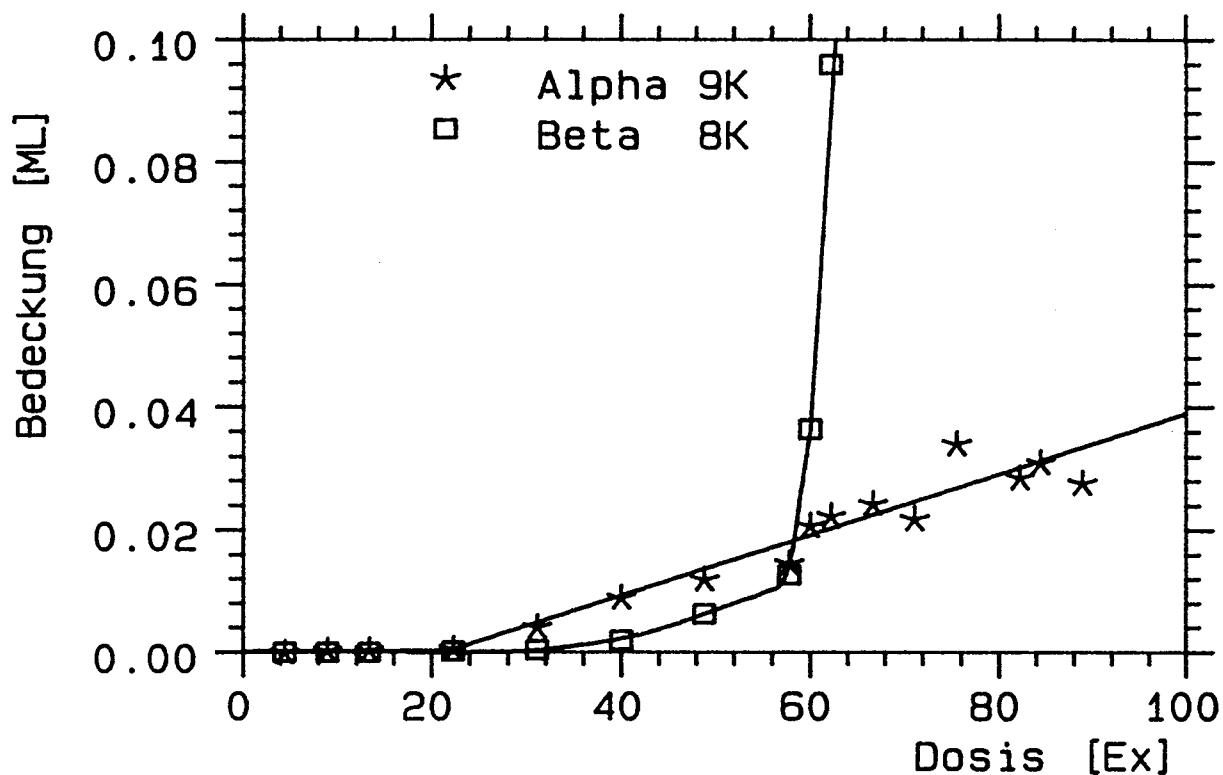


Abbildung V.B.26: Intensitäten der TPD- Peaks  $\alpha$  und  $\beta$  für ungetemperte Spektren auf der kohlenstofffreien Probe C3 bei 300 K Gastemperatur.

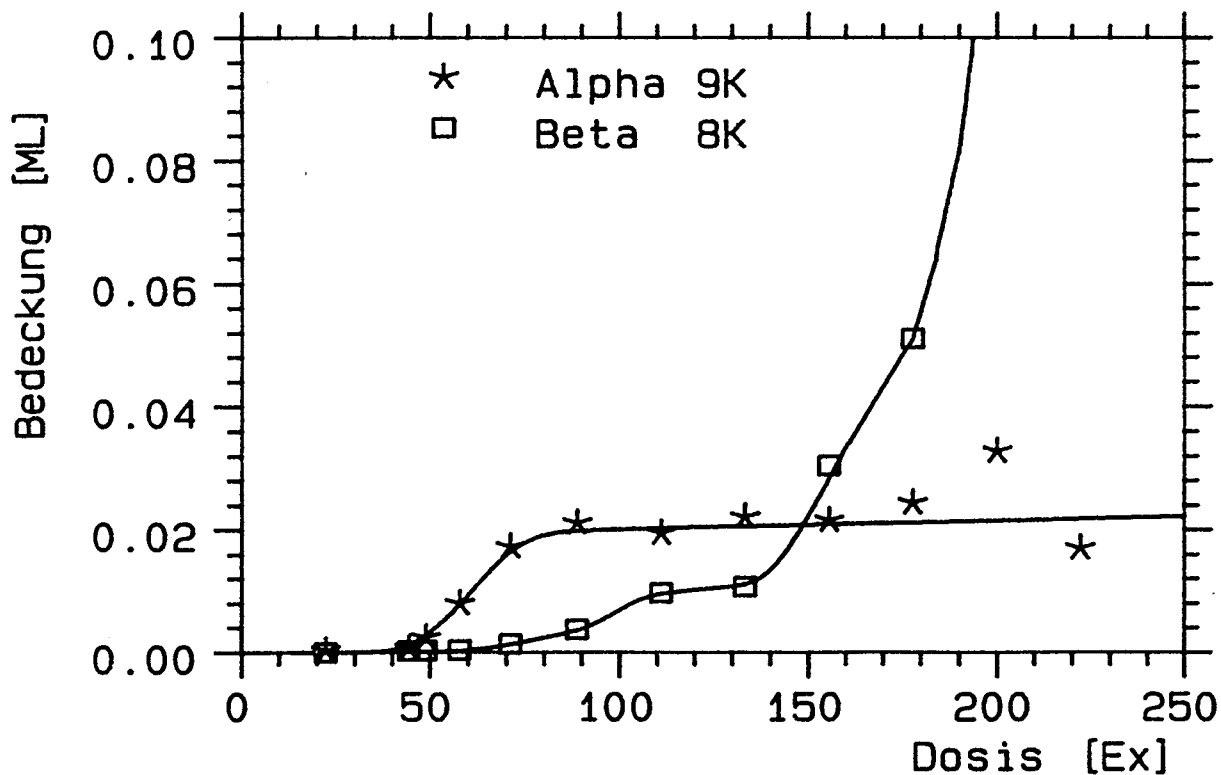


Abbildung V.B.27: Intensitäten der TPD- Peaks  $\alpha$  und  $\beta$  für ungetemperte Spektren auf der kohlenstofffreien Probe C3 bei 550 K Gastemperatur.

- Kohlenstoffverunreinigungen verbessern das epitaxiale Wachstum, bzw. beseitigen die kinetische Hemmung.
- Andere Koadsorbate  $-O_2, CO, H_2, N_2-$  erhöhen die Rauigkeit der Adsorbatschicht zum Teil unwesentlich.
- Die Gastemperatur spielt über den Haftfaktor eine Rolle bei der Ausprägung der Türme.

Bisher wurde jedoch nicht diskutiert, wie diese Türme aussehen könnten.

In Abb.10, auf der rauhen Probe A, hat es bei genauerem Hinsehen den Anschein, daß es mehr als 2 'Turm-Peaks' gibt. Der in Dosierreihenfolge zuerst wachsende Peak bei 9 K sättigt bereits bei geringen Dosen von ca. 50 Ex. Seine maximale Bedeckung beträgt 0.04 ML (Abb.15). Trotz des weiteren Lagenwachstums bis 5.5 ML Gesamtbedeckung ist er immer in der abfallenden Flanke der 2. Monolage als Schulter zu erkennen. Der erneute Anstieg nahe der Sättigung der 1. Monolage wird durch einen neuen Teilpeak bei ca. 8.8 K hervorgerufen, der mit wachsender Bedeckung in den Peak der 2. Monolage übergeht. Auch der Peak bei 8 K ist in zwei solche Anteile aufgespalten. Der ab 55 Ex wachsende Peak spaltet ab ca. 80 Ex einen Anteil ab, der bei höheren Bedeckungen in die 3. Monolage übergeht. Die verschiedenen Maxima sollen als  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  für die beiden Maxima bei 9 K, sowie  $\beta_1$  und  $\beta_2$  für die Peaks bei 8 K bezeichnet werden. Der Störstellenpeak bei 15 K wird  $\gamma$  genannt.

Eine mögliche Erklärung für  $\alpha_1$  wäre ein Aufwachsen 'auf' den dekorierten Störstellen. In diesem Fall sollte die Sättigungsbedeckung von  $\alpha_1$  höchstens so groß sein wie der Störstellenpeak  $\gamma$ . Mit  $\alpha_1 = 0.04$  ML und  $\gamma = 0.027$  ML ist dies jedoch unzutreffend. Es ist möglich, diesen Widerspruch durch die Annahme zu beheben, daß  $\alpha_1$  im Sättigungszustand bereits 0.013 ML  $\alpha_2$  beigemischt sind, damit wirkt das Modell jedoch wenig glaubwürdig.

Trennen wir das 3-dimensionale Wachstum in das Verhalten auf der sehr rauhen Probe A und das rauhe Wachstum der übrigen Präparationen. Die Zuordnung der Peaks ist nur auf der Probe A eindeutig. Auch das Sättigungsverhalten fehlt unter manchen Bedingungen. Es ist daher denkbar, daß zwar in jedem der diskutierten Fälle 3-dimensionales Wachstum vorliegt, die 'Turmform' jedoch ebenso variiert wie die Bereiche bzw. Flächen, von denen aus Desorption erfolgt (z.B. von Seitenflächen). Eine präzise Interpretation erscheint mit den Mitteln von HRTPD daher nicht möglich.

Auf ein anderes Detail soll in Abb.28 (Probe C1) eingegangen werden. Die Spektren dieser Abbildung wurden mehrfach aufgenommen, um die Verlässlichkeit des Kurvenverlaufs bei geringen Raten zu zeigen. Außerdem wurden sie, um den Einfluß von Temperaturungenauigkeiten zu reduzieren, thermospannungslinear so verschoben, daß für jede Bedeckung die abfallende Flanke übereinstimmt. Die Spektren mit höherer Bedeckung, in denen die Peaks  $\alpha$  und  $\beta$  fehlen, entstanden durch Tempern einer Schicht mit ca. 1.3 ML.

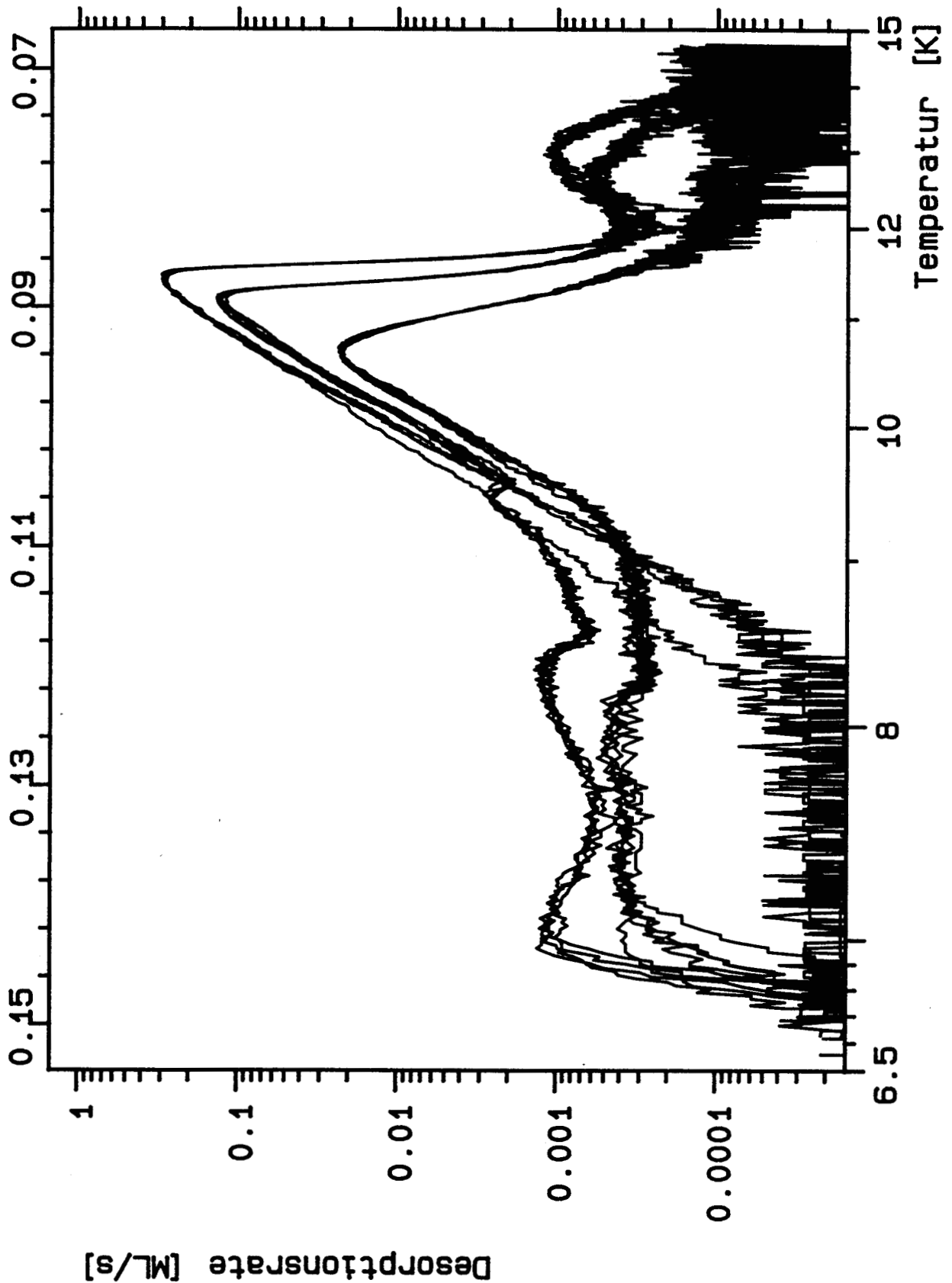


Abbildung V.B.28: Neon- TPD- Spektren auf der Probe C1: 5 ungetemperte Spektren mit der Startbedeckung 0.08 ML, 4 ungetemperte mit 0.4 ML, 3 getemperte mit 0.95 ML und ein getempertes mit 0.96 ML (verkippte Anstiegsflanke).

Wie in der Legendarstellung bereits erfolgreich verwendet, wird der annähernd konstante Desorptionsbereich zwischen der 1. und der 2. Lage mengenmäßig zur 1. Lage gezählt. Bei der Besprechung der Xenondesorption werden dafür noch explizite Gründe gegeben werden. Das Spektrum mit der höchsten Bedeckung in Abb.28 entspricht daher 0.96 ML Bedeckung. Bei der kleinsten Bedeckung (0.08 ML) ist bei 9 K noch keine Struktur zu erkennen. Bei 0.4 ML ist ein Maximum bei 9.5 K sichtbar. Seine Anstiegsflanke ist identisch mit der des Monolagenpeaks bei Bedeckungen  $> 0.96$  ML (höhere Bedeckungen haben, getempert oder ungetempert, die gleiche Anstiegsflanke). Zwischen 0.95 und 0.96 ML – beides getemperte Spektren – findet eine Verkippung der Anstiegsflanke statt, also eine Verringerung der Bindungsenergie. Dieser Effekt soll vorläufig nur als Indikator für den Grad der Bedeckung herangezogen werden.

In Abb.28 (Probe C1) ist deutlich zu erkennen, daß zwischen dem Rauheitspeak bei ca. 9.5 K und dem Monolagenpeak ein Zusammenhang in Form einer gemeinsamen Anstiegsflanke besteht. Was ist die Ursache dieser Flanke? Manche Bereiche der Probe werden im Anschluß an statistisch erhöhte Keimbildung einen höheren Bedeckungsgrad aufweisen. Es ist denkbar, daß in diesen – bei 0.4 ML Äquivalentdosis flächenmäßig geringen – Bereichen die 1. Lage bereits voll ausgebildet ist. Das Integral der 'vollen' 1. Lage beträgt 0.007 ML, das Integral der 2. Lage (Peak bei 8.3 K) beträgt nach Abzug des nicht von der Probe stammenden Anteils ca. 0.006 ML. Für eine Gesamtbedeckung von 40 % läßt sich also sagen, daß ca. 1.75 % des bedeckten Bereichs mehrlagig sind. Der Bereich auf der Probe C1, in dem die 2. Lage einen Teil der Probenfläche einnimmt, reicht von ca. 0.14 bis 1.1 ML (Abb.18. Auf der kohlenstoffkontaminierten Probe reicht der Bereich von 0.27 bis 1.2 ML.

An dieser Stelle sei noch einmal auf die Ursachen des nichtepitaxialen Wachstums hingewiesen. Die Interpretation der Peaks als 'durch fluktuierende Keimbildungsrate entstandene ungleichmäßige Schichtdicke' bedeutet, in Verknüpfung mit der Möglichkeit durch Tempern diese Peaks zu unterdrücken, daß in ungetemperten Schichten zum Desorptionszeitpunkt die Adsorbatbeweglichkeit extrem gering ist. Dieses mangelnde Hopping ist also für das rauhe Wachstum verantwortlich. Eine lokal andere Bindungsenergie in der Umgebung eines als Störung wirkenden Substratdefekts oder Koadsorbats kommt nicht in Frage, da durch Tempern dies nicht beeinflussbar wäre.

Ein Effekt, der ebenfalls auf solch ungleichmäßige Schichtdicke zurückzuführen ist, kann in Abb.2 beobachtet werden: Nachdem die 2. Lage auf ca. 98 % der Probe vollständig gefüllt ist, gibt es Bereiche, in denen vorzeitig die 3. Lage beginnt. Dies äußert sich in der einzelnen Kurve, die in dem sonst praktisch perfekten epitaxialen Wachstum zwischen der 2. und 3. Monolage zu sehen ist. Der Anteil in der 3. Lage beträgt 1.5 % ML.

**V.B.1.g Sehr dicke Schichten**

Bisher wurden Schichten bis zu 6 Monolagen betrachtet. Oberhalb dieser Grenze ist auch mit HRTPD keine Unterscheidung der Lagen mehr möglich. Im Prinzip ist es denkbar, daß ab einer bestimmten oberen Grenze der Wachstumsmodus sich ändert – in Anlehnung an das Stranski-Krastanov Wachstum – auch wenn das mit zunehmendem Abstand vom Substrat immer unwahrscheinlicher wird.

Um trotzdem Aussagen über wesentlich dickere Schichten machen zu können, wurde ITPD verwendet. Wenn es sich um epitaxiales Wachstum handelt, erwartet man bei verschwindendem Unterschied der Bindungsenergien durch hohe Bedeckung bei konstanter Desorptionstemperatur eine bedeckungsunabhängige Rate. In einem Ordnungsplot entspräche dies der Steigung 0. Wenn das Wachstum oder die Desorption nicht lagenweise erfolgt, sondern durch eine 3-dimensionale Struktur die Oberfläche, die zur Desorption beiträgt, verändert wird, erwartet man eine Änderung der Rate mit der Lagenzahl.

Als einfachstes Beispiel soll die Desorption von auf der Oberfläche adsorbierten tropfenförmigen Kristalliten betrachtet werden. Die Oberfläche des Kristalliten ändert sich mit  $a^2$ , das Volumen mit  $a^3$ .  $a$  sei der Radius des halbkugelförmigen Kristalliten. Die Rate  $r$  soll proportional zur Oberfläche sein, daher besteht zwischen ihr und der Bedeckung  $\Theta$  der Zusammenhang

$$r(\Theta) = \Theta^{2/3} \quad (\text{V.B.3})$$

Man erwartet also 0.67 als Steigung eines Ordnungsplots, sobald die Täler zwischen den Kristalliten das Substrat erreichen.

In Abb.29 sind solche dicken Schichten zu sehen. Die Bedeckung reicht von 7 ML bis 2500 ML. Bei der Beschriftung der Abszisse wurde die unterste Lage nicht berücksichtigt, da sie bei dieser Temperatur so langsam desorbiert, daß sie nicht mit aufgezeichnet werden konnte.

Bei den kleineren Startbedeckungen ist noch deutlich die Lagenstruktur, die zu einer stufenförmigen Rate führt, zu sehen. Mit wachsender Startbedeckung wird die stufige Struktur immer geringer. Eine mögliche Erklärung ist 3-dimensionales Wachstum, das nach ca. 10 Monolagen epitaxialen Wachstums tropfenähnliche Kristallite hervorbringt. Bei der Desorption der dicken Schichten wird sowohl der Kristallit von oben und von der Seite abgetragen, als auch die gering bedeckten Flächen zwischen den Kristalliten. Diese Zwischenräume erreichen daher zuerst die Substratoberfläche und tragen auch die Lagen mit höherer Bindungsenergie ab.

Eine andere Erklärung wäre, daß die Struktur erst bei der Desorption entsteht. Wenn die Seitenflächen eines Kristallits eine geringfügig geringere Bindungsenergie hätten als die Deckfläche, würde durch Desorption die Neon-Oberfläche aufgeraut.

Bei beiden Erklärungen erwartet man aufgrund des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses eine Desorptionsordnung von etwa 0.67, solange die entstehenden Strukturen

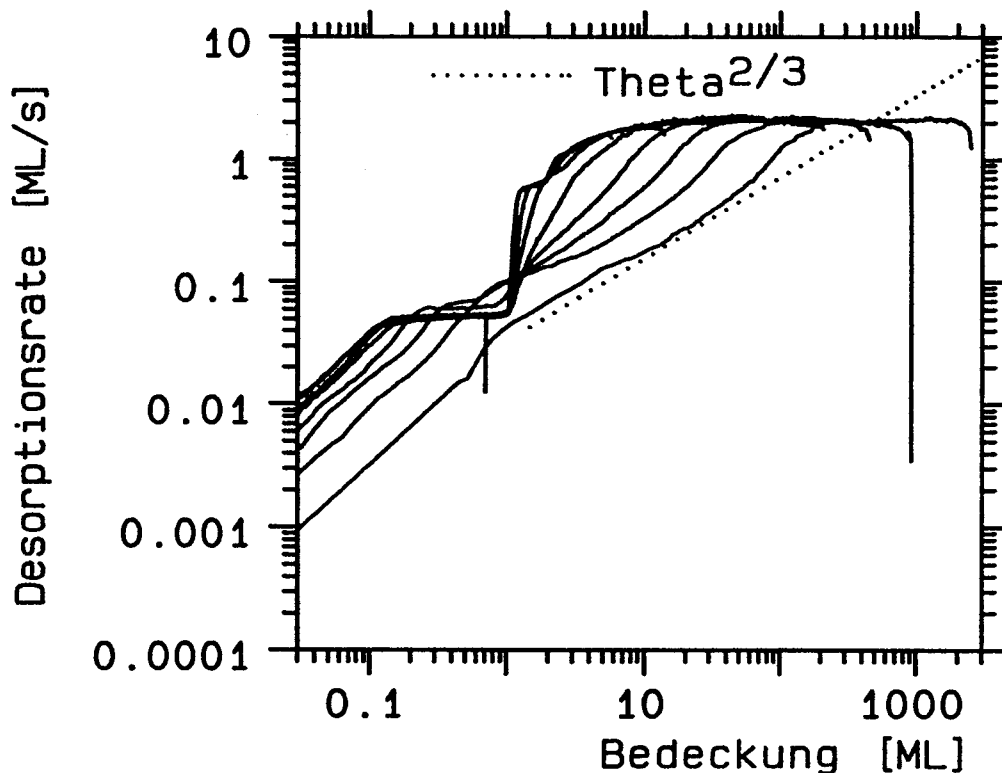


Abbildung V.B.29: Ordnungsplot für die isotherme Desorption sehr dicker Neon-Schichten (bis zu 2500 ML). Die Desorptionstemperatur beträgt 8.3 K. An der x-Achse ist die Bedeckung ohne die erste Lage aufgetragen.

annähernd halbkugelförmig sind. Bei 2500 ML, der höchsten Bedeckung, kann man zwischen 2 ML und 2500 ML eine Gerade durch den Ratenverlauf legen. Als Steigung ergibt sich 0.73. In der Abbildung ist zum Vergleich eine Gerade mit Steigung 0.67 eingezeichnet. Damit scheint die Annahme bestätigt zu sein, daß es sich um Desorption von einem halbkugelähnlichen Gebilde handelt. Aus dem anfänglichen Anstieg der Rate zwischen 2500 und 2000 ML ließe sich außerdem der Schluß ziehen, daß die 3-dimensionale Struktur erst während der Desorption entsteht. Die dabei sich vergrößernde Oberfläche würde zunächst zu einem Ansteigen der Rate führen.

Um das Resultat zu bestätigen, wurden LEED-Messungen durchgeführt: Eine aufgeraute Oberfläche läßt erwarten, daß bei einer ausreichend geringen Bedeckung aufgrund der Lücken zwischen den Kristalliten die Substratreflexe sichtbar sind. Bei einer Schichtdicke von 2500 ML setzt in dem Modell bei ca. 200 ML der Durchgriff der 3-dimensionalen Struktur auf das Substrat ein, ab dieser Restbedeckung sollte also das Substrat zu sehen sein.

Die LEED-Struktur wurde bei ca. 10 ML Restbedeckung, also wesentlich geringerer Schichtdicke, analysiert. Dabei wurden Bereiche auf dem Kristall festgestellt, in denen die Substratreflexe sichtbar waren, und Bereiche in denen nur die Neon-Reflexe am Schirm erschienen. (Auf deren Struktur wird später eingegangen). Die Bereiche waren so auf der Probe verteilt, daß nahe dem heizenden Aufhängungsdraht das Substrat sichtbar war, und nahe dem kühlenden Draht nicht. Entsprechend des Dipolcharakters der Aufhängung

konnte dieser Unterschied noch über die halbe Probe hin beobachtet werden.

Damit ist klar, daß in der Tat mit ITPD eine 3-dimensionale Struktur nachgewiesen wird, allerdings ist die Größe des 'Kristalliten' im wesentlichen identisch mit der Probe. Bei der Desorption wird an den heißeren Stellen der Probe zuerst die Neon-Schicht so dünn, daß die Rate sinkt, sobald das Substrat bzw. fester gebundene Neon-Schichten erreicht sind.

Aus dieser Erklärung läßt sich der Temperaturgradient auf der Probe bestimmen. Der Unterschied in der Rate zwischen dem Mittelwert und der heißesten Stelle, die von der Meßkappe erfaßt wird, beträgt 8 %. Anhand z.B. der Abb.2 kann man daraus den Temperaturunterschied bestimmen, wenn man die Desorptionstemperatur von ca. 8.5 K kennt. Es ergibt sich 25 mK Temperaturunterschied auf der Probe.

### V.B.1.h Getemperte Schichten

Im Rahmen der Übersicht wurden bereits in den ersten beiden Abbildungen getemperte Spektren gezeigt. In Abb.4 wurde das zugehörige fast perfekte Lagenwachstum dargestellt. Bei diesen Spektren wurde jeweils die unterste Lage getempert, was zu epitaxialem Wachstum der oberen Lagen führt, vermutlich aufgrund des dann fehlenden Haftfaktorunterschieds. Was geschieht, wenn man Neon nicht auf eine getemperte Lage aufwächst, sondern die Bedeckung einer Lage mittels Tempern einstellt?

Abb.30 zeigt solche getemperten Spektren auf der Probe C1. Zum Vergleich mit ungetempertem Neon muß man Abb.18 heranziehen; die beiden Serien wurden hintereinander aufgenommen. Wie nicht anders zu erwarten fehlen alle Peaks, die auf 3-dimensionales Wachstum zurückgeführt werden. Der Hochtemperaturpeak bei 14 K, der vermutlich von Verunreinigungen im Dosiergas herrührt, hat bei allen Bedeckungen die gleiche Höhe, da jeweils von der gleichen Neonmenge von ca. 1.5 ML und damit von der gleichen Verunreinigungsmenge ausgegangen wurde. Die Anstiegsflanken der Peaks sind über einen größeren Bereich gerade und spiegeln in ihrer restlichen Krümmung vermutlich Rest-Fehler bei der Linearisierung der Thermospannung wider. Die Peaks bei kleinen Bedeckungen zeigen tendenziell die Aufspaltung in 2 Zustände, was die Verbreiterung bei den ungetemperten Spektren erklärt. Die Steigungsänderung beim Erreichen der Monolage ist auch im getemperten Fall sichtbar.

Der interessanteste Bereich ist zwischen der 1. und der 2. Lage. In diesem Temperaturintervall liegen im Fall der ungetemperten Spektren die Peaks der Türme. In Abb.31 sind noch weitere Spektren aus diesem Bereich zu sehen. Es wird deutlich, daß es sich um einen Zustand handelt, dessen Anstiegsflanke sich mit steigender Bedeckung zu tieferen Temperaturen verschiebt, dessen Maximum aber bedeckungsunabhängig ist. Die zwischen der 1. und 2. Lage desorbierende Menge beträgt ca. 0.04 ML.

Der oben beschriebene Zwischenzustand tritt bei den anderen Edelgasen ebenfalls auf und kann dort aufgrund des günstigeren Temperaturbereichs, der eine bessere Präparation zuläßt, leichter beobachtet werden. Um Vergleiche mit den anderen Edelgasen



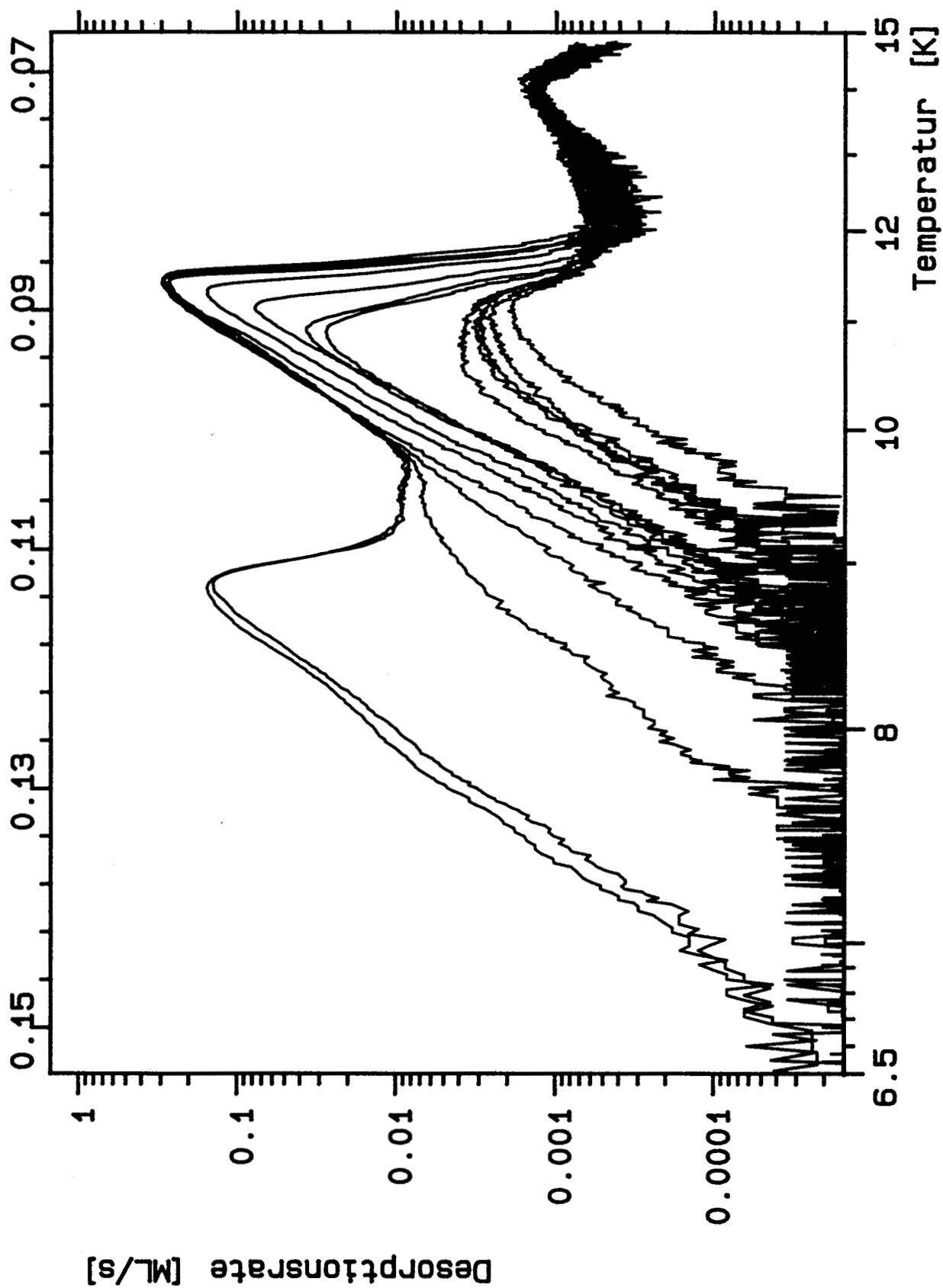


Abbildung V.B.30: Getemperte Neon- TPD- Spektren auf der kohlenstoffarmen Probe C1 mit Startbedeckungen bis zu 1.35 ML.

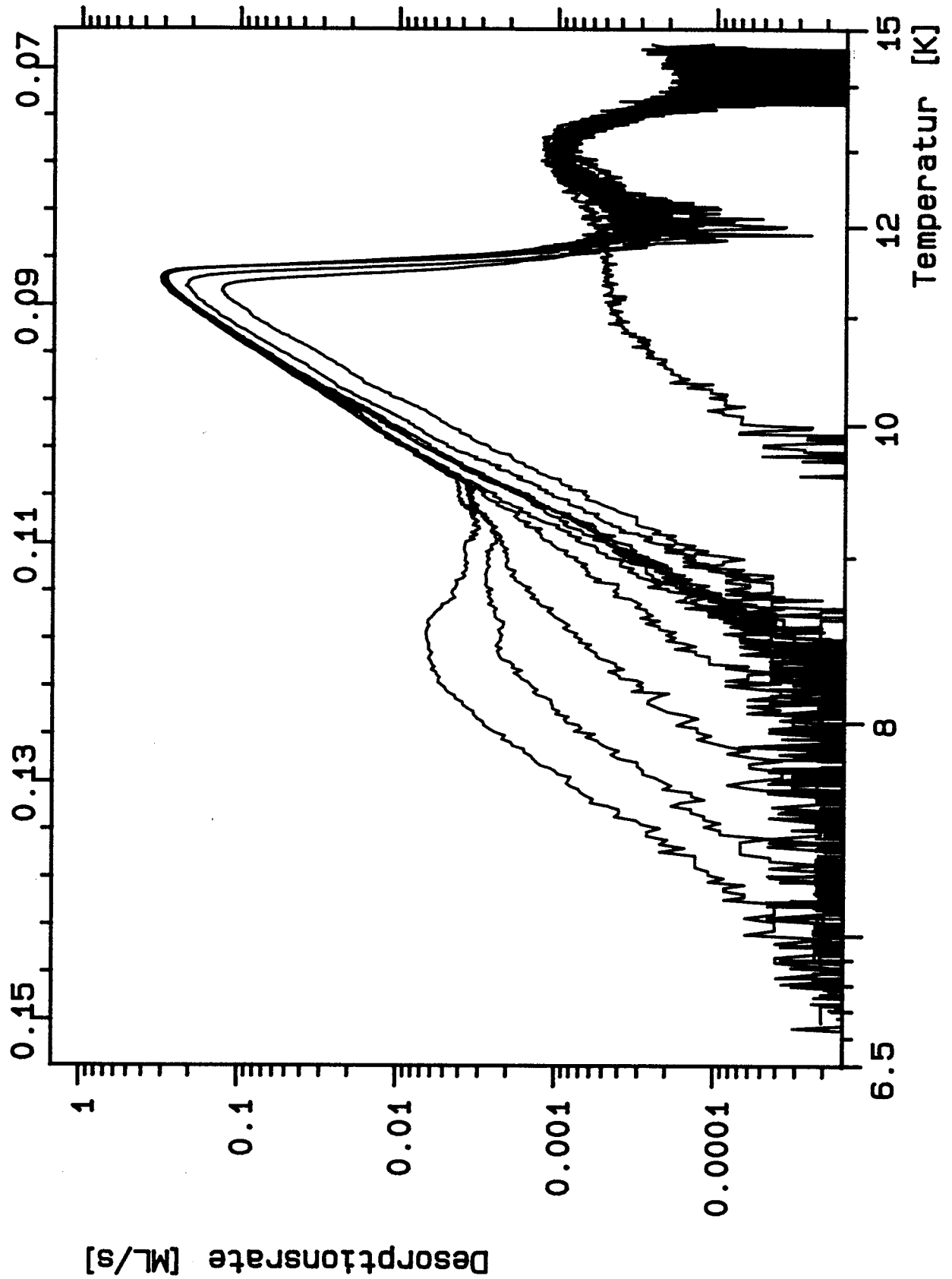


Abbildung V.B.31: Getemperte Neon-TPD-Spektren auf der kohlenstoffarmen Probe C1 mit Startbedeckungen bis zu 0.98 ML.

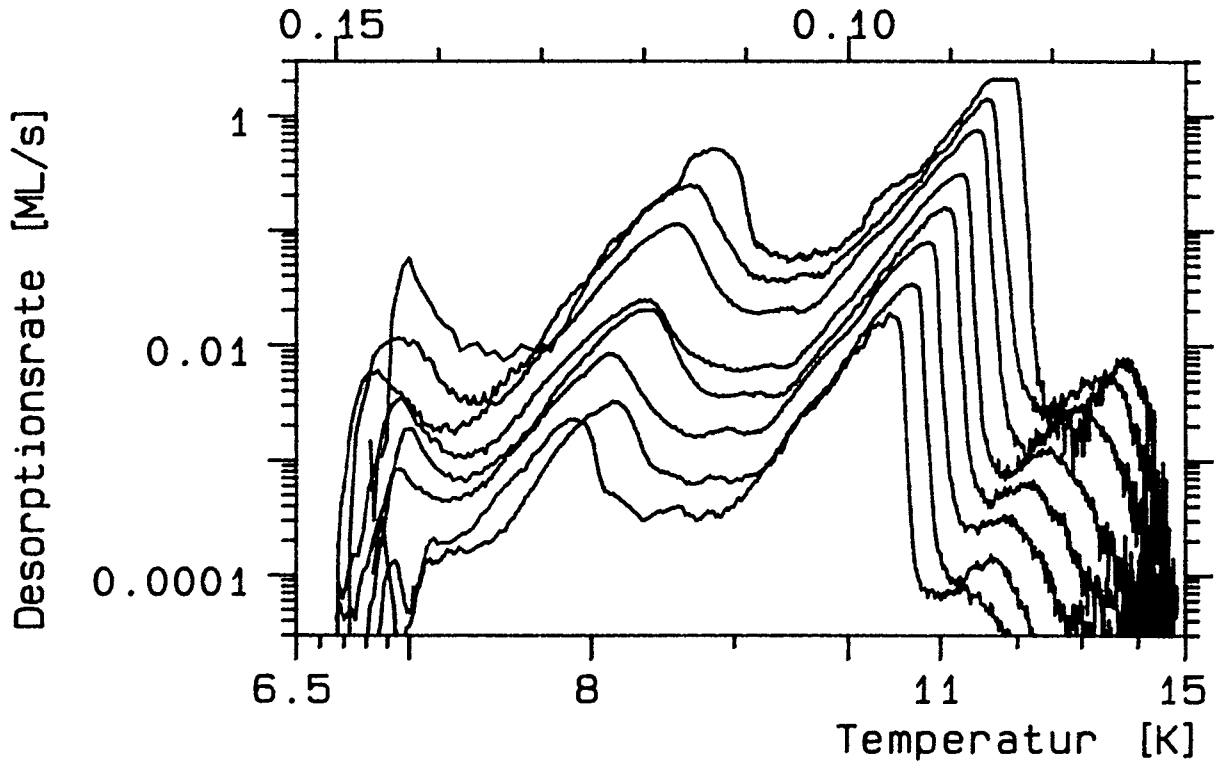


Abbildung V.B.32: Heizratenvariation für ungetemperte Neon-TPD-Spektren auf der kohlenstoffarmen Probe C1. Die Startbedeckung beträgt ca. 1.15 ML, die Heizrate wurde in 1-2-5-Schritten zwischen 0.01 und 2 K/s variiert.

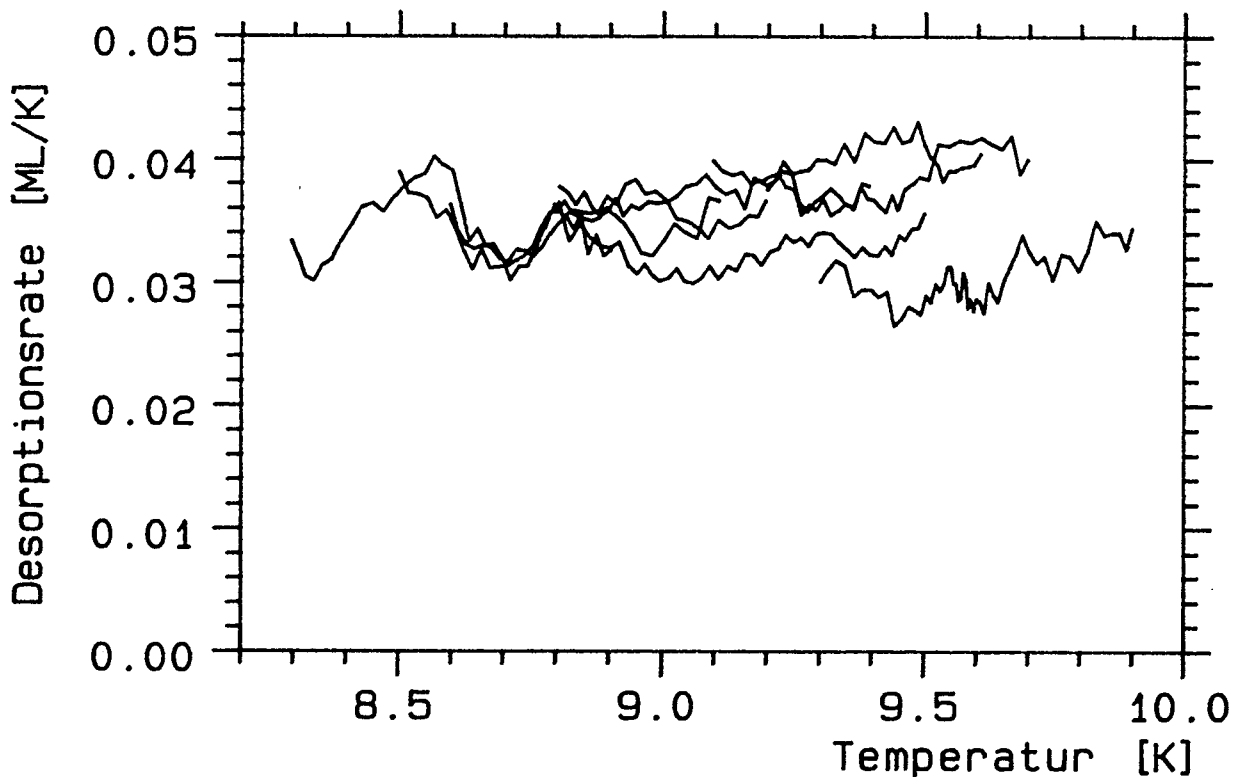


Abbildung V.B.33: Diese Abbildung zeigt den Bereich konstanter Desorptionsrate der heizratenvariierten Spektren aus Abb. V.B.32, wobei an der Ordinate die Desorptionsrate in ML/K statt in ML/s aufgetragen ist.

durchführen zu können, werden 2 Abbildungen mit Ergebnissen der Heizratenvariation auf der Probe C hinzugefügt. Abb.32 zeigt variable Heizrate zwischen 0.01 und 2 K/s. Die Rate des Zwischenzustandes wurde aus den Spektren extrahiert und in Abb.33 in ML/K dargestellt. Dies ist eine sinnvolle Darstellung um Wärmeausdehnung diskutieren zu können. Die Details werden bei Argon noch diskutiert, bei Neon wird auf diesen Bereich nicht näher eingegangen.

### V.B.1.i Zweidimensionale Struktur - LEED

Die Untersuchung der Anordnung der Atome in den Neonschichten ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Das zur Verfügung stehende LEED-System ist für Detailmessungen nicht geeignet. Es verfügt weder über einen Faradaycup um Strahlprofile vermessen zu können, noch über eine Videokamera, um bequem die Struktur bestimmen zu können. Statt dessen werden die Bilder zunächst auf dem Leuchtschirm betrachtet und anschließend mit einer Spiegelreflexkamera fotografiert. Der Probenstrom beträgt ca. 1 bis  $3\mu\text{A}$ , was bei Belichtungszeiten von 5 bis 30 s und sehr empfindlichem Film, ein ausreichend helles Bild ergibt.

Der verwendete Strom ist so groß, daß eine Neonmonoschicht bei einer typischen Spannung von 55 V in 10 bis 20 s desorbierte! Bei kürzeren Zeiten waren bereits signifikante Veränderungen im Bild zu erkennen. Es war daher notwendig, die aktuelle Beobachtung der Schicht und das Fotografieren an unterschiedlichen Stellen der gleichen präparierten Schicht vorzunehmen. Trotz dieser Maßnahmen stellt jedes Bild eine Mittelung über den beginnenden Zerschuß der Neonschicht dar.

Durch Veränderung der Elektronenspannung wurden die Peaklagen relativ zum Ru(001) – Gitter bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Spannung gemessen, die nötig war den Ru-Reflex an den Rand des Schirms zu plazieren. Diese Spannung wurde mit derjenigen verglichen, die notwendig war, um einen Neonpeak in den gleichen Abstand zum Mittelpunkt zu bringen. Es gilt mit den Gitterabständen  $a_i$  und den Spannungen  $U_i$ :

$$a_1/a_2 = (U_2/U_1)^{1/2} \quad (\text{V.B.4})$$

Eine Tabelle der Abstände zwischen nächsten Nachbarn der beteiligten Kristalle ist in Kapitel V.I enthalten (Tab. reftableone).

Jetzt zu den beobachteten Strukturen. Je nach Präparation der Schicht, waren verschiedene Überstrukturen zu sehen. Auf dem Kristall A war bei unterschiedlichen Bedeckungen ein Ring zu beobachten, der innerhalb des Sechsecks der Substratreflexe lag. Dieses Bild wurde nicht dokumentiert und ist auf den anderen Proben nicht reproduzierbar. Ein Ring als Überstruktur bedeutet konstanten Abstand der Neonatome in der unmittelbaren Umgebung (Nahordnung), jedoch beliebige Orientierung der Atome in größerer Entfernung (Fernordnung). Dies ist z.B. in einer Flüssigkeit gegeben.

Neben den Messungen dieser eher ungeordneten Struktur auf der Probe A wurde auf den Proben C1 und C3 gemessen. Bei großen Schichtdicken ( $> 10$  ML) wurde die Struktur I beobachtet. Die Abb.34 (48 V) und 35 (54V) zeigen die entsprechenden Reflexe. Trotz der bei diesen Aufnahmen sehr dicken Schicht von ca. 13 ML ist bei 54 V die hexagonale Struktur des Rutheniums am Rand des LEED-Schirms deutlich zu sehen. Die Substratreflexe sind schärfer als die des Adsorbats. Bei 48 V war zu Beginn der Aufnahme der Substratanteil nicht zu sehen. Er entsteht bei dieser Spannung erst durch den Zerschuß eines Teils der oberen Schichten. Auf Abb.35 kann man eine leichte Verdrehung von  $2 - 3^\circ$  zwischen Adsorbat und Substrat erkennen. Durch Verschieben der Meßposition ließ sich dieser Winkel insbesondere in Randnähe beeinflussen.

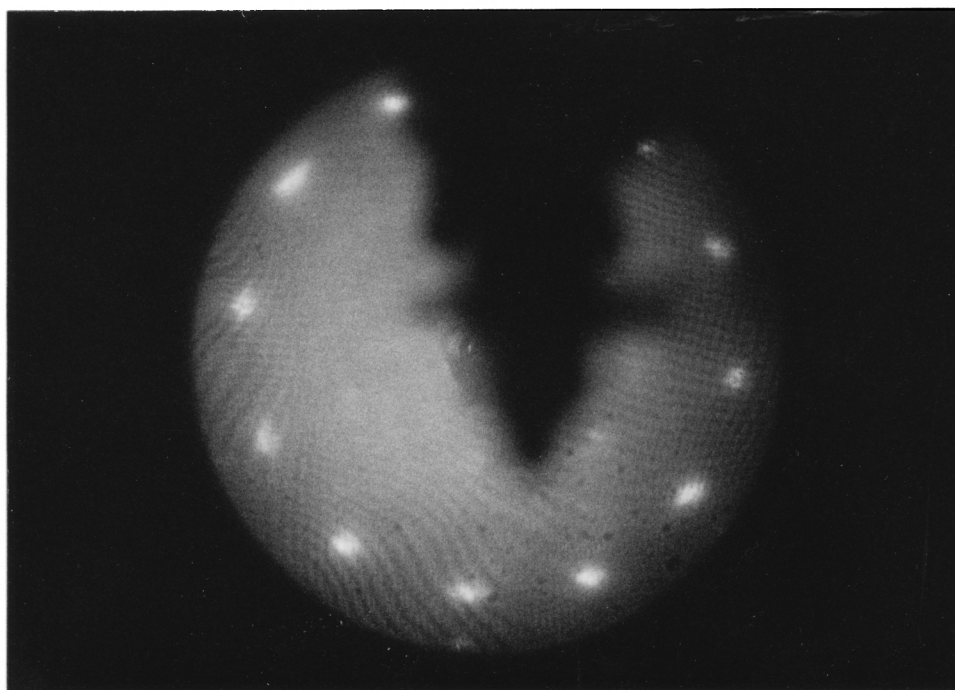
Die Bestimmung des Abstandsverhältnisses nach der oben beschriebenen Methode ergibt ein Verhältnis von 1.19. Falls nicht explizit anders erwähnt, wurden alle LEED-Beobachtungen ohne Heizen, bei tiefster Temperatur, also bei ca. 6.5 K durchgeführt. Das Verhältnis der Abstände aus der Literatur für einen Neonkristall mit 7 K ergibt gemäß der Tabelle 1.17. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man daher davon ausgehen, daß die Atomabstände des auf Ru(001) aufgewachsenen Neonkristalls mit den Literaturangaben über wesentlich dickere Kristalle übereinstimmen.

Nicht so die exakte Struktur. Für die dichtestgepackte Ebene eines fcc-Kristalls erwartet man eine 6-zählige Symmetrie, zumindest solange die oberste Lage die wesentliche Rolle spielt; beobachtet wird eine 12-zählige. Auf Abb.35 kann man erkennen, daß sich die 12-zählige Symmetrie aus 2 Domänen mit jeweils 6-zähliger Symmetrie zusammensetzt, die um  $30^\circ$  gegeneinander verdreht sind: Die Domänen, die parallel zu der Ru-Orientierung liegen, sind häufiger vertreten und daher heller.

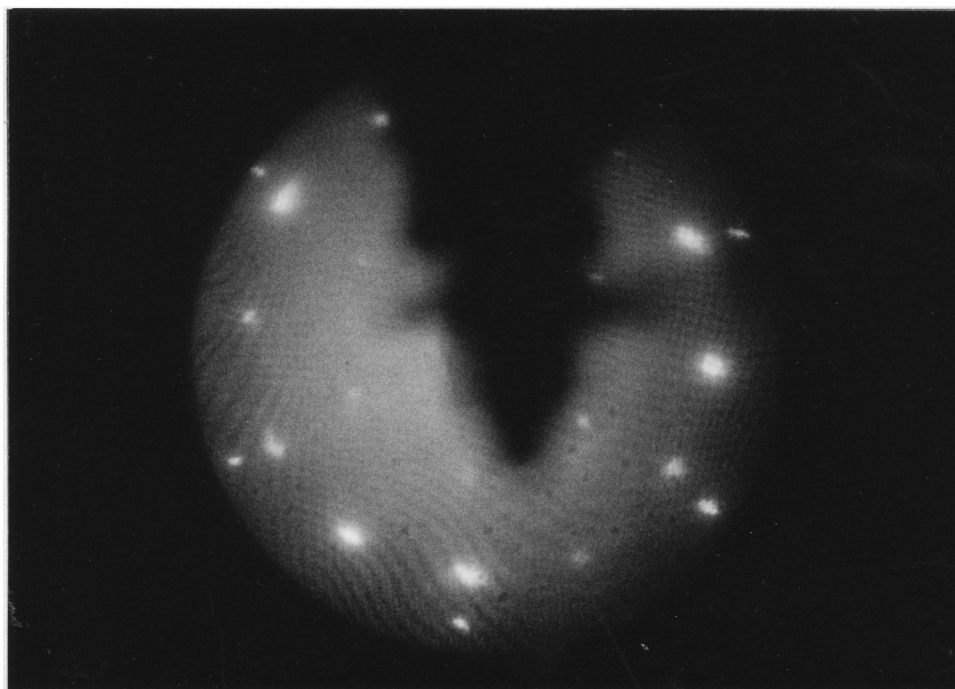
Neben den Reflexen, die auf dem äußeren Ring liegen, knapp innerhalb der Rutheniumstruktur, ist auf beiden Bildern ein weiterer Ring mit 6-zähliger Symmetrie zu erkennen. Er liegt etwa in halber Entfernung zum Ursprung. Auf Abb.35 ist schließlich ein einzelner Reflex sehr nahe dem einfallenden Strahl auf der linken Seite zu sehen. Eventuelle weitere Punkte in diesem Abstand sind durch die Probe verdeckt.

Wie eingangs erwähnt, bereitet die Fotografie der Überstrukturen, insbesondere bei Neon, aufgrund von ESD Schwierigkeiten. Mit dem Auge ließen sich Details wesentlich besser erkennen. Die meisten Überstrukturen sind deshalb neben der Fotografie auch noch gezeichnet. In Abb.36 ist die Struktur I dargestellt. Dabei wurden die aus Literaturdaten bekannten Gitterabstände benutzt. Die zum Teil auftretende leichte Drehung von  $2 - 3^\circ$  wurde nicht eingezeichnet. An dem äußeren Ring von Adsorbatreflexen ist das Substrat nicht beteiligt. Entsprechend hell ist dieser Ring. Er setzt sich aus zwei um  $90^\circ$  gegeneinander verdrehten, vermutlich mit dem Ru-Gitter inkommensurablen Domänen zusammen. Die Domäne, die mit der Rutheniumrichtung übereinstimmt, soll a heißen, die andere b. Die Reflexe liegen auf Geraden durch den Ursprung und durch den Substratreflex, oder auf Geraden, die dazu um  $30^\circ$  gedreht sind.

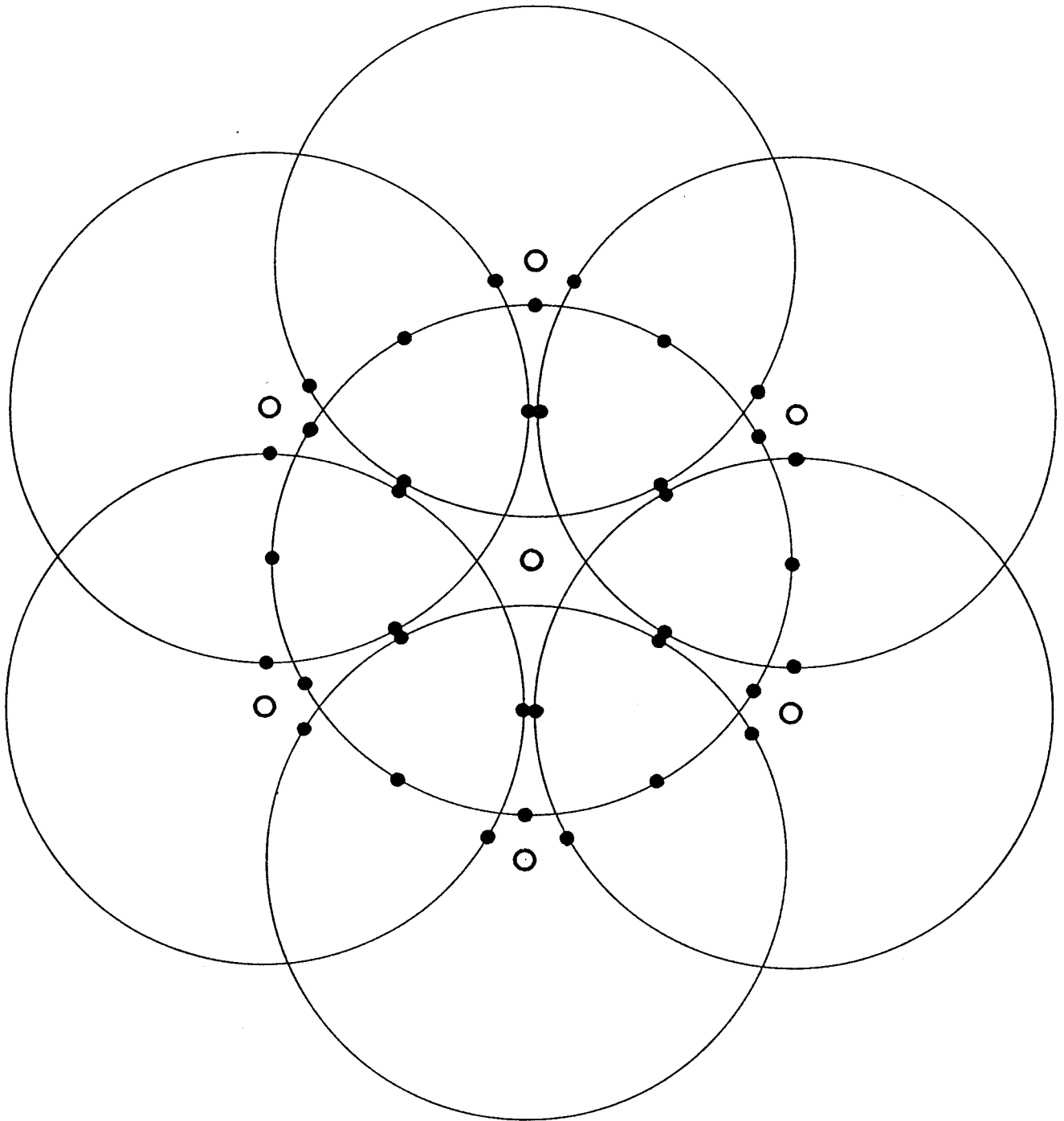
Die Doppelreflexe auf einem Kreis in gut halber Entfernung vom Ursprung kommen



**Abbildung V.B.34:** LEED- Bild von etwa 13 ML Neon auf dem Kristall C bei  $T = 6.5$  K. Die Elektronenenergie beträgt 48 eV. Man beobachtet die Struktur I.



**Abbildung V.B.35:** LEED- Bild einer ca. 13 ML dicken Neon- Schicht auf Probe C mit der Elektronenenergie 55 eV (Struktur I). Die Substratreflexe sind noch zu sehen.



**Abbildung V.B.36:** Skizze der LEED- Reflexe der Überstruktur I (2 Domänen). Die Kreise stellen die Substratreflexe dar, die Punkte die adsorbatinduzierten.

durch die Domäne b sowie einen zusätzlichen k-Vektor des Ruthenium-Gitters zustande. Sie liegen nur dann exakt auf der Geraden durch die Substratreflexe, wenn die Domäne b um genau  $30^\circ$  gegen das Substrat-Gitter verdreht ist. Die Abweichung um  $2 - 3^\circ$  ist auch hier zu beobachten, wobei nur eine Drehrichtung auftritt, nämlich die im mathematischen Sinn positive. Eine weitere Serie von Reflexen, verursacht von der Domäne a und einem Substratgittervektor, die auf einem wesentlich engeren Kreis um den Ursprung liegen, ist in Abb.36 nicht eingezeichnet. Im Experiment wird sie, falls vorhanden, von der Probenhalterung verdeckt.

Die in Abb.36 dokumentierte Struktur I entspricht auf dem Substrat einem inkommensurablen hexagonalen Gitter mit zwei um  $30^\circ$  gegeneinander verdrehten Domänen a und b, von denen eine parallel zu den Substratgittervektoren verläuft. Beide Domänen können zusätzlich um  $2 - 3^\circ$  gedreht sein.

Neben der Überlagerung von zwei Domänen ist bei kleineren Bedeckungen mit 1 bis 2 ML auch die Ausbildung nur der Domäne b möglich. Abb.37 zeigt diese Präparation bei 70 V. Die Reflexe auf den konzentrischen Kreisen um den einfallenden Strahl bei etwa halbem Abstand der Substratreflexe fehlen. Dies wird als Struktur II bezeichnet. Sie entspricht einem inkommensurablen hexagonalen Gitter mit einer Domäne, die um  $30^\circ$  gegen das Substratgitter verdreht ist.

Die Überstruktur III, die in mehreren Varianten auf der überwiegenden Zahl der LEED-Bilder zu erkennen ist, soll zunächst anhand der Abb.39 diskutiert werden. Auf den ersten Blick hat sie große Ähnlichkeit mit der Struktur I. Sie weist jedoch eine etwas größere und konstante Verdrehung auf. Die Domänen vom Typ a sind um ca.  $5^\circ$  gegen das Substrat verdreht, die vom Typ b um ca.  $30^\circ$ . Ein solches Bild kann sowohl durch eine inkommensurable wie durch eine kommensurable Struktur hervorgerufen werden. Als kommensurabel kommt für die Domäne a z.B. folgende Anordnung in Frage:

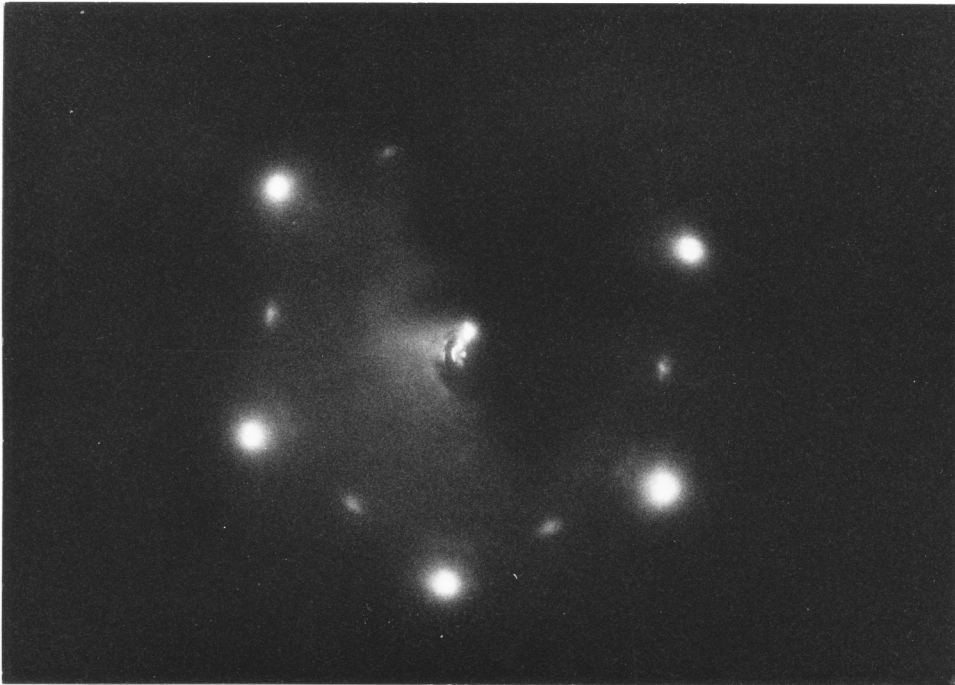
Das erste Neonatom sitzt in einer dreifach koordinierten Lücke. Mit ca.  $5.2^\circ$  gegen die Substratgittervektoren verdreht, liegen die folgenden 7 Neonatome in einer Reihe auf nicht perfekt passenden Plätzen. Das 8. Neonatom rastet wieder in eine dreifach koordinierte Lücke gleichen Typs ein, die 9.5 Rutheniumatome von der ersten entfernt in der benachbarten Reihe liegt. Das Abstandsverhältnis beträgt dann 1.192, was einer Aufweitung um 2 % gegenüber dem Neon-Kristall entspricht.

Die begrenzte Meßgenauigkeit läßt jedoch durchaus auch ein anderes Modell zu: Das erste Neonatom sitzt wieder in einer dreifach koordinierten Lücke, die Reihe ist um  $4.7^\circ$  verdreht. Das Einrasten erfolgt in diesem Fall beim 9. Neonatom, 10.5 Rutheniumgitterabstände entfernt in der benachbarten Reihe. Hier ergibt sich ein Verhältnis der Gittervektoren von 1.171. Das entspricht einer Aufweitung von lediglich 0.3 %.

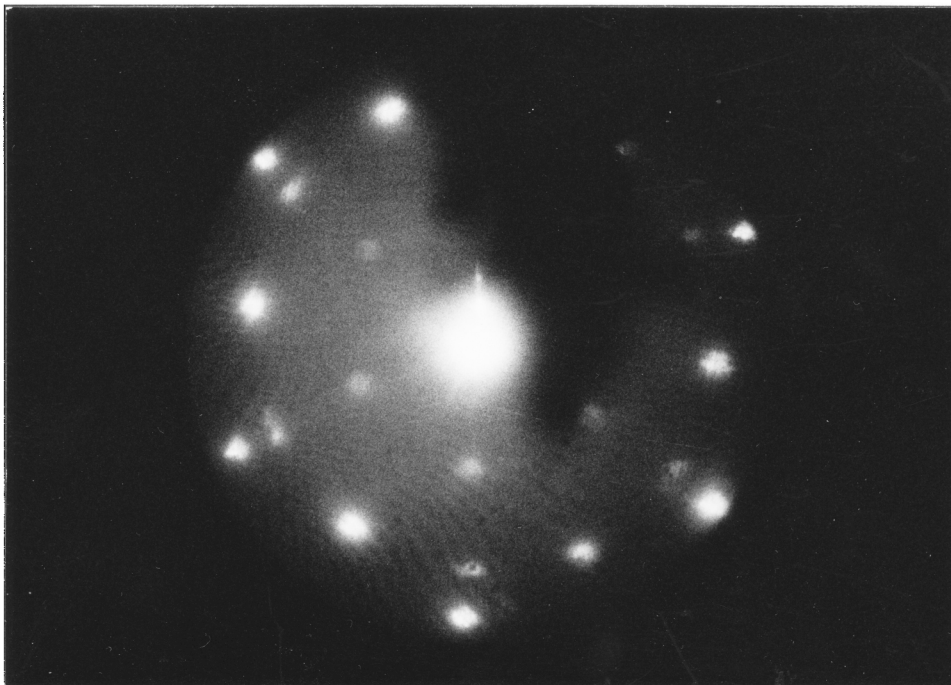
Beide Modelle sind sowohl mit den Literaturwerten als auch mit den Messungen in Übereinstimmung. Da für das 2. Modell die Abweichung vom 'normalen' Gitterabstand geringer ist, soll ihm der Vorzug gegeben werden.

In Abb.38 und 40 sind die beiden möglichen Orientierungen der Struktur III zu er-

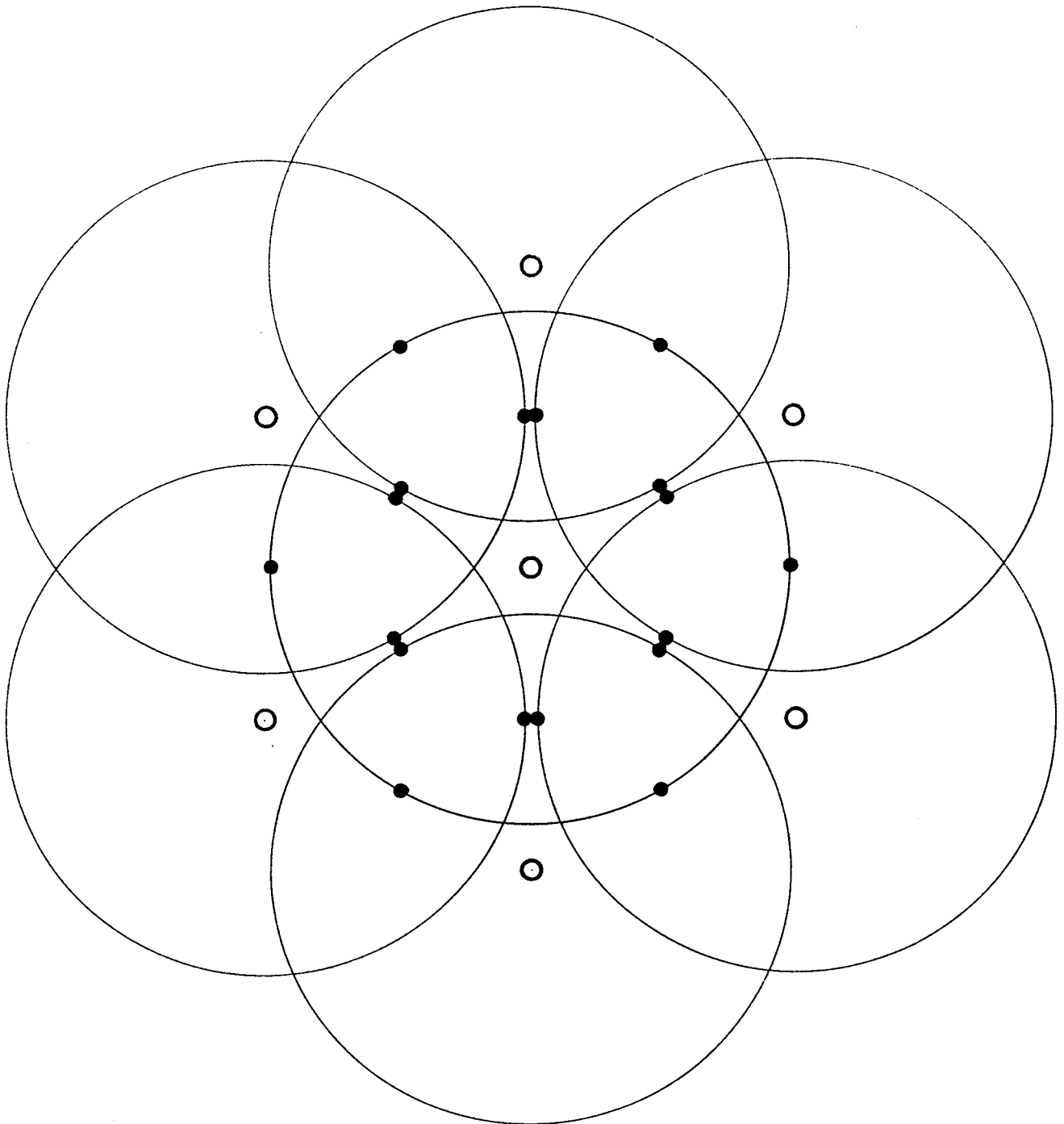




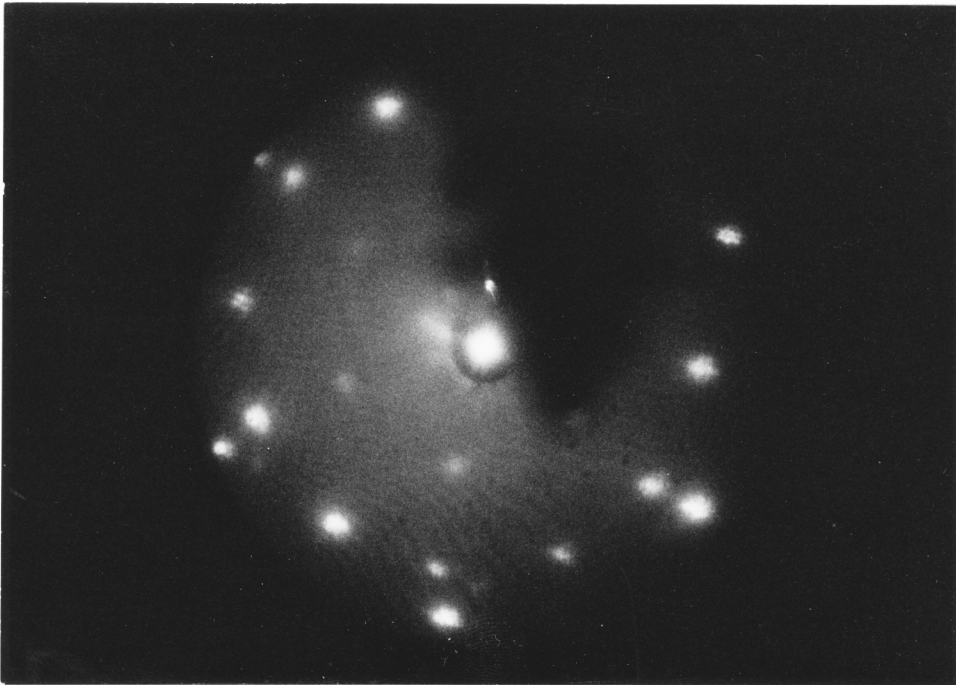
**Abbildung V.B.37:** LEED- Bild der Struktur II. Die Bedeckung beträgt ca. 1 ML, die Elektronenenergie 70 eV. Es ist nur die Domäne b aus Abb. V.B.36 vorhanden.



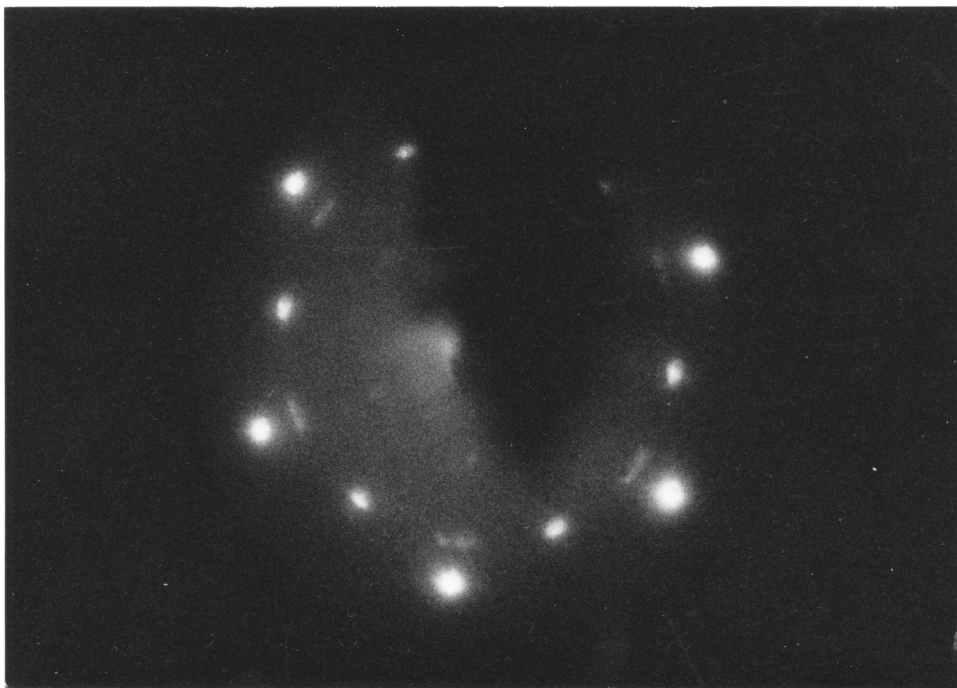
**Abbildung V.B.38:** LEED- Bild der Domäne a der Überstruktur III. Die Bedeckung beträgt ca. 3 ML, die Elektronenenergie 54 eV.



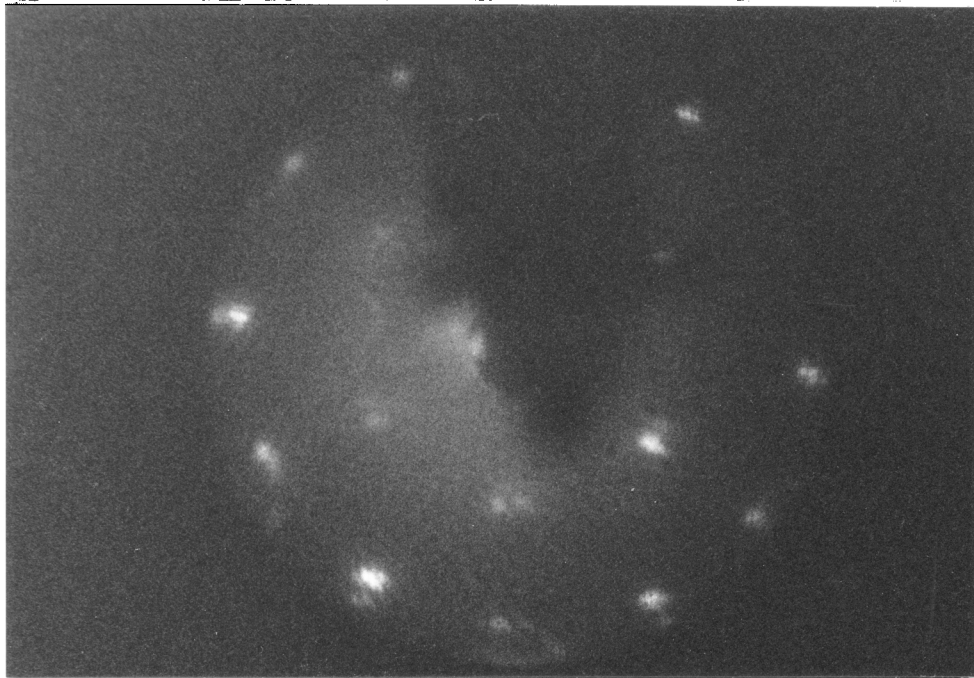
**Abbildung V.B.39:** Skizze der LEED- Reflexe der Überstruktur III. Die Kreise stellen die Substratreflexe dar, die Punkte die adsorbatinduzierten.



**Abbildung V.B.40:** LEED- Bild der Domäne b der Überstruktur III bei der Elektronenenergie 54 eV.



**Abbildung V.B.41:** LEED- Bild einer Überlagerung der Domänen a und b der Struktur III. Die Bedeckung beträgt ca. 2 ML, die Elektronenenergie 54 eV.



**Abbildung V.B.42:** LEED- Bild der eingerasteten Domäne *b* der Struktur III. Die Elektronenenergie beträgt dabei 40 eV.

kennen. Auch eine Mischung wurde beobachtet (Abb.41). Im Randbereich der Probe war es bei manchen Präparationen möglich, die drei beobachteten Peaks durch Verschieben der Probe um den Ru-Reflex zu 'drehen'! Dies entspricht einer quasikontinuierlichen Änderung der Verdrehung der Adsorbatschicht gegen das Substrat. Der Einfluß der Stufen, die mit Terrassenweiten von 10 bis 15 Atomen lediglich eine einzige Wiederholung der Struktur mit 10.5 Atomen Periodizität zulassen, ist vermutlich für diesen Effekt verantwortlich.

Auch die um ca. 30° gedrehte Domäne *b* der Struktur III kann durch geringfügiges Verdrehen einrasten und kommensurabel werden. Die beiden Punkte in halber Entfernung zum Ursprung verschieben sich dadurch gegeneinander. In Abb.42 kann dies beobachtet werden. Auf eine genaue Strukturbestimmung dieser Verdrehung wurde verzichtet. Abschließend eine Zusammenfassung der Bedingungen, unter denen die verschiedenen Strukturen bevorzugt auftreten;

Der Einfluß der Stufen, besonders am Probenrand, läßt eine eindeutige Zuordnung jedoch nicht zu. Der schnelle Zerschuß der Schichten erschwert eine eindeutige Festlegung der Phasengrenzen, man darf daher die Aufstellung nicht überbewerten.

- \* Struktur I : ungetemperte Schichten > 5 ML
- \* Struktur II : ungetemperte Schichten 1 .. 5 ML
- \* Struktur III: Alle übrigen Fälle

\* Die Substratreflexe sind bei 54 V bis ca. 8 ML sichtbar

Alle bisher beschriebenen Experimente wurden mit dem natürlichen Isotopengemisch von Neon durchgeführt. LEED-Bilder von isotonenreinen Schichten ergaben im Rahmen der beschränkten Meßgenauigkeit, daß die Neonmasse keinen Einfluß auf die Struktur hat.

## V.B.2 Argon

### V.B.2.a Wachstumsverhalten - Peakidentifikation

Das Wachstumsverhalten von Argon ist dem des Neon sehr ähnlich. Abb.43 zeigt Spektren von getemperten Schichten auf der Probe C1. Abgesehen von der unterschiedlichen Temperaturskala ergibt sich für Argon ein ähnliches Bild wie für Neon (Abb.1). Es liegt daher nahe, die Peaks – ebenfalls von rechts nach links – mit den entsprechenden Lagen zu identifizieren: Zunächst die Monolage bei ca. 40 K, dann die weiteren Lagen 2 bis 4 bei 33 K, 31.5 K und 31 K. Als Heizrate für diese Serie sowie alle folgenden Argonspektren, außer den Serien mit Heizratenvariation, wurde 0.5 K/s verwendet.

Die HRTPD-Darstellung der gleichen Spektren zeigt, daß auch die geraden Anstiegsflanken, wie sie vom Neon her bekannt sind, nicht fehlen. In Abb.44 kann man auch die 5. Lage noch gut erkennen, sie war bei Neon nur noch angedeutet. Dies wird durch die erheblich genauere Temperaturmessung in diesem Bereich möglich (siehe experimenteller Teil).

Ist diese Peakzuordnung in Übereinstimmung mit den Mengenverhältnissen? Die bei Neon diskutierten Voraussetzungen, die für konstante Lagenintegrale notwendig sind, scheinen auch bei Argon erfüllt zu sein: Abb.45 zeigt die getemperte Argonschicht in Lagendarstellung. Die 'Ecken', die besonders bei höheren Lagen bereits ziemlich deutlich werden, sind auf die geringe Auflösung der Spektren von 512 Punkten zurückzuführen. Der Hauptteil der Meßpunkte konzentriert sich auf den Bereich der Monolage, da dort die Rate am kleinsten ist. Das Lagenverhalten wird dadurch im oberen Bereich etwas undeutlich.

Wie stark hängt die Verteilung des Adsorbats in die verschiedenen Peaks von der Heizgeschwindigkeit ab? Abb.46 zeigt ungetemperte Argonschichten von ca. 1.2 ML, die mit Heizraten von 0.01 K/s bis 5 K/s desorbiert wurden. Der Normierungsfaktor, der zur Bedeckungsbestimmung aus dem Monolagenintegral ermittelt wurde, schwankt um lediglich 2 %. Damit ist die Lageninterpretation der Peaks auch für Argondesorption gesichert.

Wie weit geht die Ähnlichkeit zwischen Neon und Argon noch? Schließt sie auch das rauhe Wachstum durch Probendefekte und durch Verunreinigungen ein? Abb.47 zeigt auf der gleichen störstellenarmen Probe C1 ungetemperte Spektren. Sie unterscheiden sich drastisch von ungetemperten Argonspektren auf der rauhen Probe C3 (Abb.48). Auf C3 ist wieder deutlich das von Neon bekannte rauhe Wachstum zu beobachten. Es führt bei Argon zu Türmen bis in die 4. Lage (Doppelpeakstruktur auf der Flanke der 2. Lage), obwohl nur knapp 2 ML Äquivalentdosis auf der Probe adsorbiert sind.

Gleichzeitig mit dem Probenwechsel wurde bei Argon die Reinigungsprozedur verbessert, so daß in Abb.47 die Probe vermutlich mit Kohlenstoff kontaminiert ist, während sie in Abb.48 davon frei ist. Vergleichsspektren, bei denen nur entweder die Substrat-  
rauhigkeit oder der Koadsorbantanteil variiert wurden, liegen bei Argon nicht vor. Eine

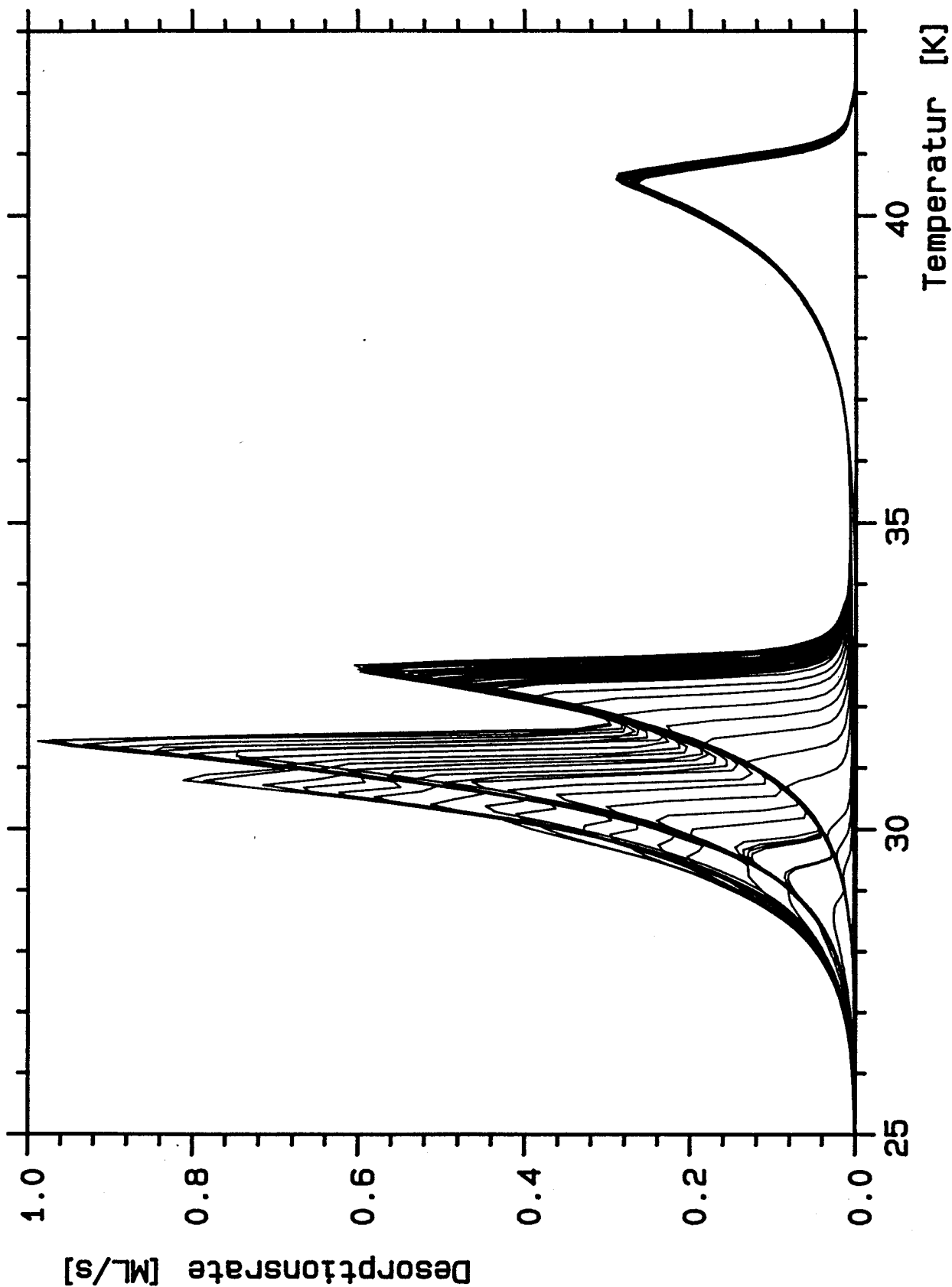


Abbildung V.B.43: Argon-TPD-Spektren von getemperten Schichten auf der Probe C1. Die Startbedeckungen liegen zwischen 0.95 und 4.85 ML. Die Heizrate beträgt 0.5 K/s.

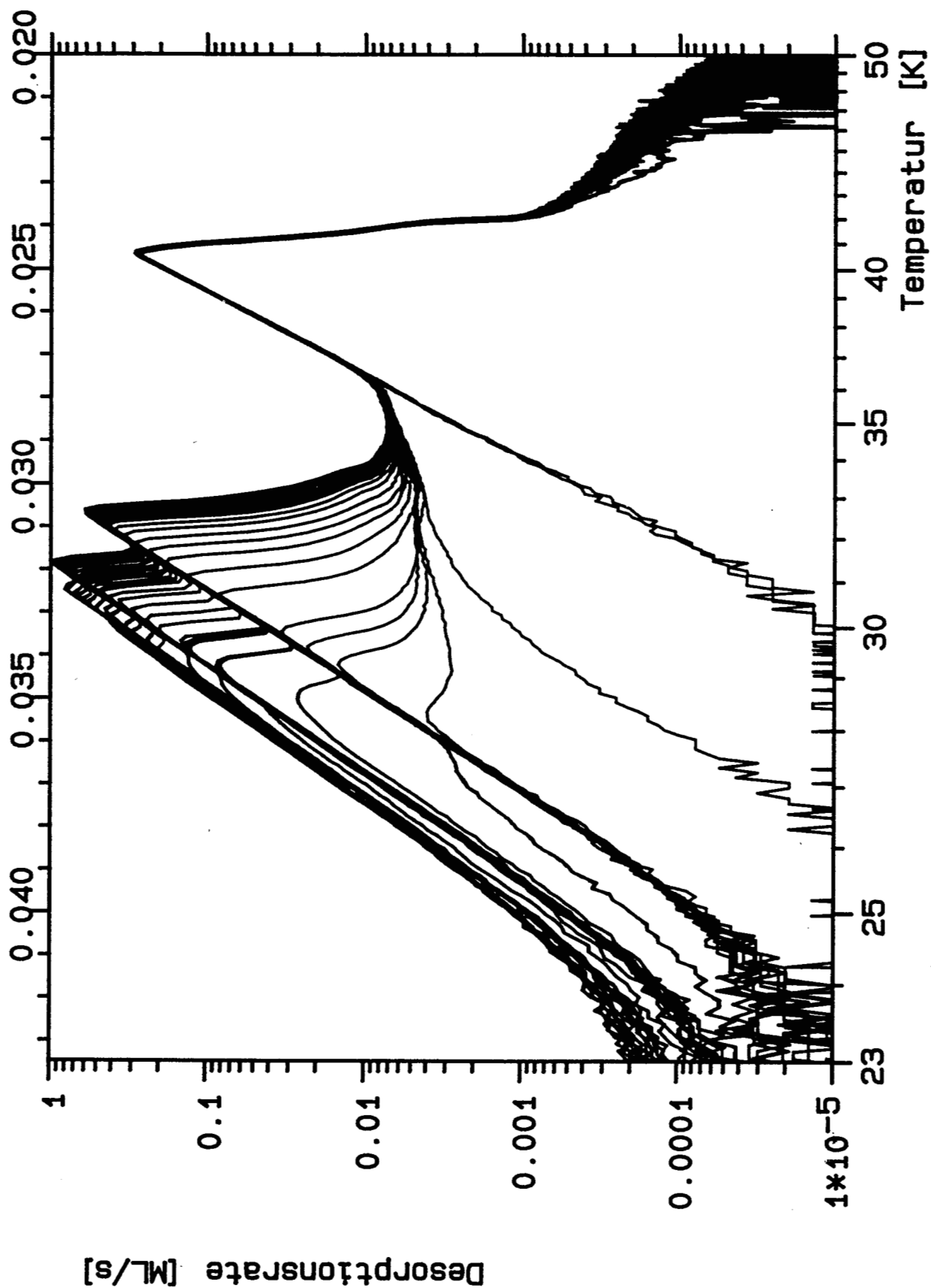


Abbildung V.B.44: Die Spektren der Abb. V.B.43 in der HRTPD- Darstellung. Auch die fünfte Lage ist noch zu erkennen.



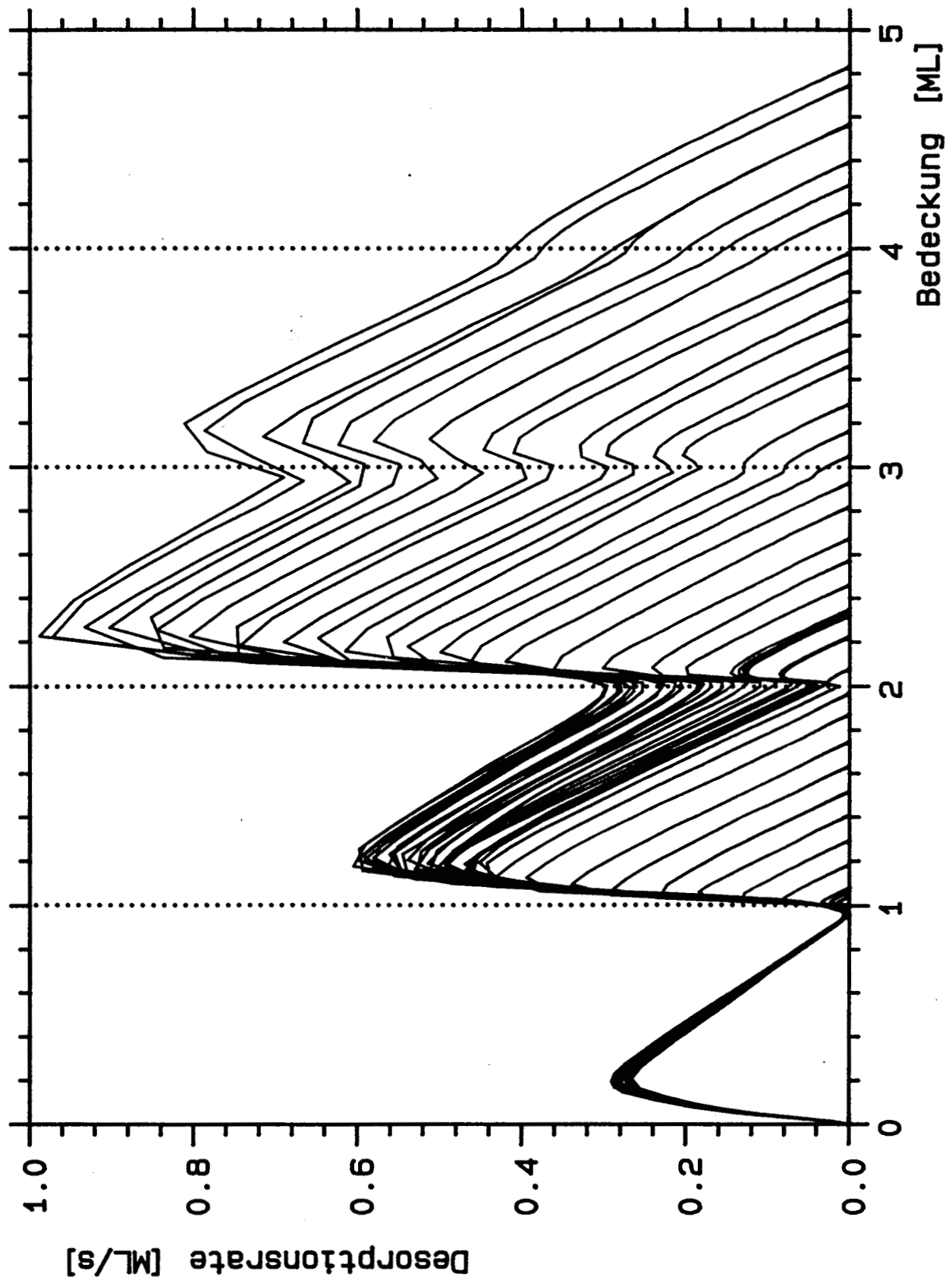


Abbildung V.B.45: In der Lagendarstellung der Spektren der Abb. V.B.43 erkennt man die identischen Integrale der Desorptionsrate für alle Lagen.

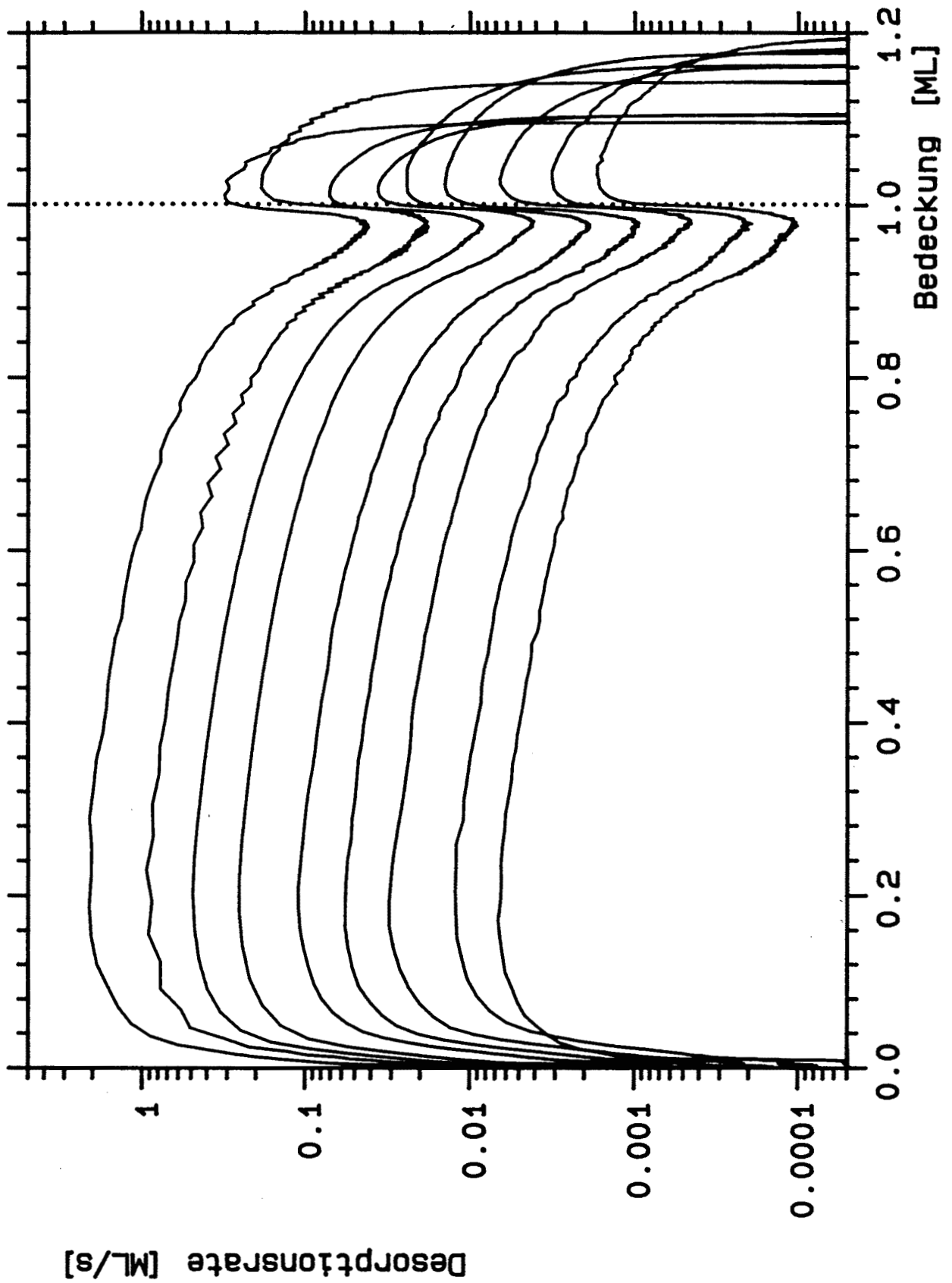


Abbildung V.B.46: Heizratenvarierte Argon-TPD-Spektren in der Lagendarstellung. Die Heizrate betrug 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 und 5 K/s (von unten).

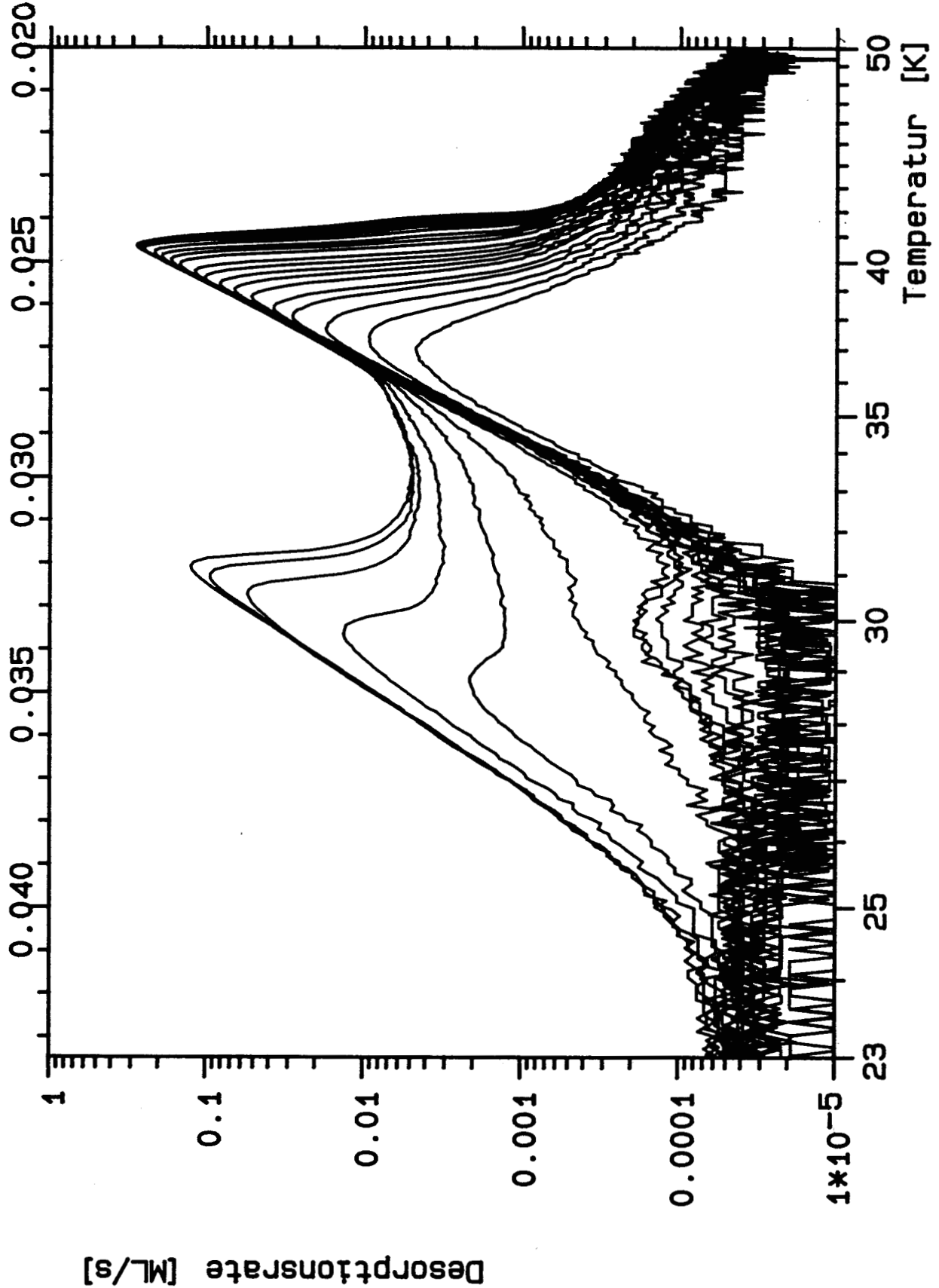


Abbildung V.B.47: Ungetemperte Argon-TPD-Spektren auf der glatten und vermutlich kohlenstoffkontaminierten Probe C1 mit Startbedeckungen zwischen 0.03 und 1.31.

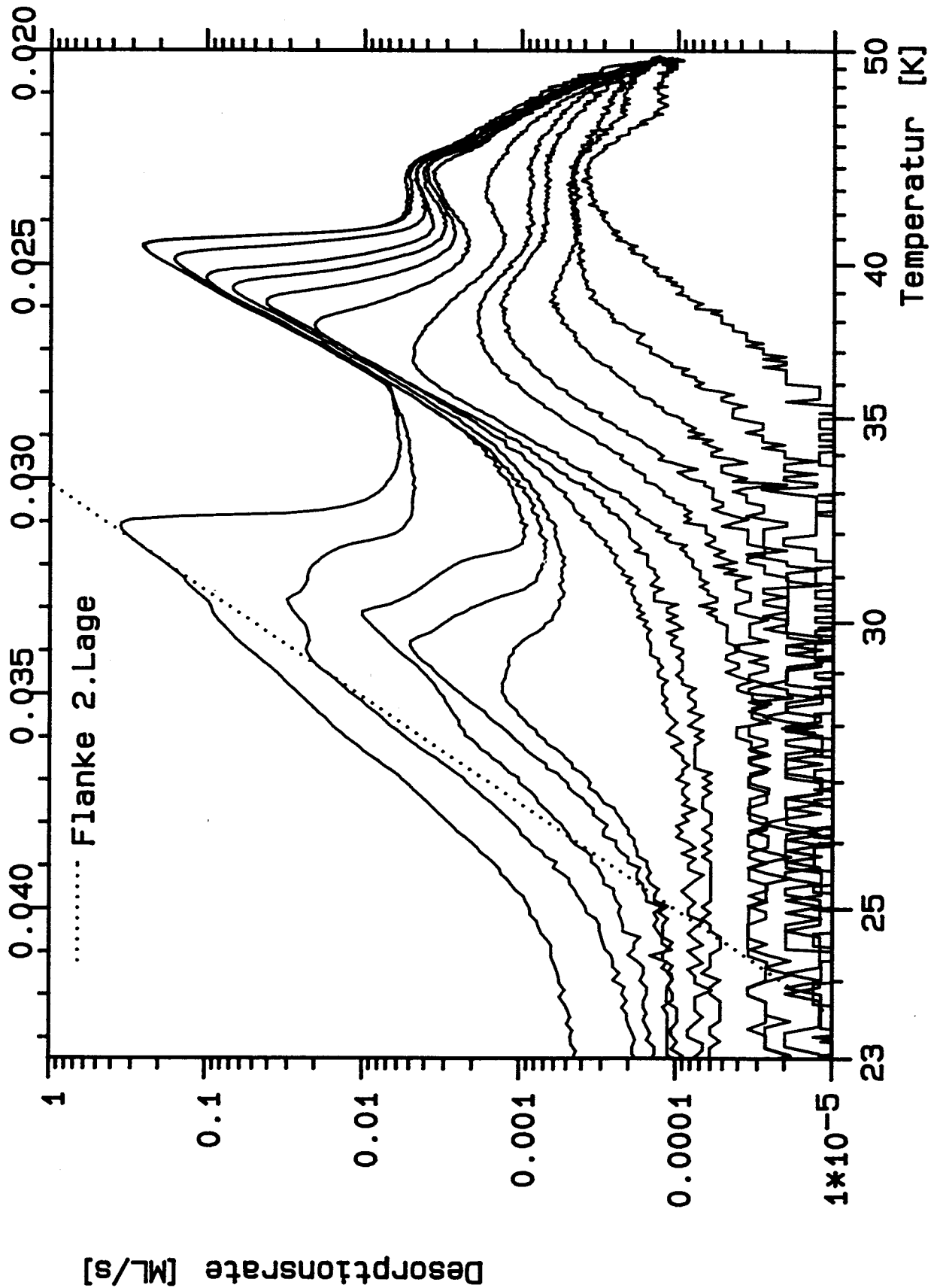


Abbildung V.B.48: Ungetemperte Argon-TPD-Spektren auf der rauhen und kohlenstofffreien Probe C3 mit Startbedeckungen zwischen 0.005 und 2.13.

Aufspaltung in die beiden Ursachen ist daher nicht möglich.

Wie läuft bei Argon das 3-dimensionale Wachstum ab? Wie bei Neon wachsen auf der rauhen Probe C3 bereits bei relativ kleinen Bedeckungen mehrere Peaks: bei  $\Theta_{ges} = 0.31$  sind 0.008 ML in den höheren Lagen, bei  $\Theta_{ges} = 0.71$  sind es 0.04 ML. Der 3-dimensionale Anteil ist also mit Neon vergleichbar, obwohl der Unterschied im Haftfaktor mit  $s_0 = 0.13$  und  $s_1 = 0.9$  erheblich geringer ausfällt als bei Neon.

Auf dem Kristall C1 mit geringer Störstellendichte sind bei  $\Theta_{ges} = 0.34$  lediglich 0.0004 ML Argon in den höheren Lagen, bei 0.75 ML Gesamtbedeckung sind es 0.0018 ML. Das entspricht 4 % der Menge die auf der rauhen Probe bei 0.75 ML Gesamtbedeckung 3-dimensional angeordnet ist. Der Unterschied im Wachstumsverhalten ist also eher noch stärker als bei Neon.

In Abb.48 ist bei 45 K ein weiterer Peak zu sehen. Bei Neon befindet sich in ähnlicher relativer Lage zur 1. Monolage der Störstellenpeak. Das Wachstumsverhalten des 45 K – Zustandes ist mit Adsorption an Störstellen nicht in Einklang. Man erwartet, daß zunächst diese fester gebundenen Zustände vollständig besetzt werden, bevor der 'normale' Monolagenpeak gefüllt wird. Bei Neon geschieht die Sättigung in dieser Reihenfolge, bei Argon nicht. Als Ursache kommt das unterschiedliche Haftfaktorverhältnis zwischen der 1. Lage und der 2. Lage von 120 bei Neon bzw. 6 bei Argon in Betracht. Bei stark gehemmter Diffusion auf der Oberfläche erscheint es für Neon plausibel, daß zuerst die Störstellen besetzt werden, da auf der reinen Oberfläche praktisch keine Keimbildung stattfindet. Bei Argon tritt spontane Keimbildung hingegen noch auf. Auf der freien Oberfläche können daher in geringem Umfang Inseln entstehen, die keine Verbindung zu den Störstellen haben und aufgrund der stark gehemmten Diffusion auch nicht zu diesen gelangen können. Die adsorbierte Menge paßt jedoch nicht: 0.63 % der Neonatome lagern sich bei Sättigung an den Störstellen der Probe C3 an; an den gleichen Störstellen sollten über 3.3 % der größeren Argonatome gebunden werden. Die Interpretation als störstelleninduzierter Peak ist daher unglaubwürdig.

Als Alternative kommt die Anlagerung von Argon an Sauerstoff in Betracht. Man müßte dann für diese Serie eine starke Verunreinigung der Probe durch Restsauerstoff der Reinigungsprozedur, die direkt vorher stattfand, annehmen. Koadsorptionsmessungen von Argon mit Sauerstoff stehen nicht zur Verfügung. Eindeutige Aussagen sind daher nicht möglich. Trotzdem ist die Verunreinigung der Probe mit Sauerstoff die wahrscheinlichste Erklärung für den Peak.

Das 3-dimensionale Wachstum einer Neonschicht zeigt deutliche Abhängigkeit von der Gastemperatur. Bei Argon ist der Einfluß ebenfalls sichtbar. Wenn das Gas 80 K statt 300 K heiß ist, reduziert sich der Anteil in den höheren Lagen auf der störstellenarmen Probe C1 von 0.0018 ML ( $\Theta_{ges} = 0.75$  ML, 300 K) auf 0.0005 ML ( $\Theta_{ges} = 0.81$  ML, 80 K). Auf die Darstellung der Spektren wurde verzichtet.

### V.B.2.b Zwischenzustand

In Abb.49 sind getemperte Schichten mit Bedeckungen nahe 1 ML auf der Probe C1 zu sehen. Tempern bedeutet in diesem Zusammenhang Adsorption einer Schicht von ca. 1.5 ML und Heizen der Schicht bis sich durch Desorption die gewünschte Bedeckung einstellt, also eine Art 'Vordesorption'. Tempern im Sinne von Heizen auf Temperaturen unterhalb der Desorptionstemperatur hat keinen Einfluß, da dieser Temperaturbereich bei jeder Desorption zwangsläufig durchlaufen wird. Bei Neon wurden solche Schichten nicht näher untersucht, da sie aufgrund der niedrigen Temperatur schlecht präparierbar sind. In der Legendarstellung der Abb.50, in Verbindung mit Abb.49, kann man erkennen, daß, je nach Definition, 0.04 bis 0.06 ML im Temperaturbereich zwischen 25 und 32 K desorbieren, die 2. Lage nicht mit eingerechnet. Wie schon bei Neon beobachtet, ist der Kurvenverlauf sehr atypisch: Eine Steigerung der Anfangsbedeckung führt nicht zur Erhöhung des Maximums, sondern bewirkt eine Verschiebung der linken Flanke zu niedrigeren Temperaturen.

Ein Vergleich dieses Desorptionsabschnittes mit ungetemperten Spektren (Abb.47) zeigt wesentliche Diskrepanzen. Die ungetemperte Rate verläuft in diesem Temperaturbereich diagonal durch die getemperten Kurven. Die einfachste Erklärung ergibt sich aus der Annahme einer ungleichmäßig dicken Adsorbatschicht: Die Diagonale stellt eine Mittelung über die verschiedenen Flanken der getemperten Spektren dar.

Zur Inspiration soll das Verhalten bei Heizratenvariation betrachtet werden. Abb.51 zeigt Spektren, in denen der fragliche Bereich durch Tempern einer Schicht von ca. 1.3 ML präpariert wurde. Die Heizrate reicht von 0.01 K/s bis 10 K/s, wie auch sonst wurde in Schritten von 1-2-5 variiert. Das Aussehen der Kurven wird durch die Heizratenvariation nicht beeinflußt. Der Zwischenzustand, der von der Menge her zur Monolage zu rechnen ist, bleibt an diese gekoppelt, die Desorptionsrate skaliert offensichtlich linear mit der Heizrate.

Um dies genauer nachzuprüfen wurde in Abb.52 die Rate des Zwischenzustandes extrahiert und durch die Heizrate geteilt. Man sieht, daß die Vermutung in guter Näherung erfüllt ist, wenn man bedenkt, daß die gemessene Rate um 3 Größenordnungen variiert. Die geringen Abweichungen sind auf Probleme beim Abziehen des Untergrundes bei kleinen Heizraten zurückzuführen.

Konstanz der Rate in dieser Auftragung heißt, daß die desorbierte Menge pro Temperaturintervall konstant ist, und nicht pro Zeitintervall. Unabhängig von der Heizgeschwindigkeit erfolgt also Desorption von ca. 4 bis 6 % der 1. Monolage bis zum Einsetzen des Hauptdesorptionspeaks. Dies ließe sich durch Wärmeausdehnung erklären: Die bei tiefen Temperaturen adsorbierte Schicht dehnt sich aus, und der Platz reicht nicht mehr. Eine mögliche Variante ist jetzt, daß einige der Monolagenatome in die 2. Lage gedrückt werden, von der aus sie bei dieser Temperatur sehr schnell desorbieren. Eine zweite Möglichkeit ist direkte Desorption aus der 1. Monolage, sobald der Platz nicht mehr reicht.

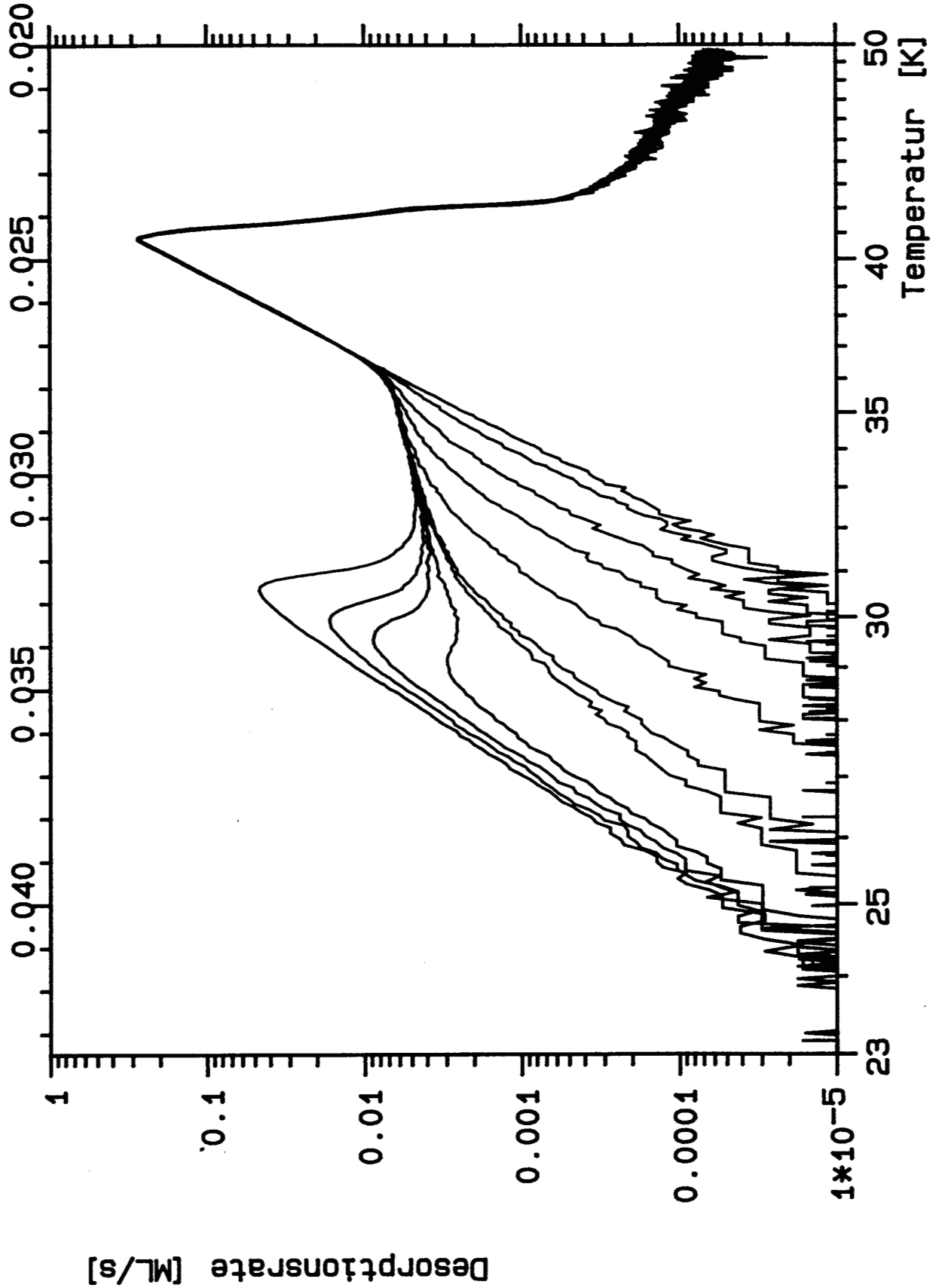


Abbildung V.B.49: "Zwischenzustand" in der Argon- Desorption: Es sind getemperte Spektren auf der Probe C1 gezeigt.

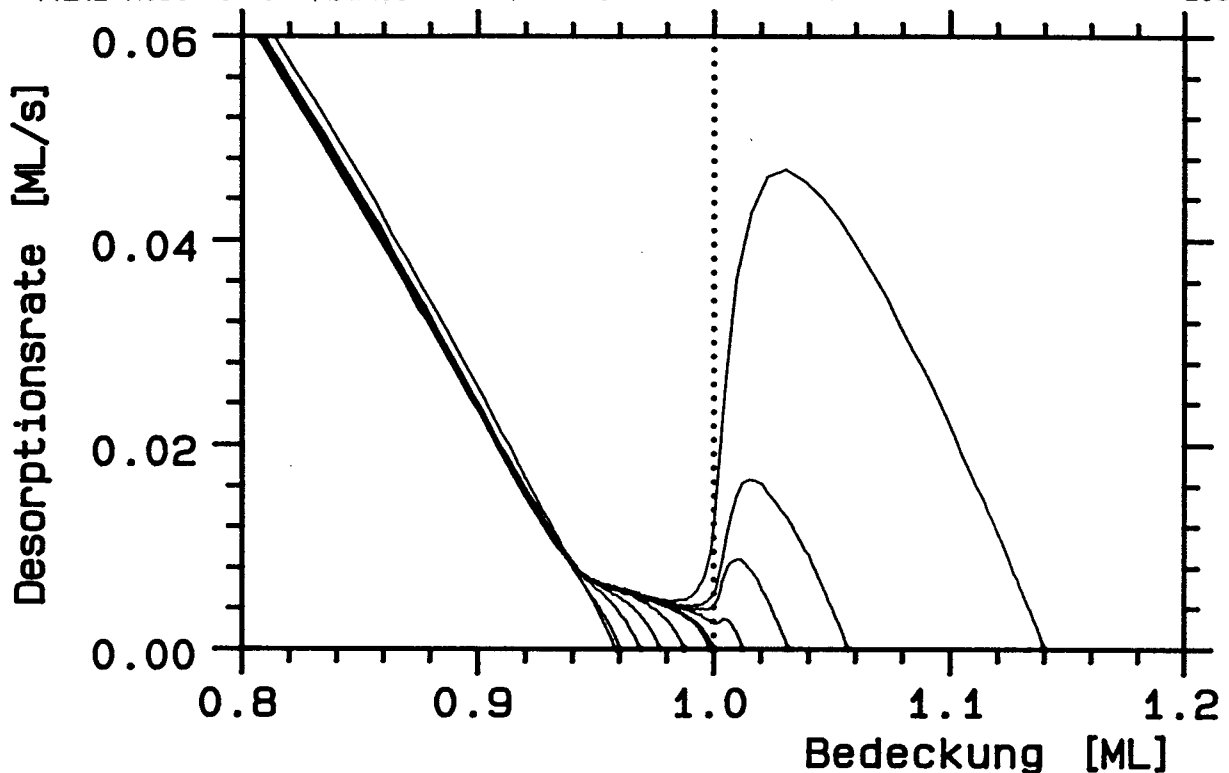


Abbildung V.B.50: Die in Abb. V.B.49 dargestellten Spektren in der Legendarstellung, wobei nur der Bereich des Zwischenzustandes gezeigt ist.

Wenn man die Spektren genauer betrachtet, sieht man jedoch, daß es nicht ganz so einfach sein kann. Falls Wärmeausdehnung die Ursache ist, erwartet man, daß die verschiedenen Kurvenstücke nicht parallel auf gleicher Höhe liegen, sie sollten Bestandteil einer gemeinsamen Geraden sein. Die Kurve mit der geringsten Heizrate, im Bild links, sollte mit geringer Steigung am tiefsten beginnen. Die folgenden Kurven erwartet man parallel nach rechts oben versetzt, überwiegend auf der 1. Kurve liegend und diese direkt verlängernd. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Die Kurven sind so angeordnet, daß jeweils beim Einsetzen der regulären Desorption die gleiche Rate erreicht ist und nicht bei der gleichen Temperatur.

Weiter kann man die thermische Ausdehnung eines dicken Argonkristalls mit der Ausdehnung dieser Schicht vergleichen. In Tab. 2 von Kapitel V.I ist die lineare Wärmeausdehnung aufgelistet. Für Argon wird  $0.39 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  angegeben. Aus 6 % Desorption in einem Intervall von 5 K ergibt sich  $6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist damit 15 mal so groß wie in einem Argonkristall. Der Ausdehnungskoeffizient einer Adsorbatschicht muß natürlich nicht mit der ungehinderten Ausdehnung in einem Kristall übereinstimmen, es ist jedoch nicht einsichtig, daß das Substrat mit seinem viel kleineren Ausdehnungskoeffizienten von  $9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  das Adsorbat zu einer soviel stärkeren Ausdehnung stimulieren sollte. Die Interpretation als einfache ungehemmte Wärmeausdehnung scheidet damit aus.

Ein Einfluß des Substrats auf den Adsorbatgitterabstand, der zu einer starken Expan-



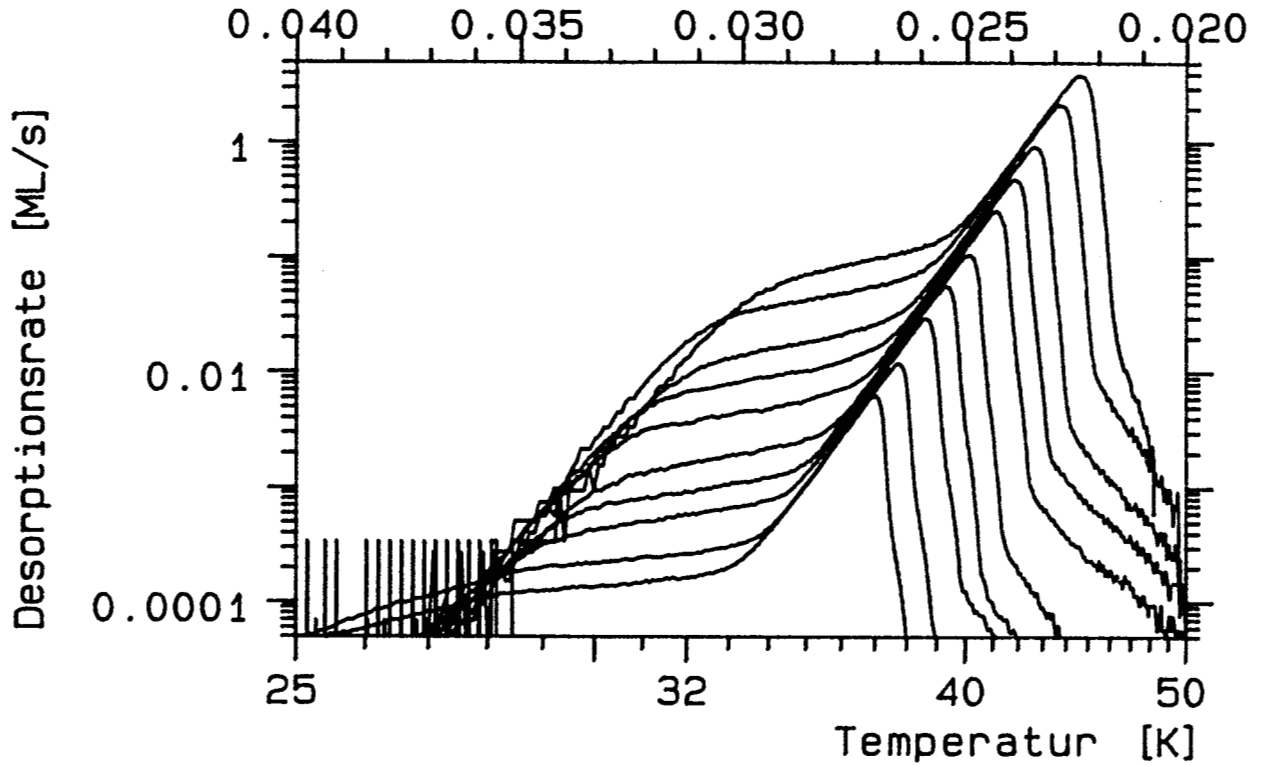


Abbildung V.B.51: Heizratenvariierte und getemperte Argon-TPD-Spektren. Die Heizrate wurde in 1-2-5-Schritten zwischen 0.01 und 10 K/s verändert.

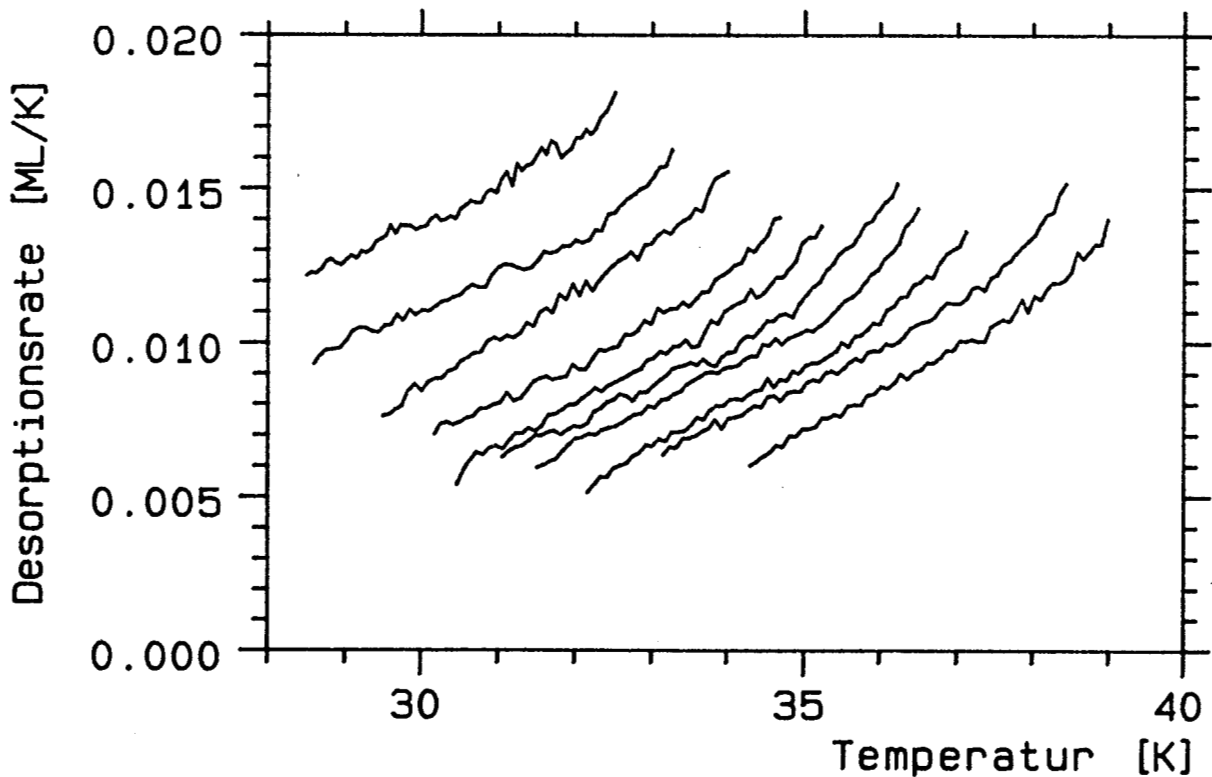


Abbildung V.B.52: Für die Spektren aus Abb. V.B.51 wurde hier die Desorptionsrate im Bereich des Zwischenzustandes in Einheiten ML/K aufgetragen.

sion führt, ist jedoch auf andere Weise denkbar: Wenn es für das Adsorbat eine Möglichkeit gibt aus einer inkommensurablen Struktur in eine kommensurable überzugehen. Mit steigender Temperatur würde die Triebkraft hinter einem solchen Phasenübergang in Form des Unterschieds in der freien Energie wachsen. Die Gleichgewichtsdichte würde sich in diesem Fall mit wachsender Temperatur zu kleineren Werten verschieben, da zusätzlich die Desorption mit steigender Temperatur wahrscheinlicher wird. Mit LEED ist eine solche Umordnung jedoch nicht zu beobachten, wie noch gezeigt wird.

Schließlich soll ein letztes Modell diskutiert werden: Bei 1.0 ML wurde bisher von einer geschlossenen Schicht ausgegangen. Eine perfekte Schicht ist jedoch beliebig unwahrscheinlich. Je höher die Temperatur, desto größer die Wahrscheinlichkeit für eine Fehlstelle in der Schicht und das fehlende Atom in der nächst höheren Lage. Der Gitterabstand zwischen den übrigen Atomen bliebe davon unbeeinflusst. Die Zahl der Fehlstellen  $n_f$  sollte z.B. nach Lüscher [3] exponentiell mit der Temperatur zusammenhängen:

$$n_f = N \exp(-f/kT) \quad (\text{V.B.5})$$

mit der Zahl der Atome  $N$  in der Schicht und der freien Energie  $f = u - Ts$ . Man erwartet also eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Zahl der aus der Monoschicht herausgedrängten Atome im Gegensatz zu dem näherungsweise linearen Zusammenhang, der sich bei Wärmeausdehnung ergibt. Die Steigung der Rate einer gesättigten Monolage in der HRTPD-Darstellung entspräche also in diesem Entropiemodell der freien Energie der Fehlstellen.

Fassen wir die drei bisher diskutierten Modelle zusammen:

- 1 Ausdehnung durch autarke Änderung des Gitterabstands in der Adsorbatschicht. Die Desorptionsrate ist linear in der Temperatur, die Heizrate sollte keinen Einfluß haben.
- 2 Ausdehnung durch substratinduzierte Änderung des Adsorbatgitterabstandes aufgrund eines Phasenübergangs in eine kommensurable Anordnung. Die Temperaturabhängigkeit ist kompliziert, da die Energiedifferenzen der verschiedenen Phasen und die Umwandlungsgeschwindigkeiten eingehen. Man erwartet starke Heizratenabhängigkeit.
- 3 Erzeugung von Fehlstellen in einer Schicht mit konstantem Gitterabstand, um die Entropie zu vermindern. Die Temperaturabhängigkeit ist exponentiell, die Heizrate sollte höchstens geringen Einfluß haben, dann wenn das Gleichgewicht an Fehlstellen sich langsam einstellt.

Bei allen drei Modellen stellt sich die Frage, von wo aus die Desorption erfolgt, direkt aus der 1. Lage oder nach dem Anheben in die 2. Lage von dieser aus. Desorption aus der 2. Lage ist am besten in Einklang mit dem Verlauf der bedeckungsvariieren getemperten Spektren:

In Abb.49 gilt es zwei Teile der Desorptionskurve zu unterscheiden, die Anstiegsflanke der Rate, deren Lage sich mit der Bedeckung ändert, und den wesentlich flacheren Teil, der bedeckungsunabhängig ist. Falls die Desorption aus der 2. Lage erfolgt, kann man die beiden Kurventeile zwei Grenzfällen zuordnen:

- Die Flanke beschreibt die Desorption von Atomen, die bereits in ausreichender Zahl in der 2. Lage vorhanden sind oder schnell genug nachgeliefert werden.
- Der flache Teil entsteht, falls die Desorption aus der 2. Lage größer ist als das Anheben von der 1. Lage in die 2. Lage.

Geht man hingegen von der Alternative, also direkter Desorption aus der 1. Monolage, aus, so lassen sich die beiden Kurventeile nicht erklären.

Testen wir diese Überlegungen: Die Bindungsenergie der aus der Monolage in die 2. Lage gedrängten Atome müßte mit der Bindungsenergie der 2. Lage übereinstimmen. Hier ein Vorgriff auf die Bestimmung der Bindungsenergie aus der Anstiegsflanke: Bis etwa zu 50 % der Gesamtmenge im Zwischenzustand ist die Bindungsenergie gleich der Bindungsenergie der 1. Monolage. Danach ist die Energie gleich der Bindungsenergie der 2. Monolage. Beide Werte sind bei genauerer Betrachtung verwunderlich. Man erwartet eigentlich für den Fall einzelner Atome in der 2. Lage eine wesentlich geringere Energie als in der geschlossenen 2. Lage, da die nächsten Nachbarn nicht zur Bindung beitragen. Offensichtlich bilden die in die 2. Lage gepressten Atome, jedoch aufgrund der für Diffusion sehr hohen Temperatur, sofort Inseln und erreichen damit den gleichen Zustand und auch gleiche Desorptionsenergie wie eine geringe Menge Atome, die auf die 1. Lage adsorbiert wurden. Als Bestätigung dieser Überlegungen kann auch der weitgehend konstante Vorfaktor in diesem Bereich herangezogen werden: Die Zahl der nach jedem Tempervorgang – unabhängig von der verbleibenden Monolagenbedeckung – zur Verfügung stehenden Atome, ist annähernd konstant. Ebenso ist mit dieser Überlegung in Einklang, daß Desorption bei Temperaturen, die geringer sind als die Desorptionstemperatur der 2. Lage, nicht auftritt. Weiter ist es nicht verwunderlich, daß, im Falle einer Überlappung der 2. Lage mit dem Zwischenzustand, die Rate, nach Abklingen des 2. Lagenpeaks, die gleiche Intensität hat wie ohne die Überlappung. Die Desorption wird nicht 'nachgeholt', da die Beiträge bereits in der Desorption der 2. Lage aufgingen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Desorption mit hoher Wahrscheinlichkeit über die 2. Lage erfolgt. Welches der drei Modelle zur Bevölkerung der 2. Lage ist jedoch das richtige?

Modell 1 kollidiert mit dem exakten Verlauf der Rate pro Temperaturintervall sowie der falschen Größenordnung des Ausdehnungskoeffizienten.

Modell 2 fällt aufgrund der fehlenden Änderungen im LEED-Bild und der fehlenden Heizratenabhängigkeit für Argon aus.

Modell 3 schließlich sollte wie Modell 1 zu einer Rate führen, die auf einer Geraden liegt, wenn auch in HRTPD-Darstellung. Es ist jedoch denkbar, daß der Prozeß, der für

die Erzeugung von Fehlstellen verantwortlich ist, wesentlich komplexer ist als dargestellt. Eine kompliziertere Temperaturabhängigkeit, die zu einer konstanten Rate kurz vor dem Einsetzen der regulären Desorption direkt aus der 1. Monolage führt, ist daher denkbar.

Keines der Modelle ist damit zunächst widerspruchsfrei. Im Kapitel V.I wird dieser Desorptionsbereich noch einmal im Zusammenhang mit Literaturresultaten diskutiert.

### V.B.2.c Getemperte Schichten

Das fast perfekte epitaxiale Wachstum der Multilagen auf einer getemperten Monolage ist in Abb.44 bzw. 45 bereits dargestellt. Bei 1.97 ML Gesamtbedeckung sind lediglich 0.007 ML in der 3. Lage. Selbst diese kleine Menge ist vermutlich auf Inhomogenitäten des Dosierstrahls zurückzuführen: Der Fluß aus der Gasdusche ist aufgrund der begrenzten Ausdehnung der Austrittsfläche in der Mitte der Probe höher als am Rand. Die Glaskappe selektiert zwar nur einen kleinen Teil aus dem Desorptionsstrom, aber selbst dieser Mittenbereich ist nicht völlig homogen begast. Die Folge ist makroskopische Mittelung über unterschiedliche Bedeckungen, wie es in Abb.44 zu Beginn der 3. Lage in Form der einzelnen Kurve zwischen der 2. und 3. Lage sichtbar wird.

Inhomogenitäten werden auch beim Übergang zur 2. Lage deutlich. Betrachten wir wieder die Abb.44 mit Spektren, bei denen die 1. ML getempert wurde. Die beiden Kurven mit der niedrigsten Bedeckung entsprechen 0.94 ML. Das folgende Spektrum — es handelt sich um das einzige, das zwischen den Flanken der 1. und 2. Schicht liegt — hat 0.97 ML. Bereits die 3. Kurve, die gerade volle Monolage mit 1.0 ML, stimmt in der Anstiegsflanke mit der 2. Lage überein. Dies bedeutet einerseits, daß der Tempervorgang eine geschlossene 1. Monolage erzeugt, andererseits, daß die geringe zusätzliche Adsorbatmenge gleichmäßig über die 1. Monolage ausgebreitet wurde. Desorption erfolgt unter diesen Präparationsbedingungen von allen Probenteilen in gleicher Lagendicke. Die Bindungsenergie dieser geringen Menge ist identisch mit der der gefüllten 2. Lage und auch der Vorfaktor ist der gleiche — es handelt sich um die gleiche Gerade! Dieses Ergebnis ist bei dieser geringen Bedeckung sehr unerwartet. Es wird im Zusammenhang mit Vorfaktor und Bindungsenergie noch diskutiert werden. Die beim Übergang zur 3. Lage diskutierte Inhomogenität unterscheidet sich vom Übergang zur 2. Monolage, da die nach dem Tempern adsorbierte Menge im ersten Fall eine ganze Monolage beträgt, im zweiten Fall jedoch nur wenige Prozent einer Monolage. Eine geringere Adsorbatmenge hat dementsprechend weniger Möglichkeit sich ungleichmäßig zu verteilen, obwohl der Haftfaktor in der 2. Lage weitgehend bedeckungsunabhängig ist. Damit ist als Ursache der Bedeckungsinhomogenität das Gasangebot, also die mangelnde Homogenität der Dusche, und nicht die gleichzeitig vorhandenen Temperaturgradienten auf dem Substrat identifiziert.

Ein gänzlich anderes Verhalten liegt in Abb.47 vor. Bei Annäherung an die Monolage ist die Schicht bereits ungleichmäßig dick, einerseits aufgrund des auch hier inhomogenen Gasangebots, andererseits aufgrund der Keimbildung. Die Kurve, die eine Diagonale

zwischen den Flanken der 1. und 2. Lage zieht, entspricht 0.9 ML Gesamtbedeckung. Die Diagonale entsteht wieder durch Mittelung über viele unterschiedliche Bedeckungen, die, wie man an der Einbeziehung des Bereichs zur 2. Lage sieht, höhere Lagen mit einschließt. Sie enthält an der Stelle, an der bei den vorangegangenen Bedeckungen bereits ein separierter 2. Lagenpeak sichtbar ist, ein Maximum. Die Bedeckungen der folgenden Kurven betragen 0.95, 1.03 und 1.15 ML. Erst diese letzte Kurve weist die für die 2. Lage charakteristische Anstiegsflanke auf. Der Bereich der 'Mischung' der beiden Lagen reicht also von weniger als 0.9 bis zu 1.15 ML Äquivalentbedeckung.

#### V.B.2.d Diffusionseinsatz

Auf den Abb.44, 47 und 48 hat es den Anschein, als sei der Untergrund auf der Tieftemperaturseite der Spektren nur mangelhaft berücksichtigt. In Abb.49 hingegen ist der Untergrundanteil aus der Kammer kleiner als  $10^{-5}$  ML/s. Dieser Unterschied hat System: Abb.53 zeigt den gleichen Datensatz wie Abb.44, jedoch beginnend bei 10 K (der aufgenommene Temperaturbereich geht von 6.5 – 50 K). Deutlich sind bei 12 K und 17 K zwei Peaks zu erkennen, die den scheinbar schlechten Untergrund bewirken. Sie treten nicht nur auf einer getemperten Argonschicht auf, sondern auch im Fall einer direkt adsorbierten Schicht (Abb.54).

Zunächst stellt sich die Frage ob Raten, die  $10^{-4}$  des Maximums betragen, noch sicher detektierbar sind. Bei einem einzelnen Spektrum müßte auch bei HRTPD die Antwort lauten 'nein'. Auch die Verlässlichkeit einer Spektrenserie ist zunächst nicht ausreichend, wie man am Beispiel des 7 K – Peaks von Neon sehen kann. Im Gegensatz zu dem erwähnten Peak, bei dem im Kammerdruck ein, wenn auch zu kleines, Bild des Artefakts zu sehen ist, steigt der Kammerdruck bei Argon jedoch innerhalb der Nachweisgrenze überhaupt nicht. Dies ist für jede Desorption von der Probe von weniger als ca.  $10^{-3}$  ML/s typisch. Die Größe dieser Untergrenze kann anhand einer entsprechend geringen Heizrate und bekannten Peaks auf der Probe leicht nachgeprüft werden. Von Seiten der Meßwerte spricht also nichts gegen die Herkunft der Peaks von der Probe. Als weiteres Argument soll der Vergleich mit den übrigen Edelgasen dienen: Bei allen Edelgasen – außer Neon, die dafür notwendige Temperatur läßt sich mit dem Kryostaten nicht erzielen – wird ein solcher Doppelpeak beobachtet. Damit ist die Probe die Quelle dieser beiden Peaks.

Schwieriger wird es schon mit der Ursache. Eine weitere Lage kommt nicht mehr in Frage. Erstens ist die Menge zu gering, zweitens liegen bereits die beiden letzten beobachteten Lagen 4 und 5 energetisch so dicht zusammen, daß eine Peaklage bei 12 und 17 K damit nicht in Einklang zu bringen ist. Was kommt dann in Frage? Verunreinigungen führen im allgemeinen zu höheren Bindungsenergien und nicht zu geringeren. Außerdem treten die Peaks auch auf der getemperten Schicht auf, Verunreinigungen des Substrats sollten dort keine Rolle spielen.

Betrachten wir das Wachstumsverhalten der beiden Peaks. Der Peak bei 17 K wird mit  $\delta$  bezeichnet, der bei 12 K mit  $\epsilon$ . Für den Fall der getemperten Schicht ist in Abb.55

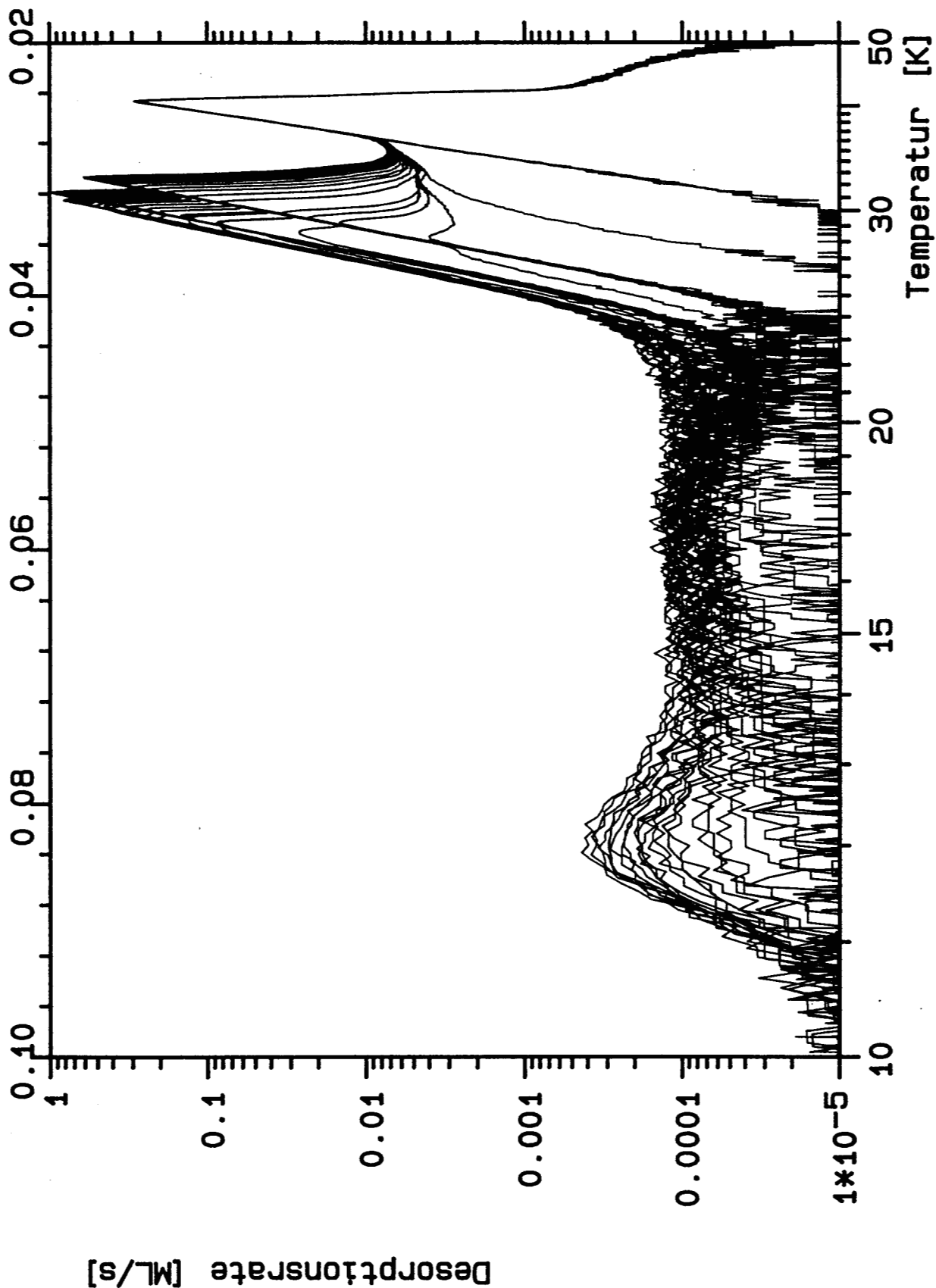


Abbildung V.B.53: Für die Spektren der Abb. V.B.43, bei denen auf eine getemperte erste Monolage dosiert wurde, ist hier der gesamte Temperaturbereich gezeigt. Es sind zwei weitere Peaks bei tiefen Temperaturen zu sehen.

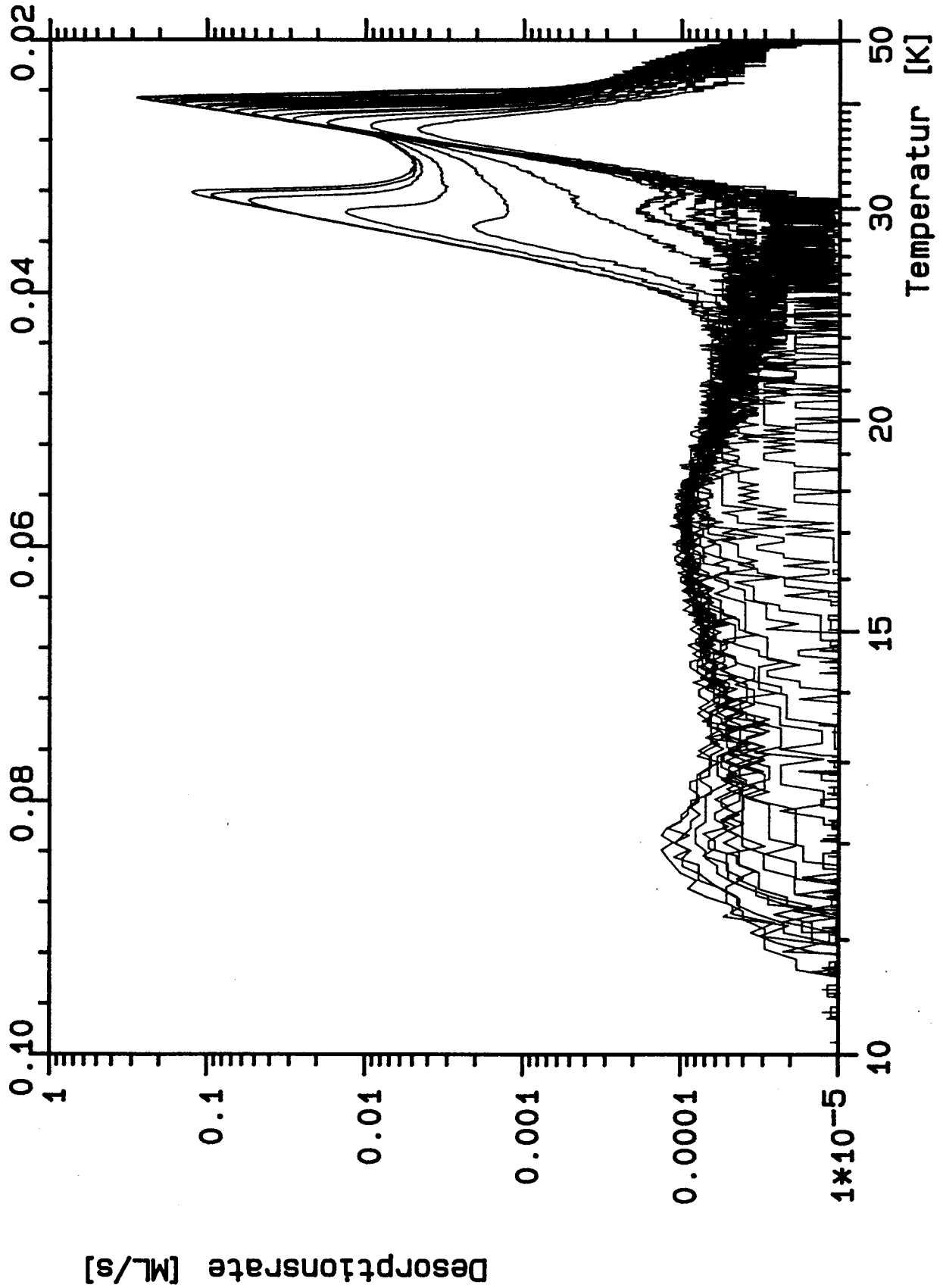


Abbildung V.B.54: Desorptionsrate im gesamten Temperaturbereich für die direkt dosierten Spektren der Abb. V.B.47.

die Peakfläche von  $\delta$  und  $\varepsilon$  sowie deren Summe gegen die Gesamtbedeckung der Adsorbatschicht aufgetragen. In guter Näherung wachsen  $\varepsilon$  und die Summe proportional zur adsorbierten Gesamtmenge und, aufgrund des nahezu konstanten Haftfaktors von 0.77 bis 0.96, auch proportional zur Dosis. Dies stellt zunächst wieder die Substratherkunft von  $\delta$  und  $\varepsilon$  in Frage, da man dosisproportionales Verhalten bei einer Adsorption auf dem Probenrand oder Teilen des Halters, die mitgeheizt werden, erwartet.

Aus dem Bedeckungsverlauf der beiden Peaks  $\delta$  und  $\varepsilon$  geht hervor, daß sie einer Schicht entstammen, die eine konstante Dicke aufweist, die darüber hinaus mit der übrigen Lagenanordnung weitgehend übereinstimmt (Desorptionsbeginn von  $\varepsilon$  ab 2.2 ML). Teile in größerer Entfernung von der Probe sind jedoch während der Begasung einer deutlich geringeren Dosis ausgesetzt, bereits auf der Probe spielen solche Dickenunterschiede eine Rolle, wie bereits diskutiert wurde.

Weiter setzt eine gleichmäßige Schichtdicke bei einem gerichteten Strahl voraus, daß die Fläche unter konstantem Winkel begast wird. Gerade die Randbereiche der Probe und die Heizdrähte sind jedoch gekrümmt, was zu einer inhomogenen Schicht führen würde. Der Bedeckungsverlauf spricht also für die Probe als Quelle.

Ein weiteres Argument gegen eine Herkunft von  $\delta$  und  $\varepsilon$  von Flächen außerhalb des Kristalls: Der Peak  $\varepsilon$  weist eine sehr scharfe Anstiegsflanke auf. Dies steht in Widerspruch zu einem unkontrollierten Aufheizen eines Kryostaten- oder Halterteils, da man in diesem Fall eher eine inhomogene Temperaturverteilung über die begaste Fläche erwartet. Dies trifft auch auf die Heizdrähte zu, die sicher in der Mitte heißer werden, als an der Probe und an den Kupferteilen des Halters. Der 7 K Peak bei Neon ist, im Rahmen der schlechteren Temperaturreproduzierbarkeit, jedoch ebenfalls sehr scharf. Daher auch dessen Zuordnung zu einem Probenteil, etwa dem Rand.

Zurück zum Substrat. Auf der getemperten Schicht wächst also dosis- oder bedeckungsproportional eine Spezies auf, die in zwei deutlich getrennten Maxima desorbiert. Der Wachstumsbeginn der leichter gebundenen Subspezies ist in guter Näherung mit dem Wechsel der Lagen in der Gesamtbedeckung korreliert, die fester gebundene Subspezies wächst auch nach dem Lagenwechsel weiter, jedoch mit um den Anteil der leichter gebundenen reduzierten Geschwindigkeit.

Greifen wir der Bestimmung der kinetischen Parameter vor: Aus der Peakposition läßt sich unter Annahme eines Vorfaktors auch bei sonst sehr schlechten Bedingungen die Bindungsenergie schätzen. Nehmen wir an, der Vorfaktor sei der gleiche wie bei Multi- und Monolagen, also ca.  $10^{13}$ . Im Falle gleichen Vorfaktors und gleicher Ordnung skalieren Bindungsenergie und Desorptionstemperatur gleich. Nehmen wir weiter an, bei der Desorption aus einer typischen Schicht erfolgt Desorption überwiegend von Plätzen mit 3 Nachbarn in der gleichen Lage sowie mit 3 Unterlagenatomen. Die Desorption eines einzelnen Atoms auf der Multilagenoberfläche würde also statt mit 6 Nachbarn mit nur 3 erfolgen, die Bindungsenergie wäre demgemäß nur halb so groß. Verglichen mit dem Maximum der Multilagen bei 30 K würde die Desorption einzelner Atome also



bei ca. 15 K erfolgen, vorausgesetzt es sind genausoviele davon vorhanden wie in einer 'normalen' Schicht Atome mit 3 Nachbarn. Zwar ist die letzte Bedingung nicht allzu realistisch, trotzdem legt die Größenordnung der beteiligten Bindungsenergien nahe, daß es sich um einzelne desorbierende Atome handeln könne.

Was kann das bedeuten? Gibt es auf der Oberfläche nach der Adsorption einzelne Atome und Cluster, wobei die einen als  $\delta$  und  $\varepsilon$  desorbieren, die anderen als 1. und 2. Monolage? Versuchen wir aus den Bindungsenergien Rückschlüsse zu ziehen. Aus den geschlossenen Lagen ergeben sich 15 K bzw. 25 K, also ein Verhältnis von 1.7 als Extrapolation für einzelne Atome.  $\delta$  und  $\varepsilon$  weisen auf der getemperten und der ungetemperten Schicht ein Verhältnis der Bindungsenergien von 1.5 auf. Diese Genauigkeit wäre im Prinzip ausreichend in Anbetracht der sehr groben Annahmen, die in die Abschätzung eingehen. Wie ist jedoch zu erklären, daß sich zwischen dem Substrat als Unterlage und einer geschlossenen 1. Monolage keine Verschiebung der Peaktemperatur von  $\delta$  beobachten läßt? Die Bindung von  $\varepsilon$  sollte im getemperten Fall im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der von  $\delta$  zusammenfallen, bzw.  $\delta$  müßte fehlen. Betrachten wir das Wachstum von  $\delta$  und  $\varepsilon$  direkt auf dem Substrat (Abb.56). Um der Wirkung der Keimbildung Rechnung zu tragen, wurden die Peakflächen hier gegen die Dosis und nicht gegen die Bedeckung aufgetragen. Die erste Monolage ist etwa bei 18 Ex gefüllt, die weiteren Lagen benötigen je ca. 8.5 Ex. Das Wachstum von  $\varepsilon$  setzt vor dem Sättigen der 1. Monolage ein, korreliert mit einem Knick in der Wachstumsgeschwindigkeit von  $\delta$ . Die Summe von  $\delta$  und  $\varepsilon$  ist nicht dosislinear. Auf der stärker mit Störstellen bedeckten Probe C3 ist der Bedeckungsverlauf fast der gleiche, die Peaktemperaturen sind jedoch geringfügig zu höheren Werten verschoben und  $\delta$  ist weniger präzise abzugrenzen.

Bei einer getemperten Schicht (Abb.55) setzt das Wachstum von  $\varepsilon$  bei ca. 12 Ex bzw. 1.25 ML ein, in der ungetemperten Schicht der Abb.56 ebenfalls bei 12 Ex! Der Wachstumsbeginn ist also von der Dosis abhängig und nicht von der Bedeckung. Berücksichtigt man, daß die Desorptionsenergie weitgehend unabhängig von der darunterliegenden Schicht ist, so kommen erneut Zweifel auf: Dieser Sachverhalt ist mit der Adsorption auf den Heizdrähten voll kompatibel, nach dem Tempern sind diese nämlich aufgrund der sehr frühen Desorption wieder unbedeckt. Auf der Probe sind diese Eigenschaften hingegen unverständlich. Die in  $\delta + \varepsilon$  adsorbierte Menge pro Dosis beträgt  $9.7 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex auf der getemperten 1. Monolage, ab 2.25 ML trägt  $\varepsilon$  mit  $4.9 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex zu diesem Wert bei, ab 4.5 ML scheint sein Anteil zu steigen. Bei direkter Adsorption auf das Substrat ist die Menge in  $\delta$  zunächst nicht dosisproportional, dennoch ergibt sich als Mittelwert der 1. Monolage  $9.5 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex für die Summe  $\delta + \varepsilon$  und der Zustand  $\varepsilon$  trägt  $4.2 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex dazu bei. Die fehlende Dosisproportionalität von  $\delta$  auf der ungetemperten Schicht ist auch ein Argument gegen die Herkunft der Peaks von den Heizdrähten. Im getemperten wie ungetemperten Fall hätte man gleiches Wachstum erwartet.

Um endgültig einen Zusammenhang zwischen der Substratoberfläche sowie den Peaks

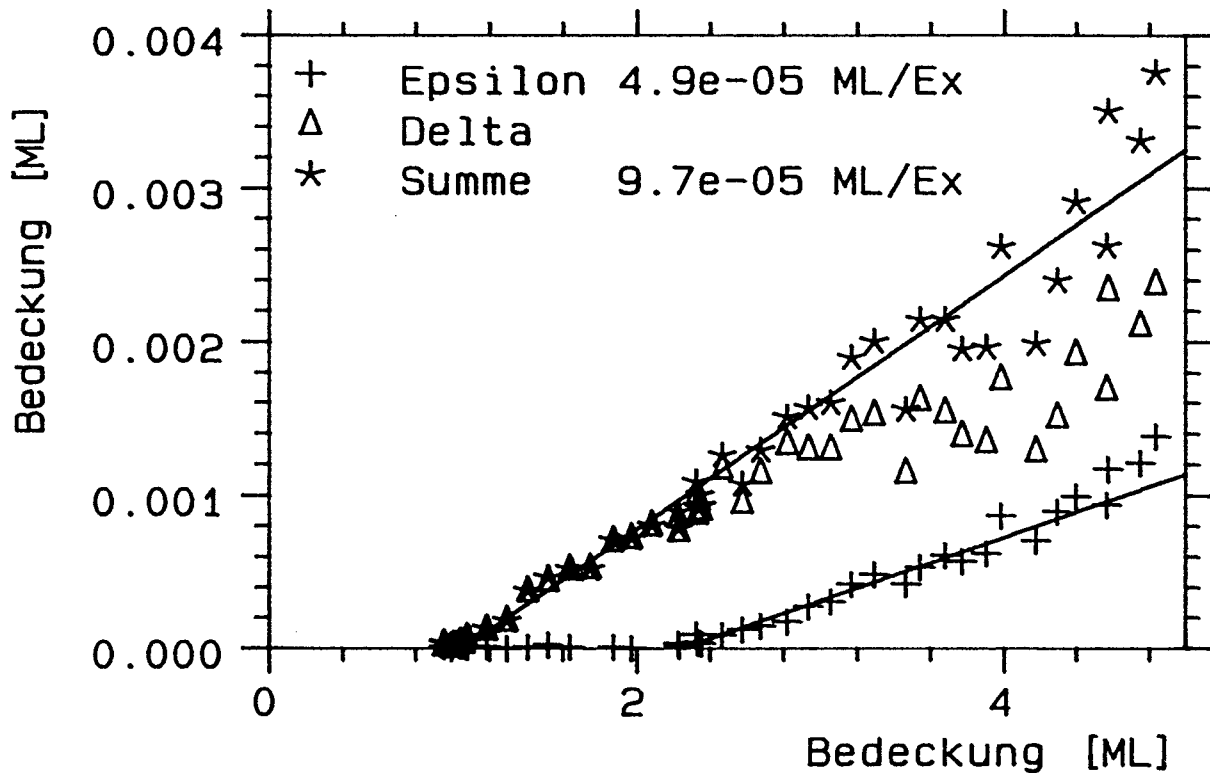


Abbildung V.B.55: Intensitäten der Desorptionspeaks  $\delta$  (17 K) und  $\epsilon$  (11.5 K) für die getemperten Spektren der Abb. V.B.53. Man beachte, daß im Gegensatz zu Abb. V.B.15, 16 und 56 die x-Achse die Bedeckung angibt.

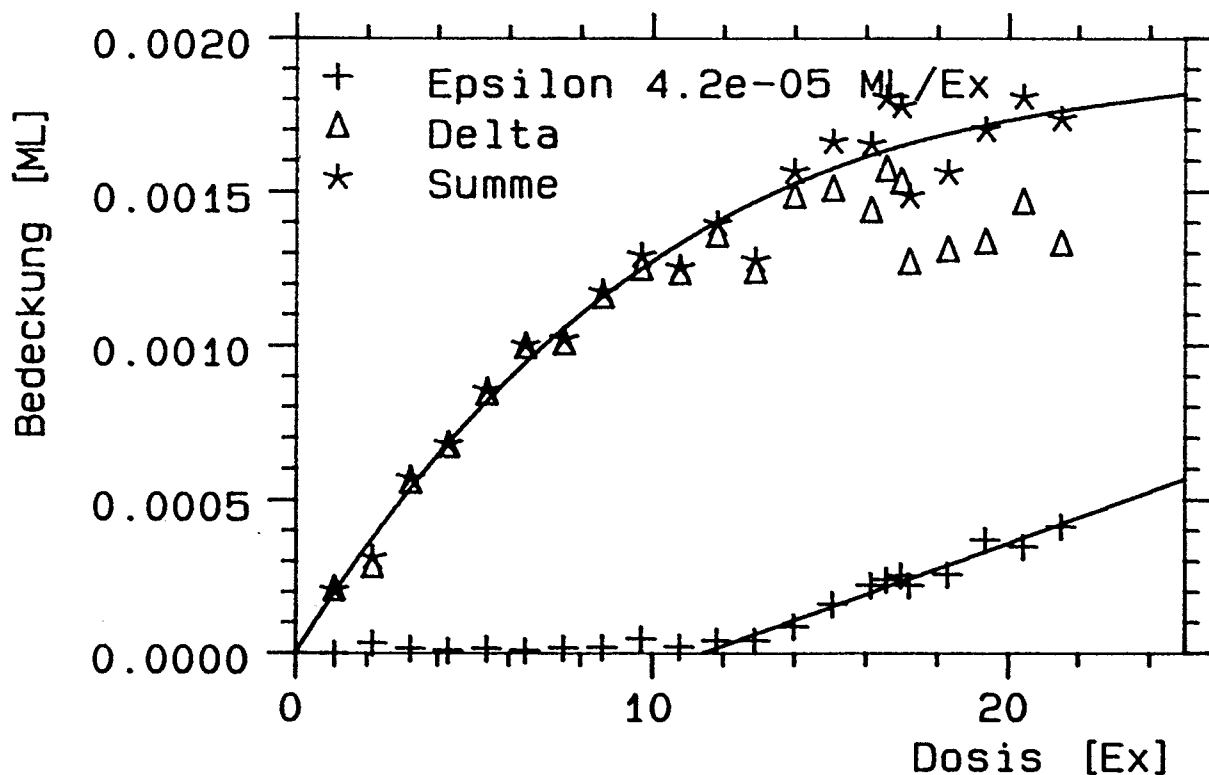


Abbildung V.B.56: Intensitäten der Peaks  $\delta$  und  $\epsilon$  für die ungetemperten Spektren der Abb. V.B.54.

$\delta$  und  $\epsilon$  herzustellen, ein weiterer Vorgriff, diesmal auf die LEED-Resultate:

Präpariert man eine ausreichend dicke ungetemperte Adsorbatschicht von etwa 6 ML, so sind bei 60 V Spannungen zunächst die Ru-Reflexe gut sichtbar. Tempert man diese Schicht bei 20 K, so sind bei 7 K Beobachtungstemperatur die Substratreflexe verschwunden! Bei einer Schicht von ca. 7.5 ML, die auf eine getemperte Monolage aufwuchs, ist das Substrat zunächst ebenfalls sichtbar. Erst durch Heizen der Gesamtschicht auf 15 K werden die Ru-Reflexe dunkler, um nach weiterem Heizen auf 20 K zu verschwinden. Gleichzeitig mit dem Verschwinden der Substratpeaks wird die Adsorbatstruktur schärfer.

Von Hudel [4] wurde das Verhalten von Argonschichten bei Beschuß mit Elektronen untersucht. Aus der Energieverteilung der desorbierenden Neutralteilchen läßt sich auf zwei Typen von Argonatomen schließen, die aus der Adsorbatschicht entweichen. Auch hier wurde eine deutliche Änderung des Mengenverhältnisses der beiden Spezies nach Tempern der Schicht auf 20 K beobachtet, die mit der Rauigkeit der Adsorbatschicht zu erklären ist.

Es gibt also eine irreversible Strukturänderung des Adsorbats, die oberhalb von 15 K bzw. 20 K abgeschlossen ist. Die Schicht, die zunächst Lücken enthielt, durch die das Substrat den LEED-Elektronen ausgesetzt war, schließt sich. Es ist also bei diesen Temperaturen das zunächst vollständig gehemmte Hopping zumindest soweit möglich, daß die Lücken aufgefüllt werden. Die bei der gleichen Temperatur in geringer Menge von ca. 0.001 ML erfolgende Desorption steht damit vermutlich in Zusammenhang. Hier 2 von vielen Varianten:

- a Desorptionsenergie und Hoppingenergie eines einzelnen Atoms sind annähernd gleich. Die bei der Adsorption erzeugten einzelnen Atome ordnen sich, ein Teil desorbiert dabei.
- b Bei der Adsorption wird in manchen Bereichen des Substrats ein ungleichmäßiges 'Gebirge' erzeugt. Bei ausreichend hoher Temperatur zerfallen diese Türme, wobei ein Teil der Atome auf Plateaus einzeln übrigbleibt und desorbiert oder ein Teil bei der Interlagendiffusion am Lagenrand desorbiert.

Die Variante a setzt voraus, daß bei der Adsorption eine dosisproportionale Zahl von einzelnen Atomen auf der Oberfläche erzeugt wird. Bei den beiden Peaks  $\delta$  und  $\epsilon$  könnte es sich z.B. um einzelne Atome bzw. Atompaare handeln, mit der abgeschätzten Bindungsenergie wäre dies kompatibel. Modell a erklärt jedoch nicht, warum die Einzeldesorption gerade dann einsetzen soll, wenn von der Gesamtbedeckung her eine ML geschlossen ist, und warum diese Desorptionsform vor der Paardesorption auftritt. Auch die unterlageunabhängige Desorptionsenergie steht im Widerspruch dazu.

Modell b löst einen Teil dieser Widersprüche. Es macht Sinn, daß auch auf einem Turm eine Lage etwa bei der gleichen Bedeckung geschlossen ist, bei der dies auch auf

der Oberfläche als ganzes der Fall ist. Auch die Dosisproportionalität der verschiedenen Spezies macht zumindest innerhalb der ersten Lagen Sinn. Nicht so leicht läßt sich die Aufspaltung in die 2 Peaks  $\delta$  und  $\varepsilon$  erklären. Eine Zuordnung der Aufspaltung in Intra- und Interlagendiffusion macht es schwierig zu erklären, warum der Sprung zur tieferen Lage bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, also einfacher ist, als der zum nächsten Adsorbatsplatz auf der gleichen Lage.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die beiden Peaks  $\delta$  und  $\varepsilon$  sowohl mit dem Strukturwechsel der Adsorbatschicht gekoppelt sind als auch mit dem Schichtwechsel. Sie sind unabhängig von der Unterlage dosisproportional mit  $1 \cdot 10^{-4}$  ML/Ex bei  $\delta$  und  $5 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex bei  $\varepsilon$ . Ihre Desorptionsenergie liegt nahe der, die man für ein einzelnes Atom auf der Oberfläche erwartet. Eine genaue Zuordnung der Spezies ist mit den vorhandenen Meßmethoden nicht möglich.

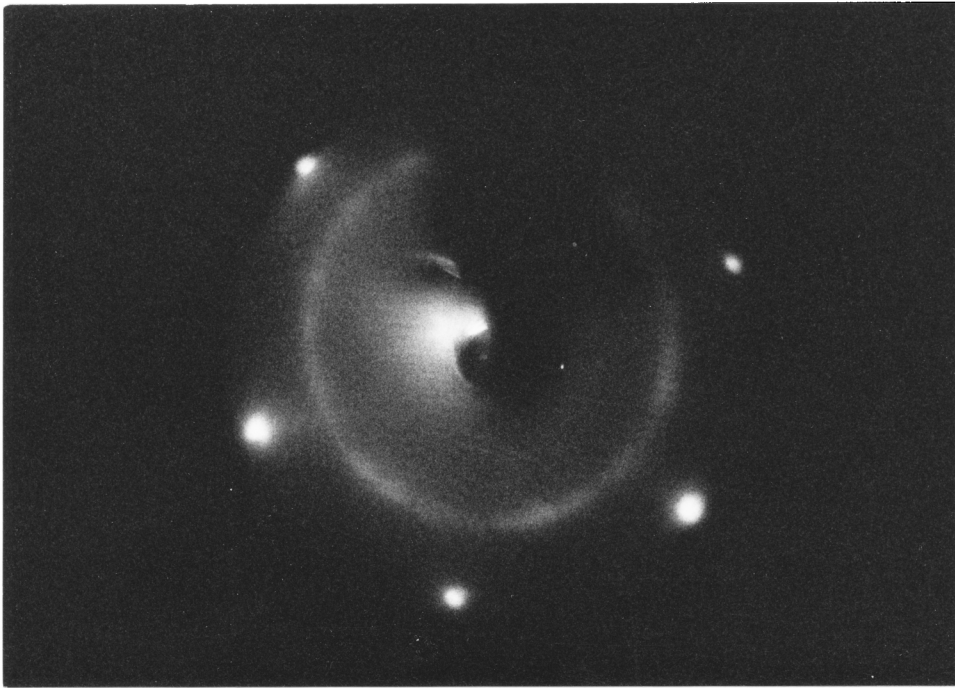
### V.B.2.e Zweidimensionale Struktur - LEED

Die Beobachtung der LEED-Bilder erwies sich bei Argon als ähnlich diffizil wie bei Neon. Der ESD-Querschnitt war nicht wesentlich geringer; während der Aufnahme wurde eine Schicht zwar nicht zerstört, längere Beschußzeiten als 30 s waren jedoch nicht möglich.

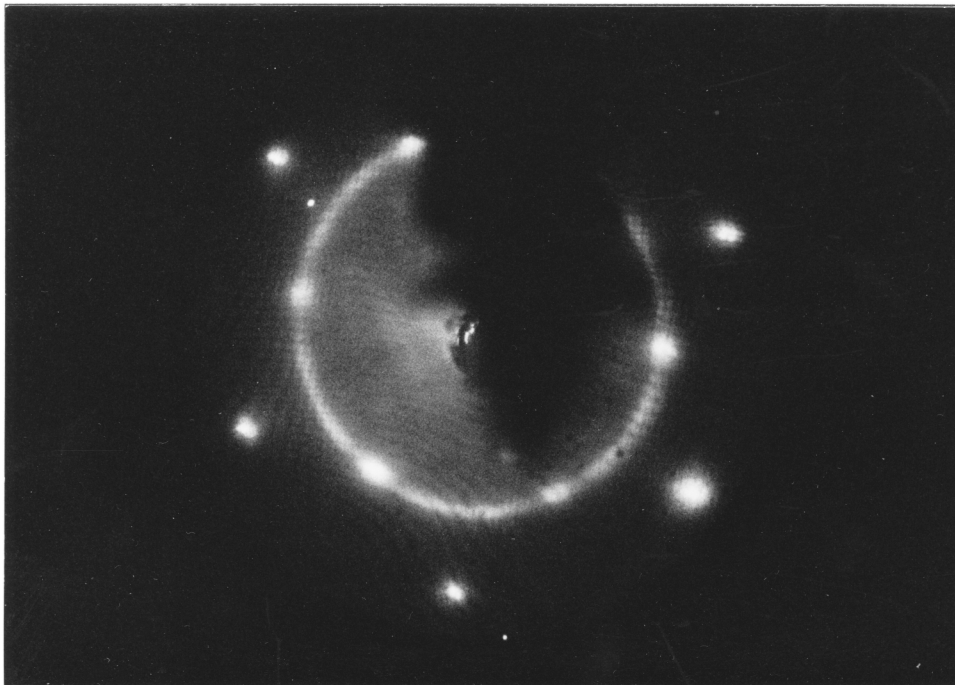
Zunächst soll wieder das Verhältnis der Gitterabstände von Argonkristallen und Ru(001) verglichen werden. Experimentell ergibt sich auf der Oberfläche 1.37, der Literaturwert für einen Kristall ist 1.388. Wie bei Neon weist also ein Argonkristall, der in einigen Lagen auf dem Ru-Substrat aufwächst, den gleichen Gitterabstand auf wie ein beliebig dicker 'frei' gewachsener Kristall. Nun zu den verschiedenen Strukturen.

Die schlechteste Adsorbatorordnung von Argon auf dem Kristall C1 mit seiner geringen Störstellendichte, wird im LEED-Bild durch einen Ring wiedergegeben. Bei Neon konnte diese flüssigkeitsähnliche Struktur nur auf der extrem rauhen Probe A beobachtet werden. Abb.57 zeigt den Ring bei einer Argonschicht von 1.2 ML und 69.5 eV Elektronenenergie. Er wird als Struktur I bezeichnet. Jeder Dosiervorgang auf die unbedeckte Oberfläche erzeugte zunächst diese Kreisstruktur, die erst durch Tempern auf  $> 20$  K in die anderen Adsorbats-Anordnungen übergeführt wird.

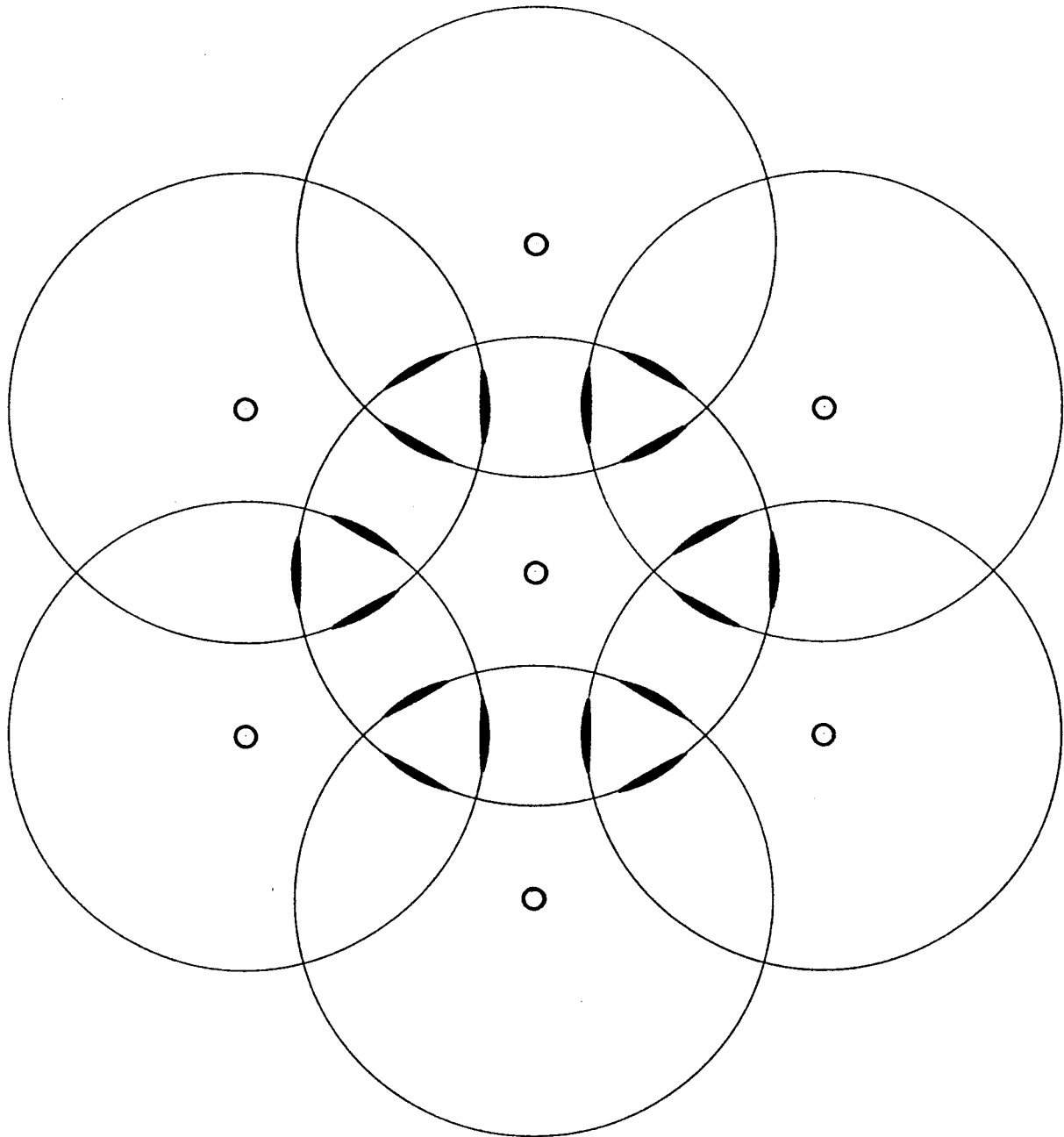
Die Ergebnisse aus der Beobachtung der Ruthenium-Reflexe wurden bereits im vorigen Kapitel verwendet, hier die entsprechenden Bilder: Abb.58 zeigt eine ca. 8 ML dicke Schicht nach dem Tempern auf 31.5 K. Wie in der vorigen Abbildung ist auch hier das Substrat zu sehen: in Abb.57 weil die Schicht mit 1.2 ML zu dünn ist, um die Ru-Reflexe abzuschatten; in Abb.58, weil durch Tempern auf 31.5 K die Argonschicht bereits wieder auf ca. 1 ML reduziert ist. Direkt nach dem Adsorbieren ist auch bei einer 8 ML dicken Adsorbatschicht Ruthenium sichtbar, nicht jedoch nach Heizen auf 20 K und anschließendem Abkühlen auf 7 K (Abb.61). Durch das Tempern wird zwar die Intensität der Rutheniumreflexe beeinflusst, die vom Adsorbats erzeugte Ringstruktur ändert sich hingegen nur geringfügig. Der Durchmesser des Rings ist identisch mit dem der Anordnung I, er setzt sich aus den beiden Strukturen II und III zusammen, die im



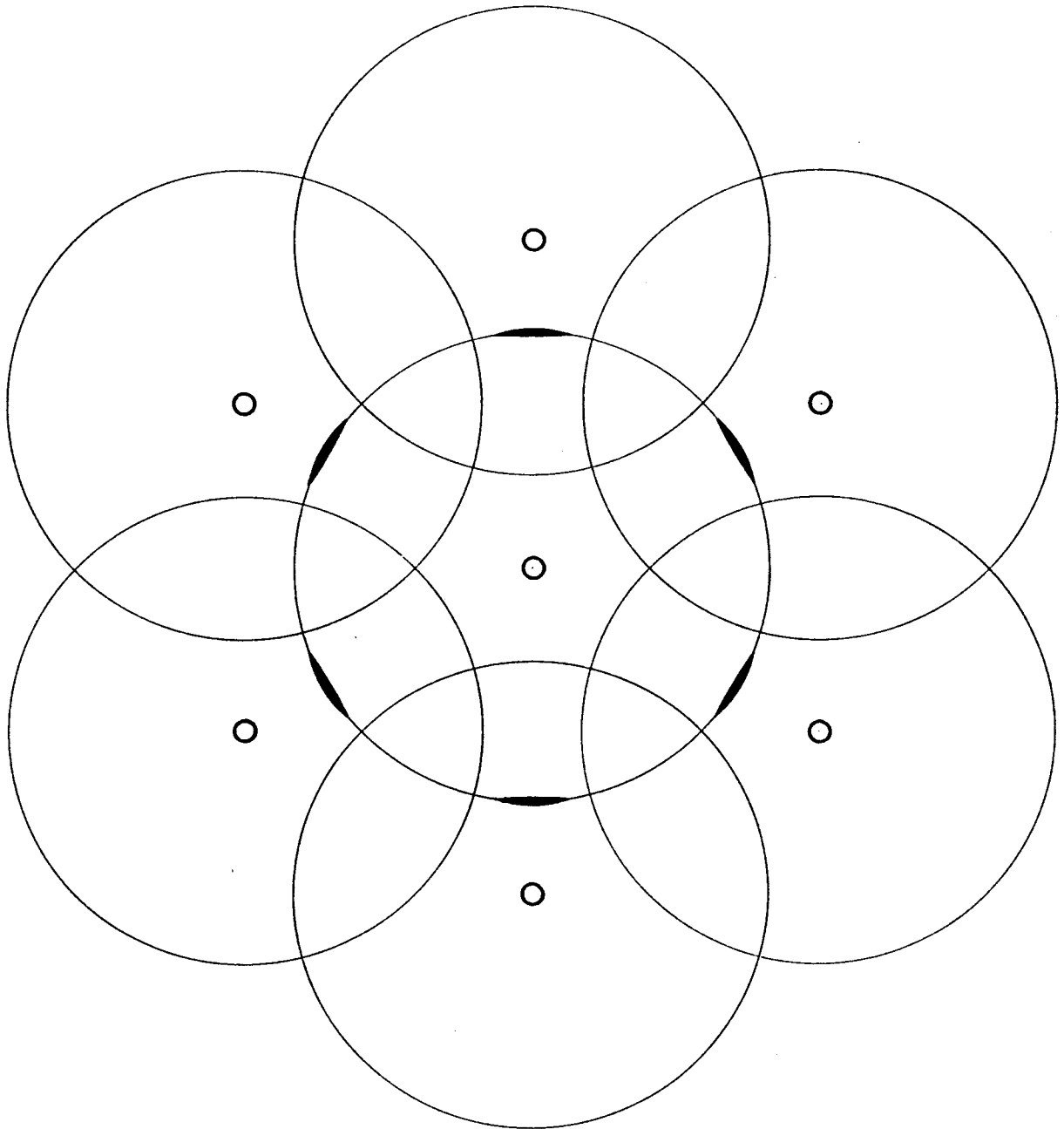
**Abbildung V.B.57:** LEED- Bild von einer 1.2 ML- Argon- Schicht (direkt dosiert) bei der Elektronenenergie 69.5 eV. Es ist die Struktur I zu beobachten.



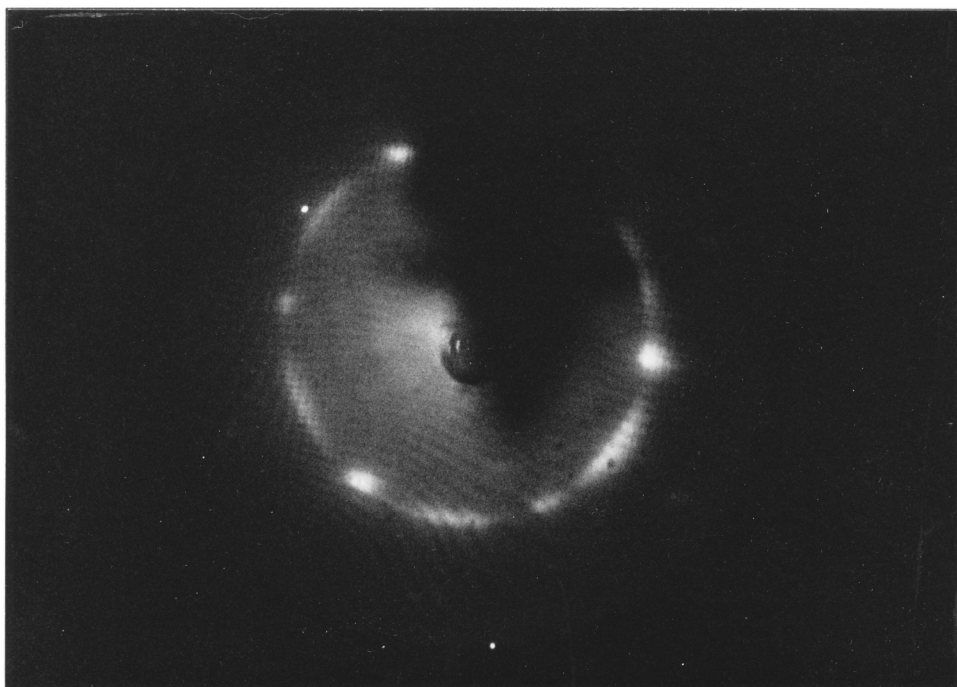
**Abbildung V.B.58:** LEED- Bild einer Argon- Schicht, die durch Tempern von 8 ML bei 31.5 K entstand. Es sind die Strukturen II und III vertreten. Die Elektronenenergie beträgt 62 eV.



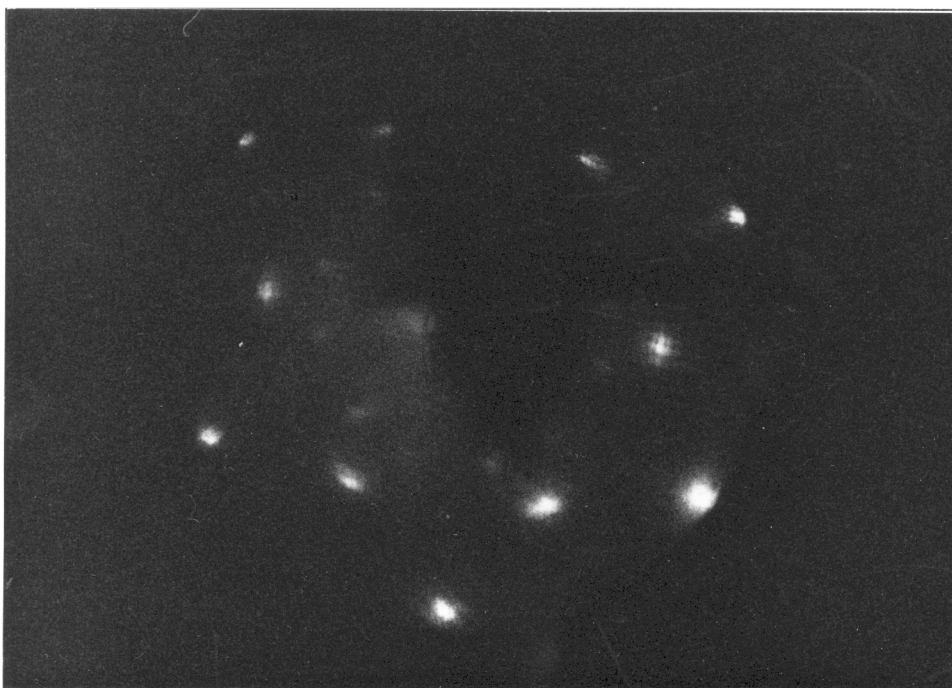
**Abbildung V.B.59:** Schema der LEED- Struktur II. Offene Kreise stellen Ruthenium-Reflexe dar, stark gezeichnete Kreissegmente die Argon- Reflexe. Die Gitter sind um  $30^\circ$  gegeneinander gedreht, mit  $a_{Ar}/a_{Ru} = 1.388$ .



**Abbildung V.B.60:** Schema der LEED- Reflexe der Struktur III. Die offenen Kreise stellen Ruthenium- Reflexe dar, die stark gezeichneten Kreissegmente die Argon- Reflexe. Argon- und Ruthenium- Gitter sind gleich ausgerichtet.

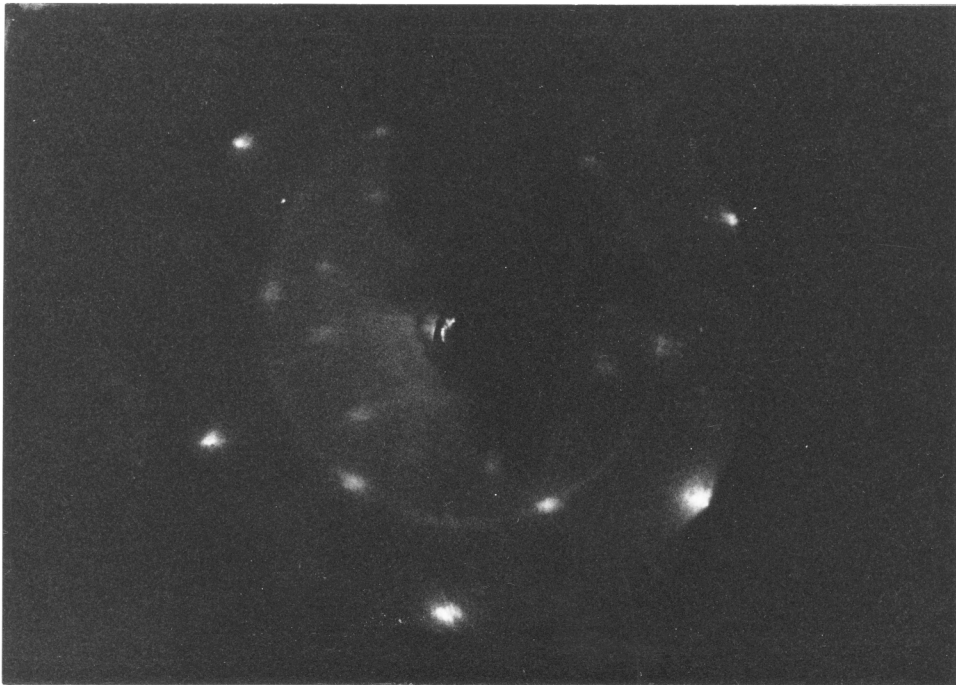


**Abbildung V.B.61:** LEED- Bild einer Argon- Schicht, die durch Tempern von 8 ML bei 20 K entstand bei einer Energie von 62 eV. Die beobachteten Strukturen sind III und IV.

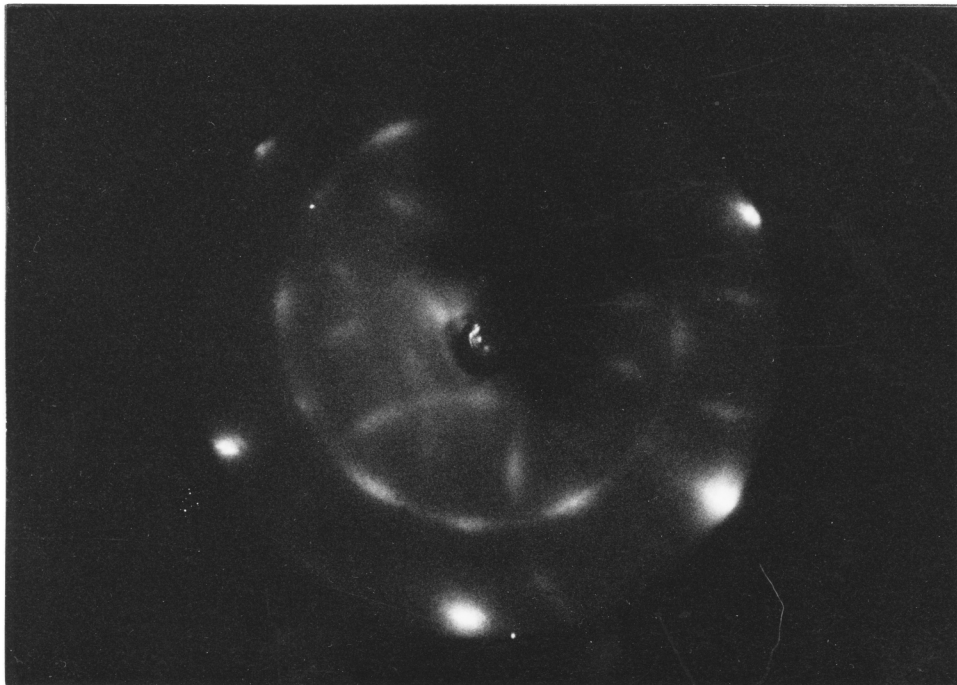


**Abbildung V.B.62:** LEED- Bild einer Argon- Schicht bei einer Energie von 50 eV. Auf eine Monolage wurden 4 ML Argon aufgebracht und bei 20 K getempert, so daß die Struktur II entstand.

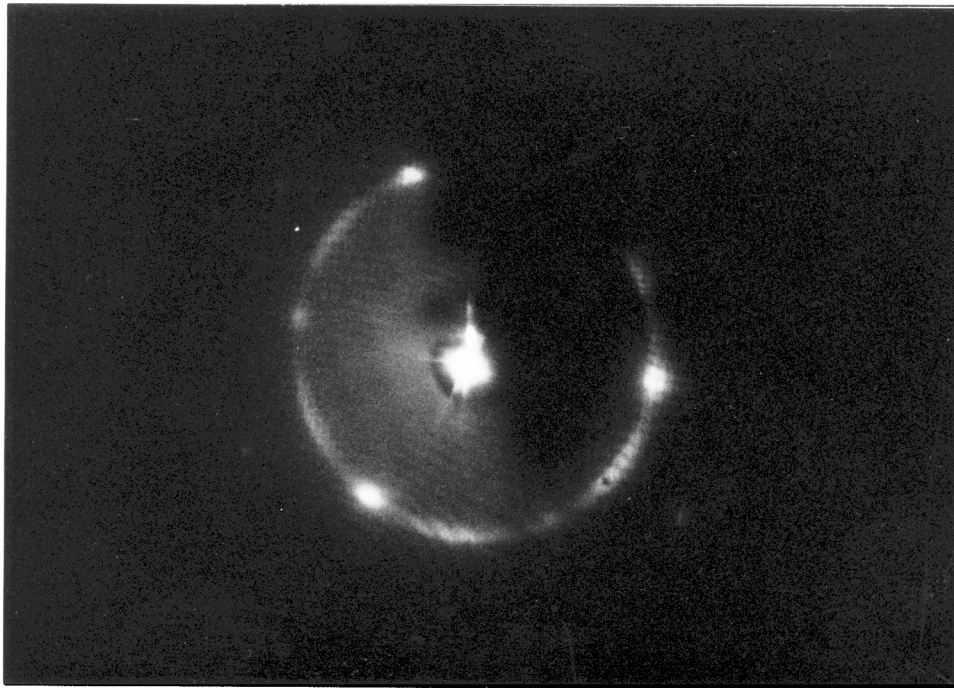




**Abbildung V.B.63:** LEED- Bild einer Argon- Schicht, die durch Tempern von 6.5 ML bei 31.5 K entstand. Die Energie betrug 62 eV. Man sieht eine Mischung der Strukturen I und II.



**Abbildung V.B.64:** LEED- Bild einer direkt dosierten, ca. 3 ML dicken Argon- Schicht, die bei 20 K getempert wurde. Die Energie betrug 49 eV. Man sieht eine Mischung der Strukturen II und III.



**Abbildung V.B.65:** LEED- Struktur IV des Argon, die hier an einer Argon- Schicht gezeigt ist, die durch Tempern von 6.5 ML auf 28 K entstand. Die Energie betrug 62 V.

folgenden beschrieben werden:

Zunächst eine Zeichnung der Struktur II (Abb.59). Es handelt sich um eine hexagonale Einheitszelle ohne Basis, die um  $30^\circ$  gegen das Substratgitter gedreht ist. Neben den Hauptreflexen sind noch die Reflexe eingezeichnet, die zusätzlich einen Substratgittervektor erfordern. Als Verhältnis der Gittervektoren wurde der aus der Literatur bekannte Wert 1.388 eingesetzt. Die Struktur III ist in Abb.60 dargestellt. Das Adsorbatgitter ist in diesem Fall parallel zum Substrat, die Reflexe mit einem Substratgittervektor sind nicht eingezeichnet, da sie im Experiment nicht beobachtet werden.

Auf dem Kristall lassen sich die beiden Strukturen in unterschiedlicher Reinheit beobachten. Abb.62 zeigt die beste Ausprägung der Struktur II. Es handelt sich um eine 5 ML-Schicht, die auf einer Monolage getemperten Argons aufwuchs und bei 20 K erneut getempert wurde. Das Substrat ist noch sichtbar, da 5 ML von 50 V – Elektronen noch durchdrungen werden. II kommt in vielen Kombinationen vor, z.B. mit einem leichten Ring vom Typ I (Abb.63) oder mit einem stärkeren Ring wie in Abb.58.

Die Struktur III konnte in Reinform nicht präpariert werden, sie tritt bevorzugt in Verbindung mit II auf. Die beiden Domänen spalten jeweils in viele kleine Subdomänen auf, die um kleine Winkel von bis zu  $5^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Im LEED-Bild stellt sich dies als Kreissegment dar (Abb.64). Sehr deutlich wird in der Aufnahme die Entstehung der Struktur, also die weitgehend beliebig gedrehten Domänen. Im Gegensatz zu der Struktur I sind auf Abb.64 beinahe geschlossene Ringe um jeden Substratreflex deutlich sichtbar. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß bei Struktur I nur der Gitterabstand

zum nächsten Nachbarn genau definiert ist, während eine Fernordnung notwendig ist, um mittels eines zusätzlichen Substratgittervektors weitere Reflexe zu erzeugen. Diese Präparation unterscheidet sich daher von I, hier ist der Abstand zu den übernächsten Nachbarn präzise definiert.

In Abb.65 soll als letztes eine Anordnung IV des Argon diskutiert werden, die nicht die durch Substrat und Argonkristall vorgegebene sechszählige Symmetrie aufweist, sondern eine dreizählige. Bereits in Bild 59 ist diese Symmetrie zu erkennen. Als Ursache kommt u.U. der schiefe Einschubwinkel des Elektronenstrahls in Betracht, der die Symmetrie aufhebt. Wahrscheinlicher ist der Einfluß der tieferliegenden Schichten. Sowohl hcp- als auch fcc-Gitter weisen dreizählige Struktur auf, wenn man 2 Lagen betrachtet, auch wenn die dadurch hervorgerufenen Unterschiede i.a. gering sind. In Abb.65 ist durch Tempern auf 28 K die Schichtdicke auf ca. 2 ML reduziert, 2 Lagen reichen also aus, um dreizählige Symmetrie zu bewirken. In Abb.61 ist die Adsorbatschicht hingegen 8 ML dick.

Bisher wurde die Frage, inwieweit ein ganzzahliger Zusammenhang zwischen dem Substratgittervektor und Adsorbatsgittervektor besteht, nicht diskutiert. Aufgrund der Schärfe der Strukturen II und IV kommen sie für eine kommensurable Struktur in Betracht. Die beiden Typen von Ringen I und III deuten auf eine inkommensurable Struktur hin, da eine exakte Winkelfixierung nicht vorkommt:

Die sechszählige Anordnung II ergibt sich, wenn man von einer dreifach koordinierten Lücke ausgeht. In dem sich unter  $30^\circ$  ergebenden Graben treten 2 Typen von Lücken auf: Lücken vom gleichen Typ 1 wie die Ausgangslücke (bezogen auf die nächst tiefere Schicht) und dazwischen entsprechend die übrigen Lücken vom Typ 2. In die 4. Lücke des Typs 1 dieses Grabens paßt perfekt das 5. Argonatom in dieser Reihe. Das Verhältnis der Gittervektoren müßte zu diesem Zweck 1.386 betragen.

Läßt man hingegen auch Lücken des Typs 2 als sinnvolle periodische Fixpunkte zu, so rastet bereits das 2. Atom im Graben in die 3. Lücke ein, die vom Typ 2 ist. Da eine solche Lücke jedoch in einem um  $60^\circ$  gedrehten Graben fehlt, ergibt sich eine dreizählige Struktur. Sie ist in Übereinstimmung mit IV. Als Verhältnis der Gittervektoren ergibt sich 1.443, also eine deutliche Aufweitung des Gitters um 3.2 %.

Mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden ist eine sichere Unterscheidung zwischen kommensurabel und inkommensurabel prinzipiell unmöglich. Trotzdem soll hier der kommensurablen Struktur der Vorzug gegeben werden, da scharfe Reflexe anderenfalls unwahrscheinlicher sind. Die Periodizität muß allerdings nicht mit dem aufgestellten Modell übereinstimmen.

Abschließend werden die Präparationsbedingungen für die unterschiedlichen LEED-Bilder beschrieben:

Die Ringstruktur I tritt wie bereits erwähnt zu Beginn jeder Adsorption auf, vorausgesetzt sie erfolgt bei ausreichend geringer Temperatur, um Tempern während der Adsorption auszuschließen. Ein LEED-Bild vom Typ II kommt bei Bedeckungen von einer Monolage und kleiner

vor, vorzugsweise wenn diese Schicht aus einer dickeren durch Tempern hervorgegangen ist. Auch am Rand der Probe, bei erhöhter Stufendichte, tritt II auf, hier teilweise sogar direkt nach der Adsorption, also ohne daß I beobachtet wird. III tritt ebenfalls nach dem Tempern von dicken Schichten in Kombination mit II auf, bevorzugt bei Restschichtdicken von ca. 2 ML. Die dreizählige Struktur IV schließlich ist bei getemperten Schichten mit einer Anfangsbedeckung von mehr als 5 ML zu beobachten. In den übrigen Fällen tritt eine Vielzahl von Kombinationen der verschiedenen Strukturen auf, die hier nicht weiter klassifiziert werden sollen.

### V.B.3 Krypton

#### V.B.3.a Wachstumsverhalten - Peakidentifikation

Die beiden bisher untersuchten Gase Neon und Argon zeigten im Falle einer getemperten Schicht streng epitaxiales Wachstum. Für Krypton erwartet man dies ebenfalls. Abb.66 zeigt in linearer Darstellung Krypton-Desorption von der Probe C1. Die 1. Lage wurde getempert, die Heizrate beträgt 0.5 K/s, der Standard-Wert, der auch für die übrigen Kryptonspektren verwendet wurde. Man kann – von rechts nach links – wieder die verschiedenen Lagen unterscheiden: Bei 57 K die Monolage, bei 45 K, 44 K und 43 K die weiteren Lagen 2 bis 4. In der HRTPD-Darstellung ist zusätzlich die 5. Lage sichtbar (Abb.67). Wie bei den beiden leichteren Edelgasen gehorcht Krypton in grober Näherung dem einfachen Exponentialgesetz, das sich in dieser Darstellung als lineare Anstiegsflanke äußert.

Anhand der Lagendarstellung wird wieder die Interpretation auf ihre Konsistenz geprüft: Abb.68 zeigt die gleiche getemperte Kryptonschicht. Erneut wird die mangelhafte Auflösung von 512 Punkten deutlich, ein Vergleich mit der Halbwertsbreite des Maximums beispielsweise der 3. Lage von ca. 1.5 K zeigt die Ursache: In einem Intervall von 60 K sollen Details einer Struktur von 1.5 K Breite beobachtet werden. Abgesehen von dieser Unschärfe fallen die Minima in dieser Darstellung erwartungsgemäß mit den vermuteten Lagengrenzen zusammen und bestätigen damit die Interpretation.

Die in den verschiedenen Lagen adsorbierten Anteile sollten unabhängig von der verwendeten Heizrate sein. Abb.69 zeigt eine Schicht von ca. 1.2 ML in logarithmischer Lagendarstellung. Die Heizrate reicht von 0.02 bis 10 K/s. Der Normierungsfaktor variiert, unkorreliert mit der Bedeckung, um 1 %. Die Interpretation der Kryptonpeaks als unterschiedliche Lagen auf dem Substrat ist damit mit ausreichender Sicherheit untermauert. Wenden wir uns den Abweichungen vom idealen epitaxialen Wachstum zu.

Die in Abb.67 gezeigten Spektren wurden mit getemperter 1. Lage aufgenommen. Spektren mit ungetemperter 1. Lage auf der gleichen Probe C1 sind in Abb.70 dargestellt. Wie bei Neon und Argon bilden sich bereits bei Bedeckungsäquivalenten deutlich unterhalb der Sättigung der entsprechenden Lage Peaks, die mit mehrdimensionalem Wachstum in Zusammenhang stehen. Bei 0.80 ML Gesamtbedeckung sind 0.0009 ML Krypton in der 2. Lage vertreten. Dieser Anteil steigt bei 0.87 ML mit 0.017 ML bereits auf den 19-fachen Wert. Das Spektrum mit dieser Bedeckung ist in Abb.70 das erste, dessen Anstiegsflanke im unteren Bereich von der gemeinsamen Gerade abweicht. Bei 0.95 ML Gesamtbedeckung hat sich bereits auf einem Teil der Probe der Zwischenzustand ausgebildet, 0.052 ML desorbieren in diesem Temperaturbereich. Bei 1.03 ML Gesamtbedeckung ist der Zwischenzustand bereits weitgehend gefüllt; zusammen mit der bereits beginnenden 2. Lage desorbieren jetzt 0.11 ML zwischen 35 und 50 K.

Der Vergleich mit Argon (Abb.47) zeigt weitgehende Übereinstimmung auf der gleichen Probe C1: In beiden Serien ist die Probe frei von Sauerstoff, aber vermutlich mit

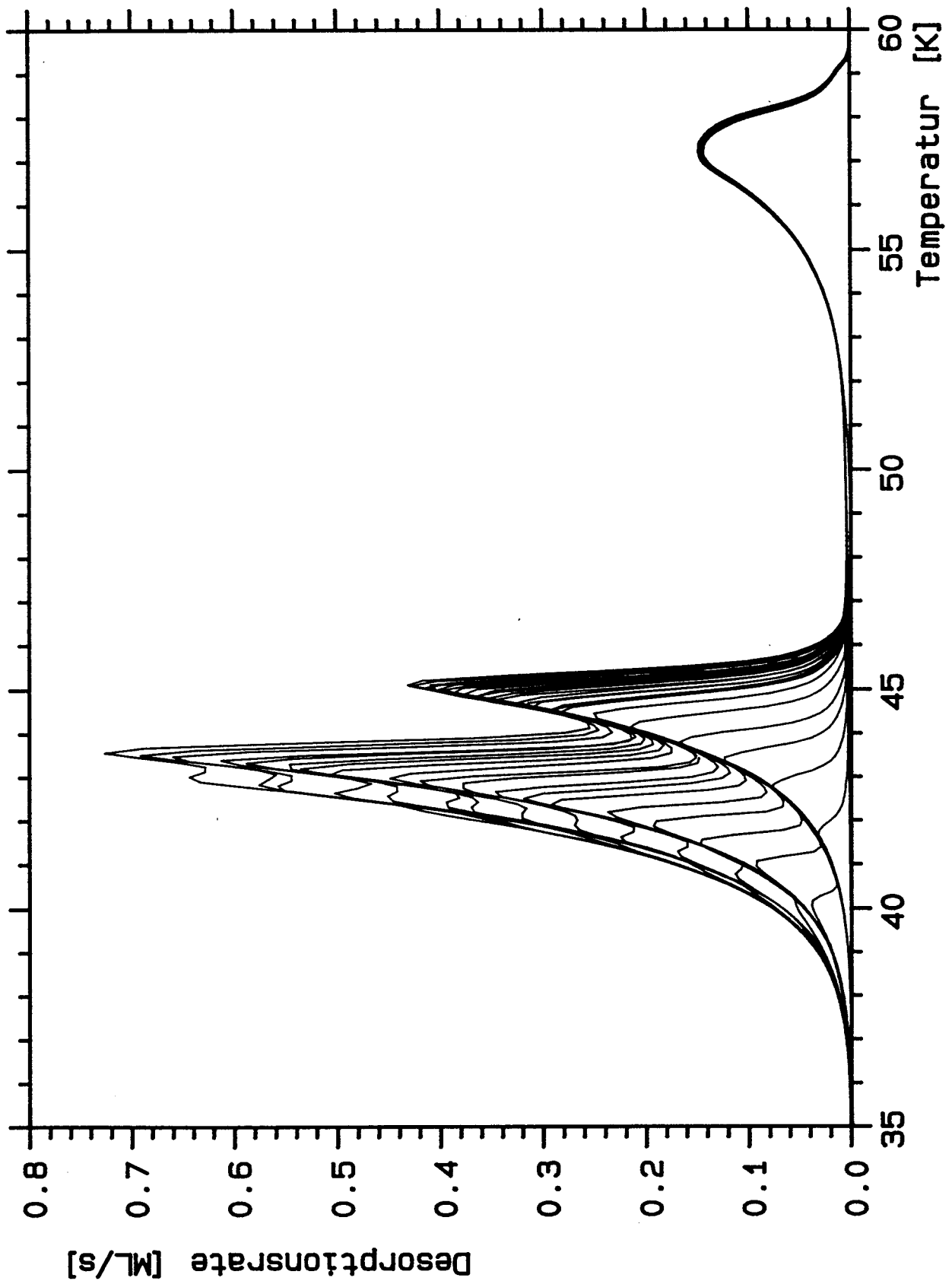


Abbildung V.B.66: Krypton-TPD-Spektren auf der Probe C1, die durch Dosieren auf eine getemperte erste Monolage entstanden. Die Maximalbedeckung beträgt 5.25 ML, die Heizrate 0.5 K/s.

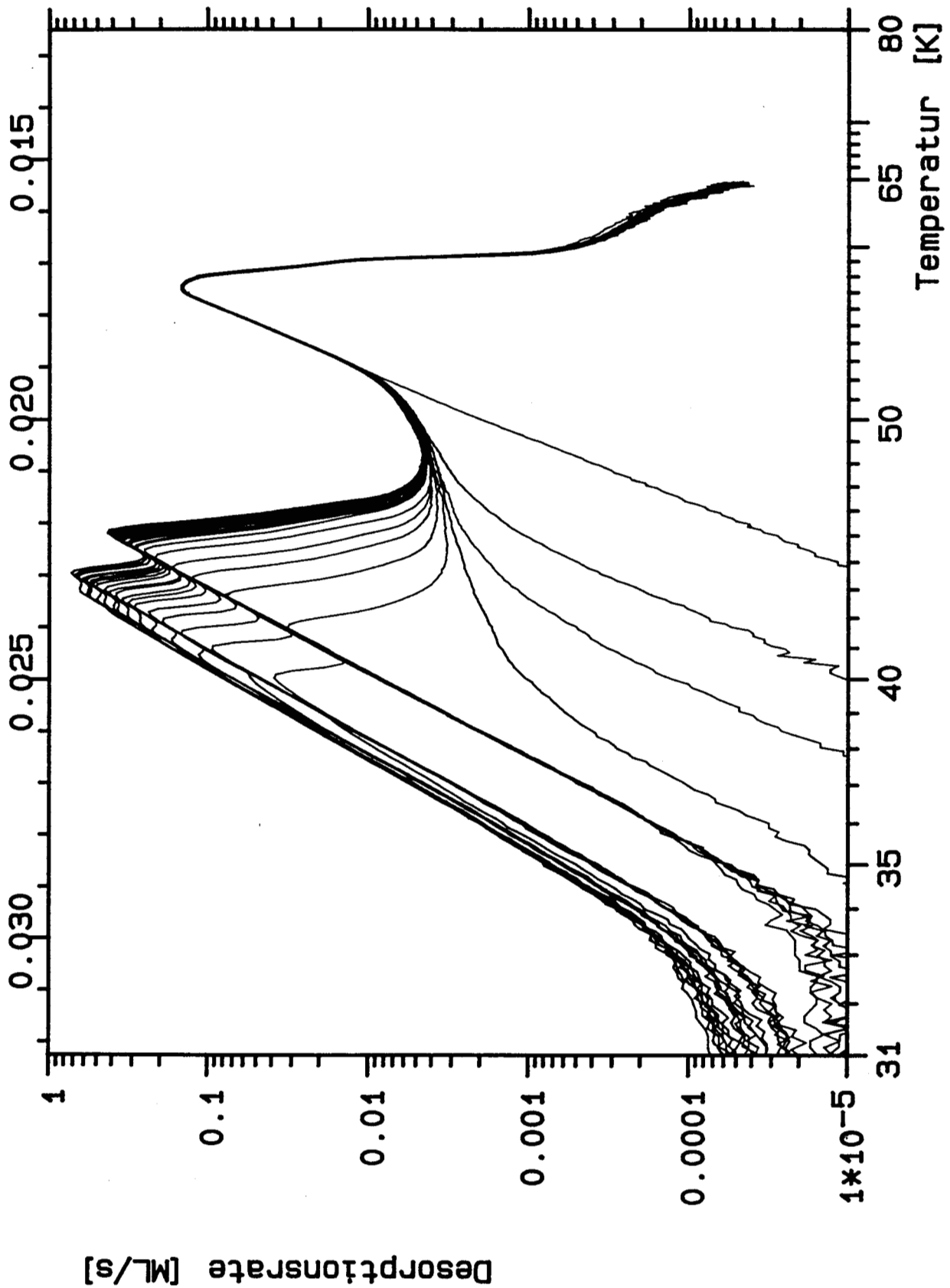


Abbildung V.B.67: Die getemperten Spektren der Abb. V.B.66 in der HRTPD- Darstellung.

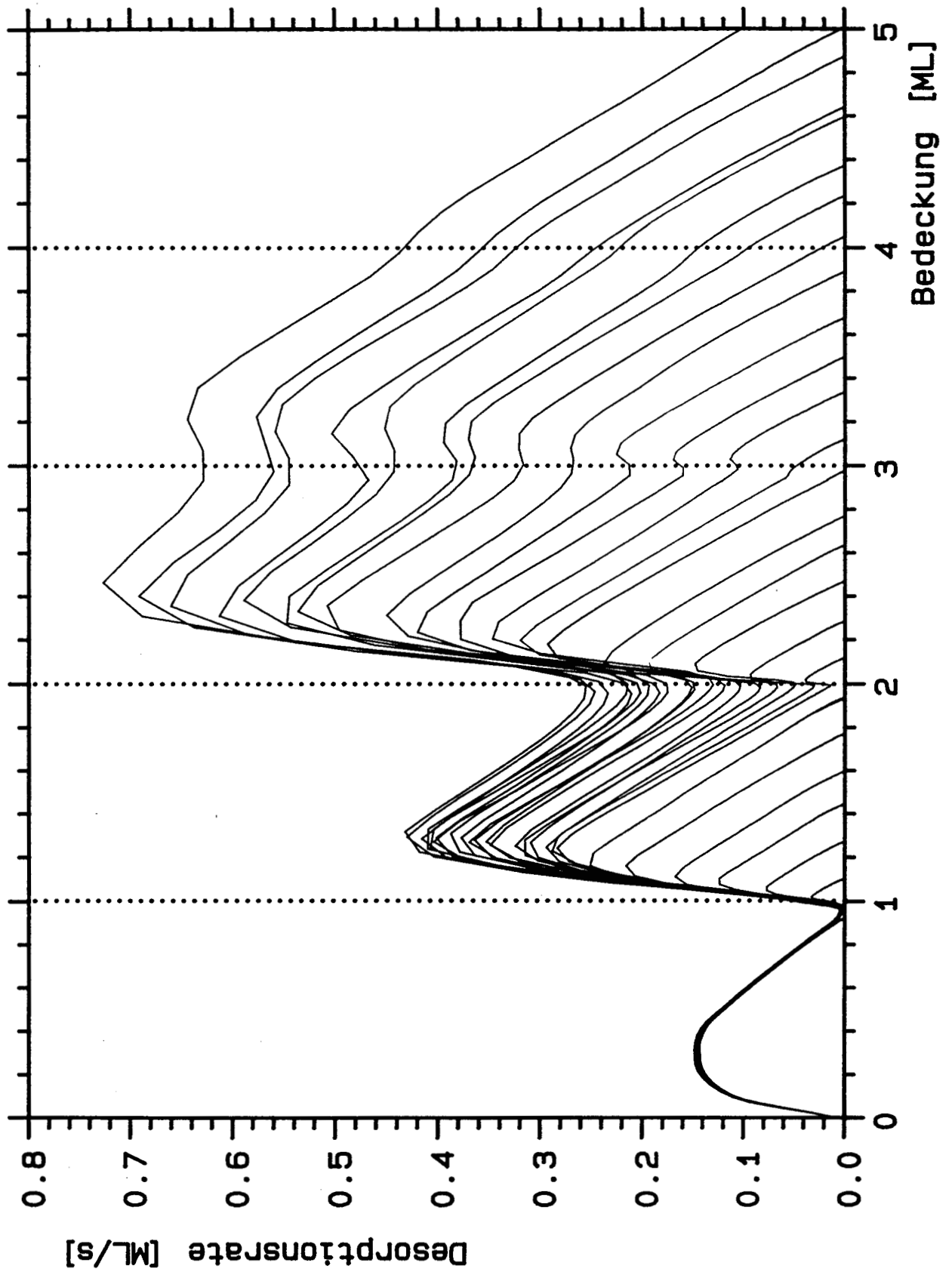


Abbildung V.B.68: Die getemperten Spektren der Abb. V.B.66 in der Legendarstellung.



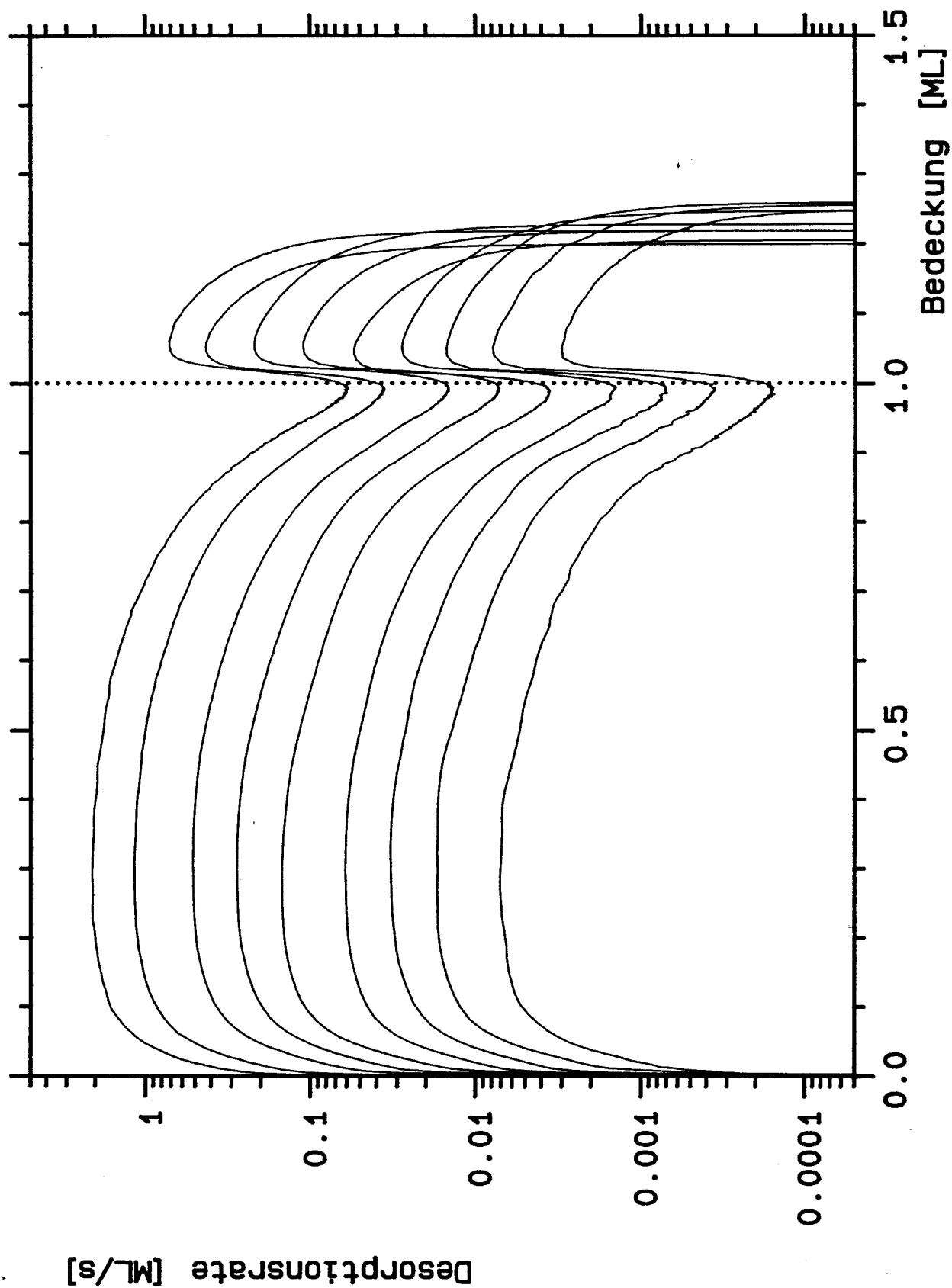


Abbildung V.B.69: Heizratenvarierte Krypton- TPD- Spektren in der Legendarstellung. Die Heizrate war (von unten) 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 und 10 K/s.

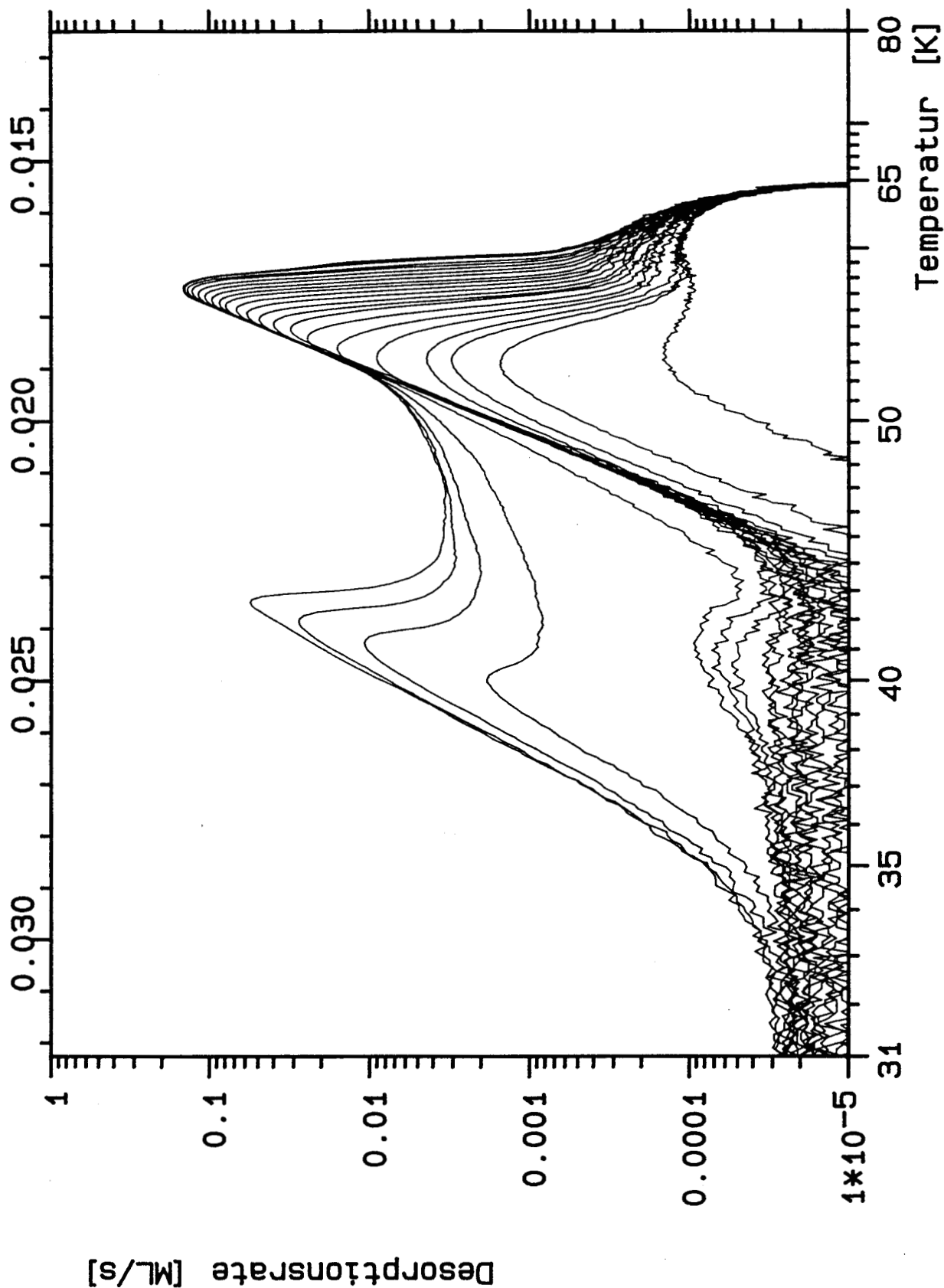


Abbildung V.B.70: Ungetemperte Krypton- TPD- Spektren auf der Probe C1 mit Startbedeckungen zwischen 0.003 und 1.22 ML.

Kohlenstoff im Bereich von 1 % verunreinigt. Die Ähnlichkeit des Wachstumsverhaltens der Spektren ist in Anbetracht des deutlich unterschiedlichen Haftfaktors auf dem unbedeckten Ruthenium von  $s_{AR} = 0.13$  bzw.  $s_{KR} = 0.25$  verwunderlich. Erklären läßt sich dieses Verhalten dadurch, daß man eine geringe aber ausreichende Hoppingmöglichkeit durch Kohlenstoffsättigung der Stufen annimmt, was zu verhältnismäßig gleichmäßiger Verteilung der Atome unabhängig von der Auftreffstelle führt. Der überwiegende Teil der Dreidimensionalität wird dann nicht durch lokale Inhomogenitäten im Bereich einer Terasse von ca. 500 Å, sondern durch makroskopische Schichtdickenvariation im Bereich von 5 mm hervorgerufen. Die Ursache für diesen makroskopischen Anteil ist die bereits diskutierte Strahlinhomogenität der Gasdusche.

### V.B.3.b Einfluß von Stufen, Koadsorption

Auch bei Krypton werden durch eine rauhere Probe, koadsorbierten Kohlenstoff und koadsorbierten Sauerstoff die Spektren beeinflusst. Abb.71 zeigt Kryptonadsorption auf der Probe C2, deren Rauhmigkeit zwischen der von C1 und C3 liegt. Als weiteren Unterschied zu Abb.70 sind die Spektren direkt im Anschluß an eine Reinigungsprozedur entstanden, also auf einer sicher kohlenstofffreien Probe, die jedoch eventuell mit geringen Mengen Sauerstoff vorbedeckt ist.

Bei 40 K, im Bereich der Turmpeaks auf der kohlenstoffkontaminierten Probe, ist hier absolut keine Desorption zu beobachten – die Rate ist bei ca.  $5 \cdot 10^{-6}$  ML/s (in der Abbildung nicht sichtbar) völlig flach. Man muß allerdings beachten, daß die aufgenommene Serie im interessanten Bereich nur bei 0.33 und 0.99 ML ein Spektrum aufweist, die Aussage also durch fehlende Spektren nahe 1 ML unpräzise ist. In gewisser Hinsicht gibt es jedoch auch in diesem Punkt Ähnlichkeiten zu Argon: in Abb.48 desorbieren zwar bei 0.71 ML Gesamtbedeckung 0.04 ML zwischen 25 und 34 K, ein Maximum wie auf der Probe C1 in Abb.47 fehlt hingegen.

Die Anstiegsflanke im Bereich der 2. Lage wird von dem Spektrum mit 1.16 ML – dem 2. Spektrum in Abb.71 mit einem Anteil in der 2. ML – noch nicht vollständig erreicht. Der Mischbereich der Kryptonlagen reicht auf der Probe C2 also bis 1.2 ML. Auch über diese Grenze hinaus weist die 2. Lage bei kleineren Bedeckungen als 2 ML einen Doppelpeak auf.

Neben der Veränderung des Lagenwachstums sind auch weitere Peaks im Bereich der Monolage zu sehen. Bei 70 K liegt ein Maximum, das bereits bei einer Gesamtbedeckung von 0.015 ML vollständig gesättigt ist. 0.0078 ML sind auf der Probe C2 in diesem Zustand adsorbiert. Sowohl Sauerstoff als auch die Störstellen der Probe kommen als Erklärung in Betracht. Um zwischen den beiden Möglichkeiten unterscheiden zu können, wurde die Koadsorption mit Sauerstoff untersucht:

In Abb.72 sind 3 Spektren mit unterschiedlichen Mengen an Restsauerstoff abgebildet. Die Kurve mit der höchsten Rate im Bereich der 2. Lage wurde direkt im Anschluß an eine Reinigung der Probe mit Sauerstoff und anschließendem Heizen auf 1570 K für

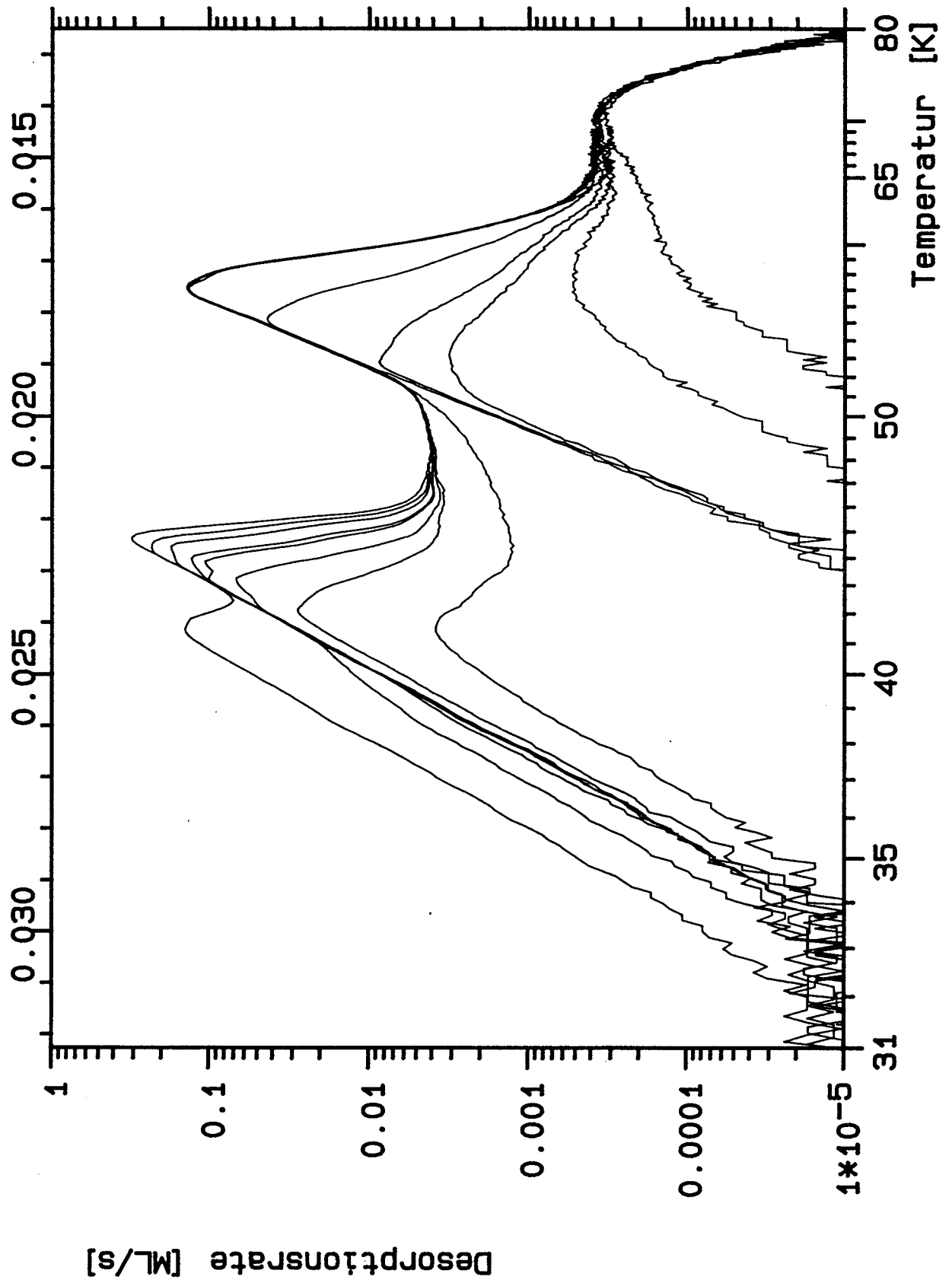


Abbildung V.B.71: Ungetemperte Krypton- TPD- Spektren auf der etwas rauheren, aber Kohlenstofffreien Probe C2 mit Startbedeckungen bis zu 2.65 ML.

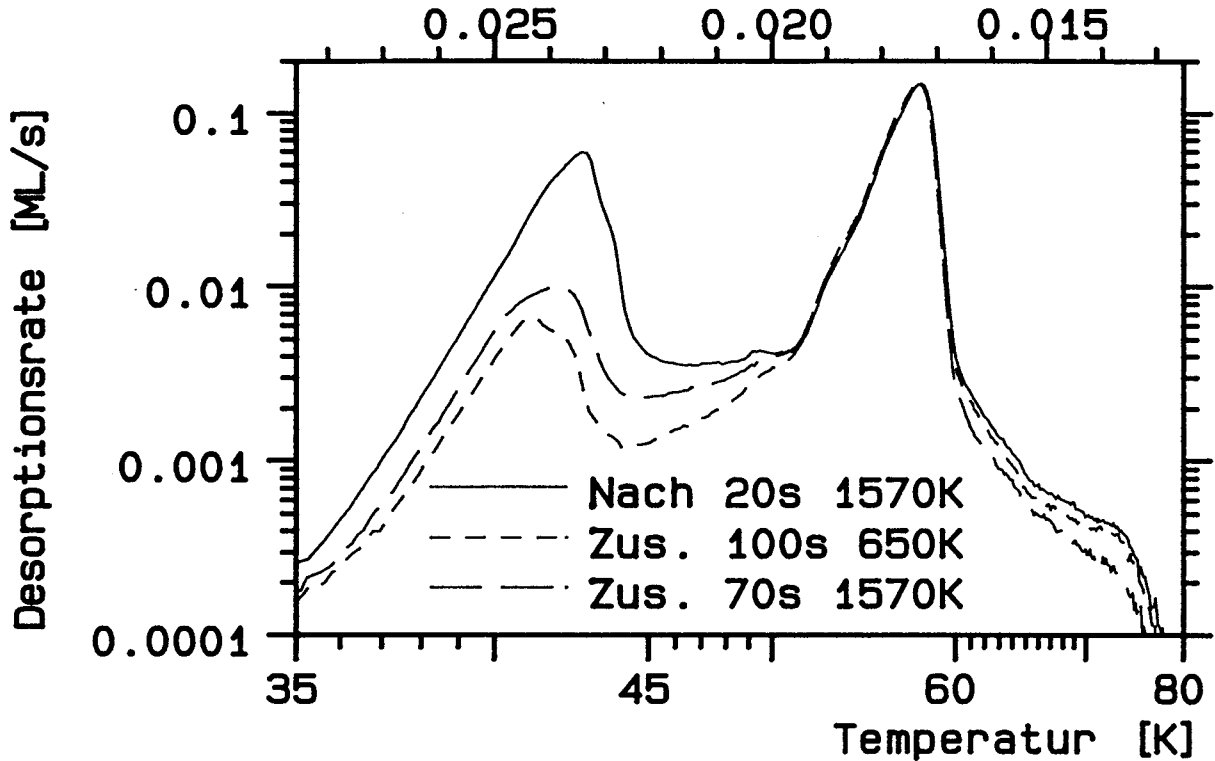


Abbildung V.B.72: Einfluß des Restsauerstoffs auf die Krypton-TPD. Es sind drei Spektren (mit unterschiedlicher Dosis) nach verschiedenen Zeiten der Sauerstoff-Desorption gezeigt.

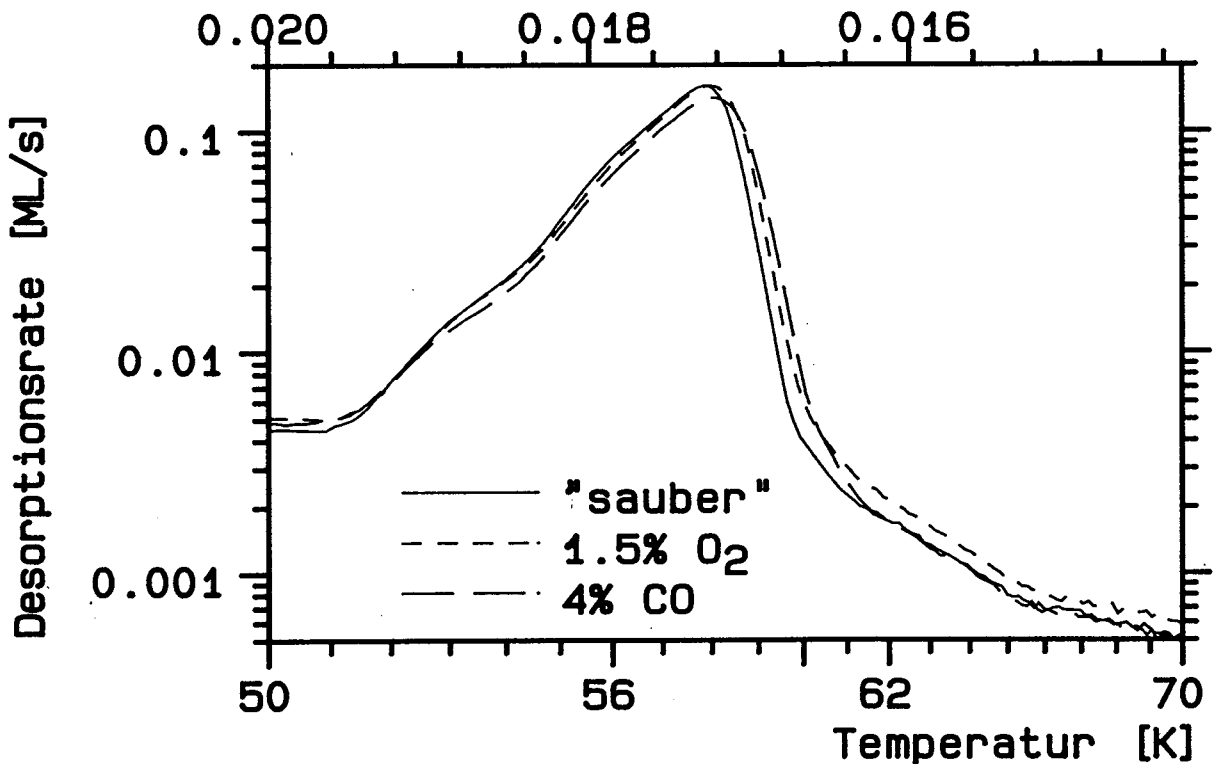


Abbildung V.B.73: Einfluß der Sauerstoff- und CO-Koadsorption auf die TPD-Spektren der Krypton-Monolage (Probe C3). Nähere Erläuterungen im Text.

20 s aufgenommen. Diese Kurve ist auch im Bereich 70 K die oberste. Die unterste Kurve im Bereich der 2. Lage entstand nach einigen Desorptionszyklen, bei denen jedoch nur auf 650 K geheizt wurde, die Dosis war geringer. Vor der Aufnahme der mittleren Kurve wurde die Probe erneut für 70 s auf 1570 K geheizt. Bei 70 K ist diese Kurve die unterste. Durch den Restsauerstoff werden also sowohl die Schulter bei 60 K als auch der Peak bei 70 K verstärkt. Die Schulter ging durch 70 s Heizen auf 1570 K von 1.9 % auf 1.2 % zurück, der Peak von 1.1 % auf 0.6 % der Bedeckung einer Monolage.

Der Einfluß von Sauerstoff auf den Monolagenpeak kann in Abb.73 noch genauer beobachtet werden. Das Spektrum, dessen abfallende Flanke die niedrigste Temperatur hat, wurde auf der Probe C3 aufgenommen, nach gründlicher Reinigung und 100 s Heizen auf 1570 K zur Desorption von Restsauerstoff. Lage und Flanken des Monolagenpeaks entsprechen den üblichen Werten aus Abb.70, die adsorbierte Kryptonmenge beträgt etwa 1.5 ML. Adsorbiert man 1.5 % ML Sauerstoff vor der Kryptonadsorption, so verschieben sich beide Flanken geringfügig zu höheren Temperaturen und sowohl die Schulter als auch der Peak wachsen. Das Integral von 62 bis 66 K steigt von 0.016 auf 0.020 ML, das Integral zwischen 66 und 72 K von 0.011 auf 0.012 ML. Tempern der Sauerstoffschicht bei 650 K und erneute Adsorption von Krypton führt zu dem gleichen Resultat.

Führt man mit einer vom Sauerstoff wieder gereinigten Probe das ansonsten gleiche Experiment mit 4 % ML Kohlenmonoxid durch, so verschiebt sich der Monolagenpeak deutlich stärker zu höheren Temperaturen als durch 1.5 % ML Sauerstoff, sowohl die 60 K – Schulter als auch der 70 K – Peak bleiben jedoch unbeeinflusst. Durch die stärkere Verschiebung der Hochtemperaturflanke sinkt gleichzeitig das Peakmaximum, da das Integral konstant bleibt.

Durch beide Koadsorbate wird der Kryptonhaftfaktor vergrößert. Sauerstoffpräadsorption führt außerdem zu Halbierung der Rate bei ca. 30 K (ohne Abbildung), wo sich auf der 'sauberen' Probe C3 ein kleiner Peak befindet, der u.U. dem Beginn der 3. Lage entsprechen könnte.

Zurück zu Abb.71. Der 70 K – Peak ist hier genau wie auf der sauerstoffvorbedeckten Probe zu sehen, die Schulter bei 60 K fehlt hingegen. Die Mengen sind jedoch unterschiedlich: Auf der 'sauberen' Probe ist der Peak bei 0.78 % ML gesättigt, bei Sauerstoffvorbelegung, unabhängig davon, ob sie getempert wurde oder nicht, steigt der Peak bis auf 2 % ML. Es läßt sich nicht sicher ausschließen, daß auch bei den Spektren, die auf einer 'sauberen' Probe aufgenommen wurden, noch Restsauerstoff vorhanden war. Wahrscheinlicher ist es, daß sowohl Sauerstoff, atomar oder molekular, als auch Störstellen zu diesem Peak beitragen. Die Schulter bei 60 K hingegen ist ausschließlich durch Sauerstoff hervorgerufen.

Hier sei noch auf einen Buckel bei etwa 50 K in der Abb.72 hingewiesen. Er steht nicht in Zusammenhang mit einem Phasenübergang, der durch manche Präparationen bei dieser Temperatur auf einer 'sauberen' Probe beobachtet werden kann. Ursache des

Maximums sind Schwankungen der Heizrate um 15 %, die durch eine schlechte Einstellung der Temperaturregelung hervorgerufen wurden. Sie machen sich an dieser Stelle sehr stark bemerkbar, da die Desorptionsrate im Zwischenzustand annähernd proportional zur Heizrate ist. Die gleichen Schwankungen in der Anstiegsflanke des Monolagenpeaks wirken sich weniger aus, sie sind in Abb.73 bei 53 K zu beobachten.

### V.B.3.c Zwischenzustand, getemperte Schichten

Die Spektren in Abb.67 sind auf eine getemperte 1. Monolage dosiert. Ein direkter Vergleich der höheren Bedeckungen ist nicht möglich, da ungetemperte Spektren mit diesen Bedeckungen nicht aufgenommen wurden. Zwischen den Anstiegsflanken der 3. und 4. Lage sind 2 Spektren zu sehen, die vermutlich wieder durch Bedeckungsinhomogenitäten verursacht werden. Zu Beginn der 2. Lage kann anhand der vorliegenden Spektren nicht entschieden werden, bei welcher Bedeckung sich die Anstiegsflanke mit dem Endwert der 2. Lage deckt. Bei 0.995 ML handelt es sich noch um den Zwischenzustand, bei 1.11 ML ist der Vorgang längst abgeschlossen. Vergleicht man diesen Bereich mit der ungetemperten Probe (Abb.70), so ist bei 1.11 ML, der Kurve mit der zweitgrößten Bedeckung, die Standardflanke der 2. Lage gerade noch nicht erreicht. Der Mischbereich der Lagen reicht also von 0.85 bis 1.11 ML, die gleiche Spanne, die bei Argon umschlossen wird, trotz des unterschiedlichen Haftfaktors. In Abb.71 hatten wir als Obergrenze sogar mehr als 1.16 ML festgestellt.

Abb.74 zeigt getemperte Kryptonschichten, die jeweils durch Heizen einer 1.2 ML – Schicht erzeugt wurden. Das Spektrum mit der höchsten Bedeckung ist als einziges ungetempert. Im Vergleich dieser ungetemperten 1.2 ML – Kurve mit Abb.67, in der auf eine getemperte Schicht eine geringe Menge adsorbiert wurde, wird deutlich, daß auch die Schärfe des Maximums und die Form der abfallenden Flanke von den Dosierbedingungen abhängen.

Der Zwischenzustand weist den gleichen Verlauf auf, der schon bei Argon zu beobachten war: Es gibt eine Trennung in die steile Anstiegsflanke und den flachen Teil. Dies wird als Indiz dafür gewertet, daß die Desorption von Atomen, die von der 1. in die 2. Lage gewechselt haben, hervorgerufen wird. Die Argumente sind die gleichen, die bei Argon bereits dargelegt wurden. Die Gesamtmenge, die im Temperaturbereich zwischen 35 und 50 K, vor dem Einsatz der 2. Lage, desorbiert, beträgt 0.09 ML.

Wieder gilt es die unterschiedlichen Modelle, die die Bevölkerung dieses Zustandes beschreiben, mit den Messungen zu vergleichen: Zunächst wird zu diesem Zweck die Heizratenvariation betrachtet (Abb.75). Die Schichten sind getempert, die Heizrate reicht von 0.01 bis 10 K/s. Der Zwischenzustand ist fest an die Monolage gekoppelt, die Kurven werden in der HRTPD-Darstellung lediglich parallelverschoben. Auch bei Krypton ist bereits in diesem Bild zu erkennen, daß die Skalierung bei sehr kleinen Heizraten nicht mehr streng erfüllt ist. Betrachtet man die Meßzeit, die für ein Spektrum mit 0.01 K/s über 60 K benötigt wird, so wird die Ursache klar. Bei Desorptionszeiten von 1 h und

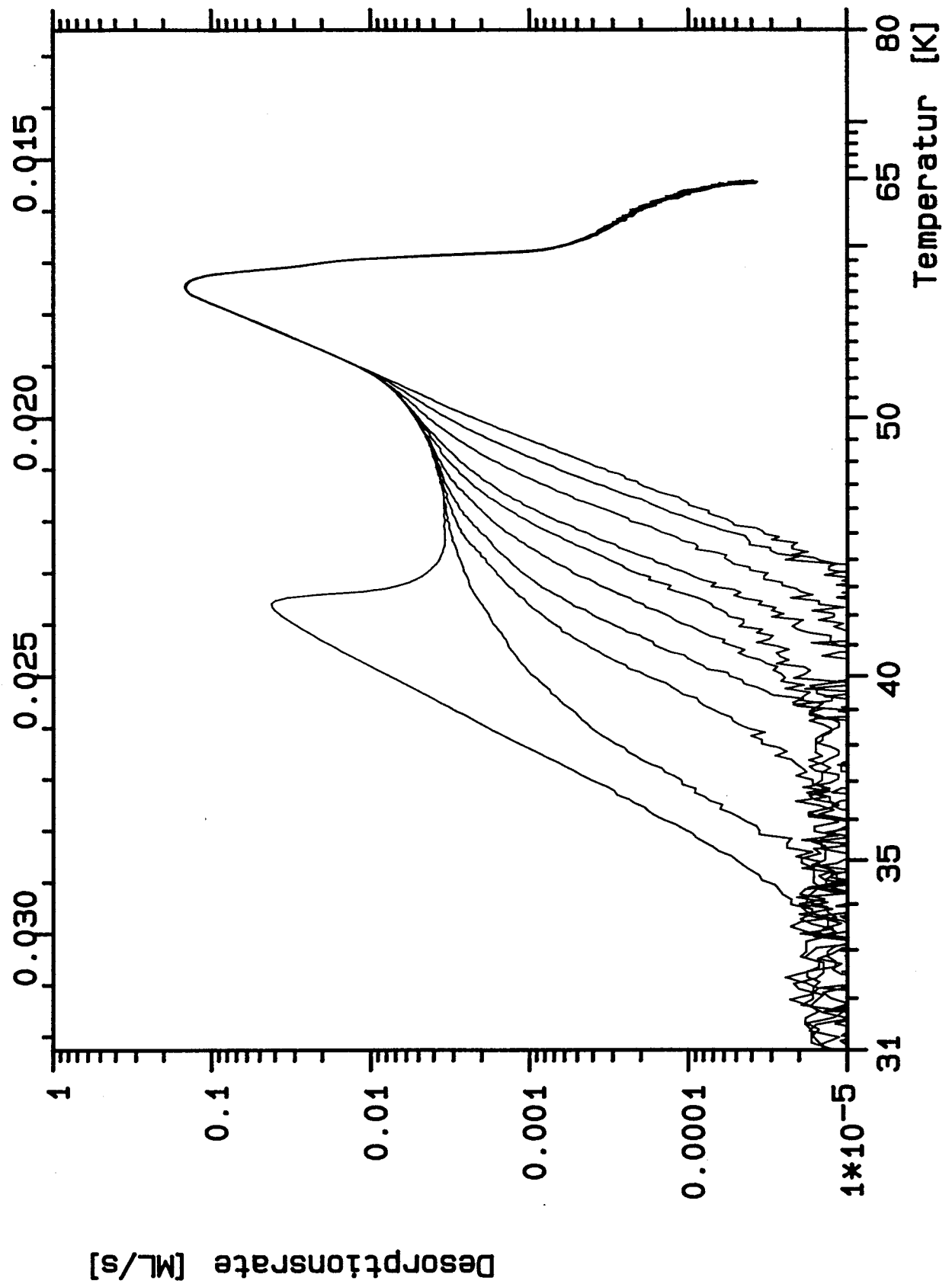


Abbildung V.B.74: Zwischenzustand der Krypton-TPD-Spektren: Die auf der Probe C1 gemessenen Spektren entstanden durch Tempern einer 1.2 ML-Schicht.



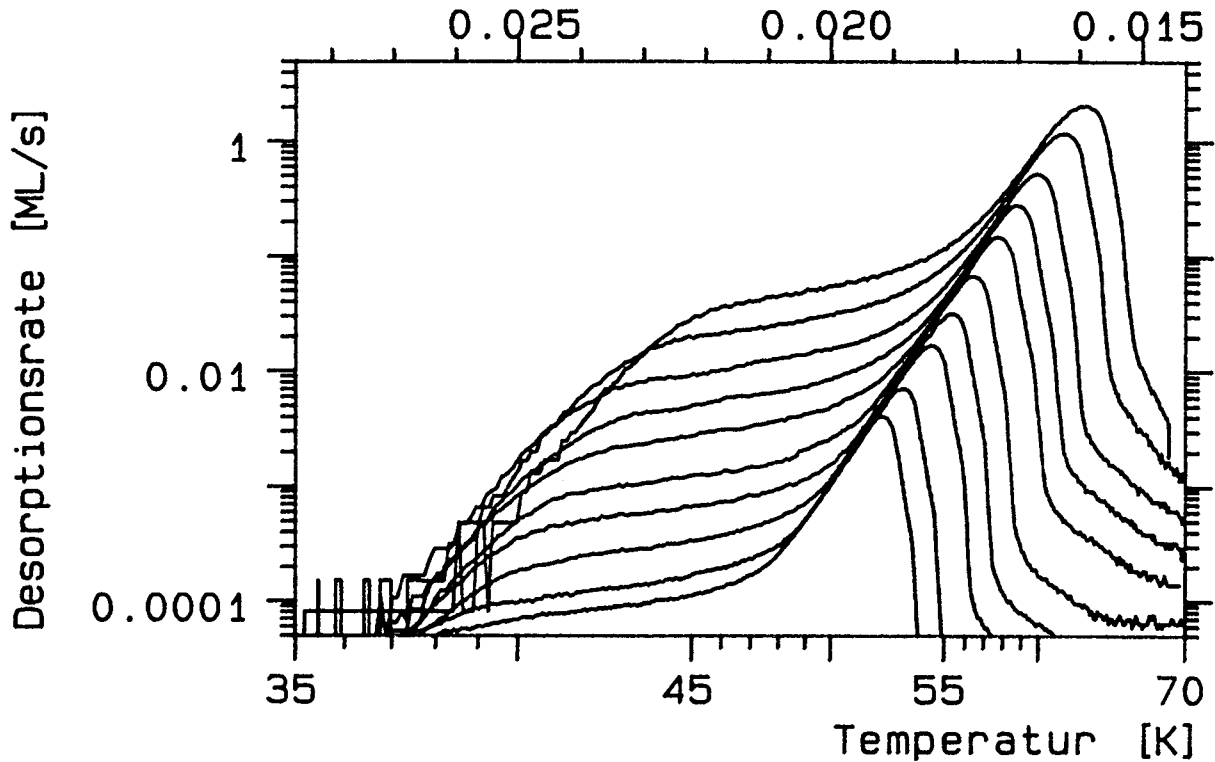


Abbildung V.B.75: Heizratenvariierte TPD- Spektren mit einer Startbedeckung von 1 ML und  $\beta$  zwischen 0.01 und 10 K/s (in 1-2-5- Schritten). Die Schichten waren getempert.

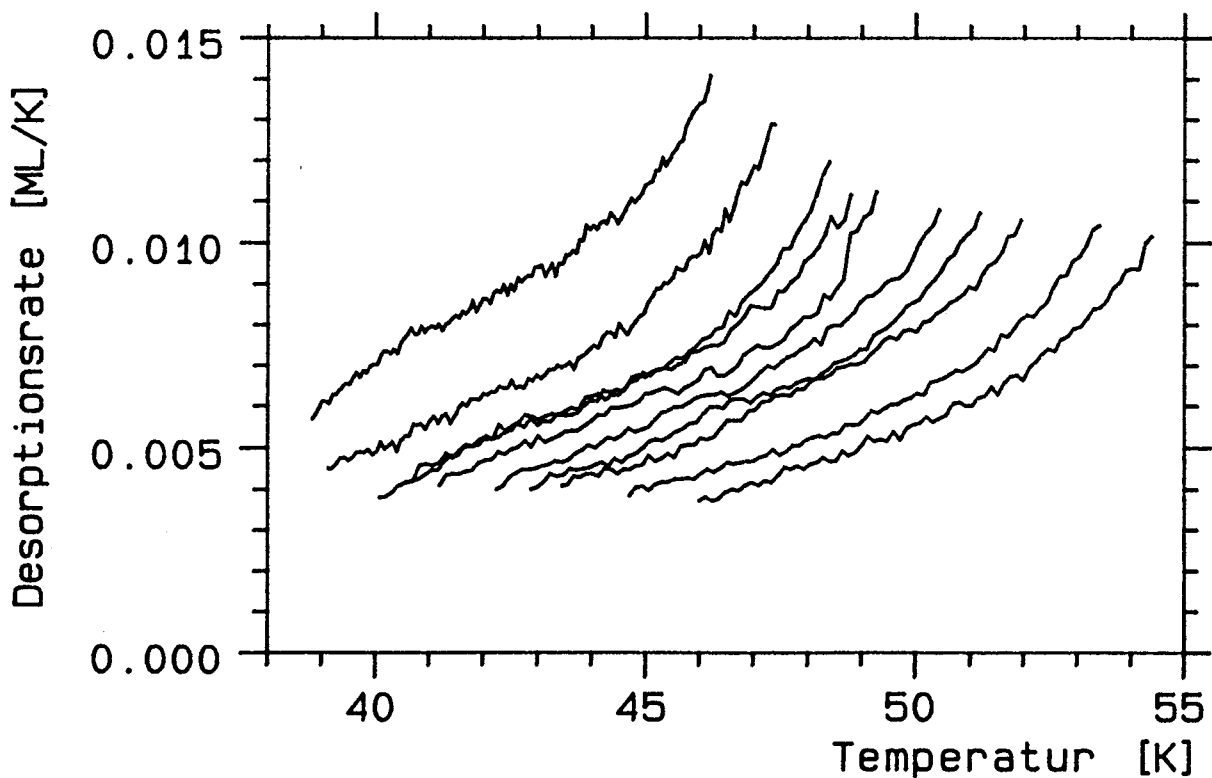


Abbildung V.B.76: Der Bereich des Zwischenzustandes der Spektren aus Abb. V.B.75, wobei die Desorptionsrate in ML/K gezeichnet ist.

Raten von  $10^{-4}$  ML/s treten Probleme mit dem Untergrund auf.

Extrahieren wir den interessanten Bereich und stellen die Bedeckungsänderung pro Temperaturintervall dar (Abb.76). Es tritt das gleiche Verhalten wie bei Argon auf: Die Kurvenstücke als Ganzes sind in dieser Darstellung annähernd heizratenunabhängig, jedes einzelne Kurvenstück hat jedoch eine Steigung, die nicht mit dem Schwerpunktsverlauf aller Kurven übereinstimmt. Dies ist das erste Argument gegen das einfache Wärmeausdehnungsmodell 1. Vergleichen wir die lineare Wärmeausdehnung eines großen Kryptonkristalls von  $0.30 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  mit der Adsorbatschicht: Die 0.09 ML desorbieren in einem Temperaturintervall von 10 K, das ergibt  $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Wie bei Argon ist also der lineare Ausdehnungskoeffizient der Adsorbatschicht 15 mal so groß wie der des Kristalls. Damit gibt es zwei Argumente gegen das Modell 1.

Der Vorgriff auf die LEED-Untersuchungen scheint ein Argument für das Modell 2 zu liefern: Das Substrat induziert unterschiedliche Strukturen, darunter eine kommensurable  $3/2 \cdot 3/2$ -Struktur, die nur bei Bedeckungen  $\leq 1$  ML auftritt. Dieser Phasenübergang ist jedoch nur auf einer sehr sauberen Probe zu beobachten, der Zwischenzustand hingegen ist unter allen Bedingungen präsent. Der vermutete Zusammenhang zwischen Phasenübergang und Zwischenzustand kann daher nicht zutreffen.

Als letztes das Entropiemodell 3. Das einfache Bild mit exponentieller Temperaturabhängigkeit ist falsch, wie man an Abb.75 bzw. 76 sehen kann. Man hätte im Modell 3 eine gemeinsame Gerade in logarithmischer Skalierung erwartet. Wie bei Argon kann keines der besprochenen Modelle die beobachteten Tatsachen erklären. Erneut wird auf Kapitel V.I verwiesen, in dem eine thermodynamisch konsistente Erklärung für alle Gase in Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Messungen gegeben wird.

#### V.B.3.d Readsorptionseinfluß

Der Readsorptionseinfluß auf das Lagenverhalten wurde bei Neon bereits untersucht. Auch bei Krypton wurde der Abstand zwischen Probe und Detektorkappe variiert (Abb.77). Der kleinste Abstand beträgt 0.2 mm, der größte 5 mm, was bereits dem Durchmesser der Glaskappenöffnung von 8 mm nahe kommt. Der Readsorptionskoeffizient  $R$  ändert sich infolge der Abstandsänderung von 1.1 auf 0.1, die Empfindlichkeit von 1.4 auf 0.35, die Standardwerte sind 1 mm Abstand ( $R = 0.5$ ) sowie eine Empfindlichkeit von 1.

Zunächst zur Bearbeitung der Spektren. Nach der Aufnahme und vor der Normierung weisen Kurven mit größerem Abstand natürlich geringere Intensität auf. Die Normierung des Signals auf ML/s erfolgt – wie in jedem Fall – indem durch das Integral der Monolage geteilt wird, wobei der Zwischenzustand zur Monolage gezählt wird.

Die hier abgebildeten Spektren weisen nach dieser Division sehr ähnliche Verläufe auf. Wie auch bei Neon bleibt das Lagenverhalten erhalten (ohne Abbildung). Die Spektren unterscheiden sich in erster Linie durch eine Verschiebung der Temperaturachse. Dies wird dadurch verursacht, daß bei großem  $R$  die Bedeckung auf der Probe sehr langsam

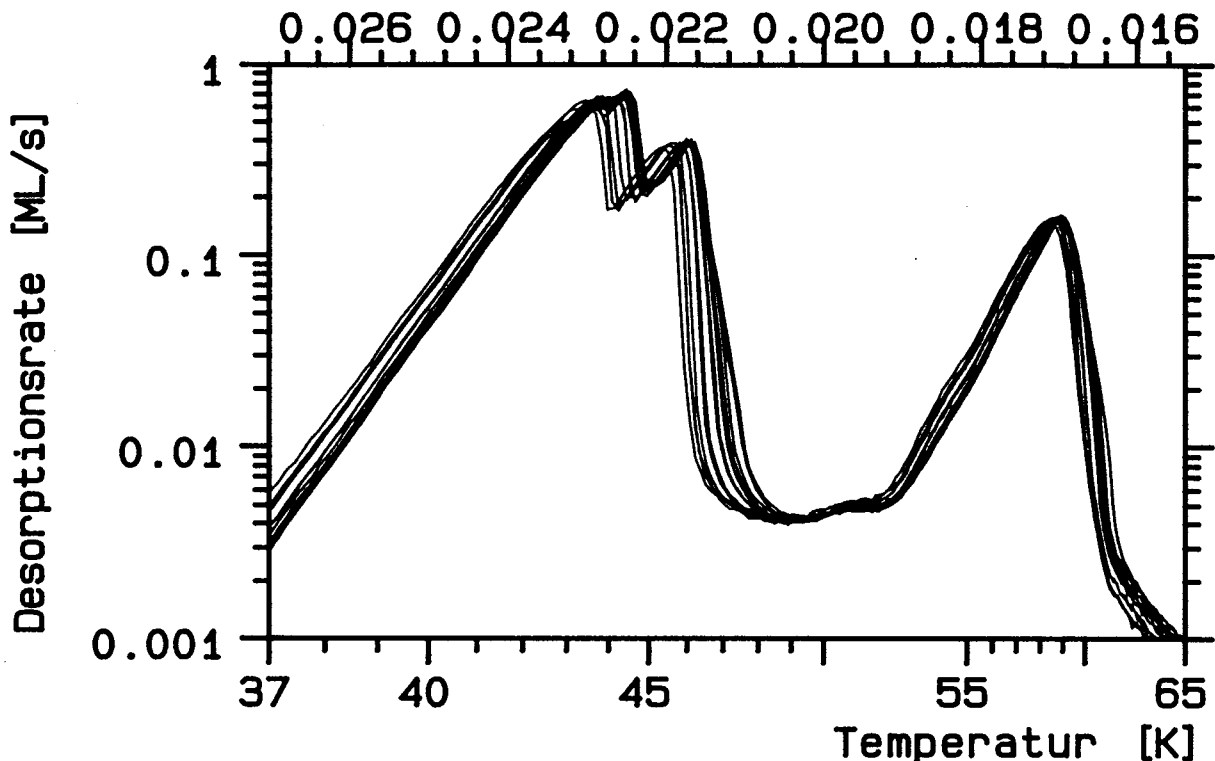


Abbildung V.B.77: Einfluß der Readsorption auf die Krypton-Desorption: Bei Startbedeckungen um 5 ML wurde der Abstand zur Glaskappe von 0.2 mm nach 5 mm variiert (mit abnehmender Temperatur der abfallenden Flanke).

abnimmt, da ein wesentlicher Teil der Atome nicht abgepumpt wird, sondern readsorbiert. Dadurch steigt zwar nicht die Nachweisempfindlichkeit – der Druck in der Kappe sinkt gleichzeitig – es dauert jedoch länger, bis das Substrat 'geleert' ist. In Kapitel III.C.1 wurde dies in Formeln gefaßt. Bei linearer Heizrate, für diese Spektren wurde 0.5 K/s verwendet, wirkt sich das 'länger' in Form einer Temperaturverschiebung – zu höheren Temperaturen bei größerem  $R$  – aus. In der Abbildung liegen demgemäß die Spektren, die bei geringeren Abständen aufgenommen wurden, weiter rechts.

Außer der Lage der Spektren sind jedoch noch weitere Abweichungen zu erkennen:

Bei geringen Abständen bzw. hohen Readsorptionsraten sind 2 Schultern in den Spektren erkennbar, die eine bei ca. 47 K in der abfallenden Flanke der 2. Lage, die zweite in der abfallenden Flanke der Monolage bei 60 K. Im experimentellen Teil wurde bereits der Einfluß des Haftfaktors diskutiert sowie die Möglichkeit, ihn rechnerisch aus der gemessenen Rate zu eliminieren. Diese Prozedur setzt die Kenntnis des Haftfaktors bei der richtigen Gastemperatur voraus. Außerdem wird dabei angenommen, daß es nur einen Zustand auf dem Substrat gibt, die readsorbierten Atome also vollständig äquivalent zu den zuvor desorbierenden sind, und somit die Bedeckung alleine als Parameter ausreicht.

Welcher Fall liegt hier vor? Der Haftfaktor von Krypton variiert innerhalb der Monolage von 0.25 bis 0.90. Er würde also als Erklärung einer Formänderung des Monolagenpeaks im Prinzip in Frage kommen, wenn es auch schwer vorstellbar ist, daß dadurch eine Schulter zustandekommen soll. Für die Schulter bei 47 K scheidet diese Erklärung

hingegen aus. Der Haftfaktor ist dort praktisch bedeckungsunabhängig. Als alternative Erklärung kommt eine Umverteilung der Atome durch die Readsorption in Betracht: Die Schultern könnten durch einen neuen, zuvor unbesetzten Zustand entstehen. Dies ist zwar im Prinzip denkbar, scheint jedoch unwahrscheinlich, da beide Schultern etwa bei gleichem  $R$  einsetzen. Eine meßtechnische Erklärung scheint da plausibler:

Die Probe wird nicht an all ihren Punkten der gleichen Readsorptionsrate ausgesetzt. Dies liegt an dem Metallring um die Öffnung, der den Abstand zur Probe mißt und der nicht völlig auf der Glaskappe aufsitzt, der nicht perfekt geformten Öffnung im Glas sowie an der inhomogenen Verteilung der in dem Öffnungskanal herrschenden Teilchenströme. Durch die Mittelung über verschiedene  $R$  erfolgt das Abtragen einer Schicht nicht an allen Stellen gleichmäßig. Dadurch desorbieren an den Stellen mit großem  $R$ , nach dem Hauptdesorptionspeak mit mittlerem  $R$ , noch geringe Mengen Krypton. Die Schulter ist daher an beiden Stellen relativ zum Maximum bei etwa 10 % und tritt bei sehr geringem Abstand, in beiden Fällen dem gleichen, auf, dann wenn solche Details der Eintrittsöffnung wesentlich werden. Der gleiche Effekt führt beim Übergang von der 3. zur 2. Lage zu einer Anhebung des Minimums bei steigender Readsorption.

Weiter sind Veränderungen des Peakmaximums der 2. Lage zu beobachten. Es wird bei großem  $R$  geringfügig schärfer. Es ist möglich, dies durch Homogenisieren der Schicht durch die readsorbierten Atome zu erklären. In dieses Bild gehen jedoch bereits sehr viele Annahmen über die desorptionsrelevante Struktur des Adsorbats ein.

#### V.B.3.e Diffusionseinsatz

Bei Krypton sind bei getemperten Spektren zwei Peaks mit geringer Bedeckung bei 15.5 und 22 K zu erkennen. In Anlehnung an die Nomenklatur von Argon sollen sie mit  $\epsilon$  (15.5 K) und  $\delta$  (22 K) bezeichnet werden (Abb.78). Ihre Herkunft vom Substrat ließe sich nicht mit ausreichender Sicherheit alleine aus den Partialdruckmessungen in der Glaskappe rechtfertigen, auch wenn der Kammerdruck bei der fraglichen Temperatur kein Signal aufweist. Die Existenz vergleichbarer Peaks bei Argon legt natürlich die Wahl der gleichen Erklärung nahe, so wie die Kryptonpeaks umgekehrt eine Bestätigung für die Interpretation der Argondaten waren.

Die beiden Peaks der Abb.78 wurden aufgenommen, indem die Monolage getempert wurde, es handelt sich um den erweiterten Temperaturbereich der gleichen Spektren wie in Abb.67. Betrachten wir zunächst das Wachstum der Peaks  $\delta$  und  $\epsilon$  auf einer getemperten Monolage (Abb.80). Aufgetragen sind die Integrale von  $\delta$  und  $\epsilon$  sowie deren Summe gegen die Bedeckung. Die Summe ist in guter Näherung bedeckungsproportional. Berücksichtigt man die Dosis, die notwendig ist, um eine Monolage zu füllen (8 Ex), so ergibt sich eine Steigung von  $9.8 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex für die Summe aus  $\delta$  und  $\epsilon$ . Nach Sättigung der 2. Lage, bei 8 Ex, setzt das Wachstum von  $\epsilon$  ein, der zunächst mit  $4.8 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex und ab der 4. Lage vollständig zu der Summe beiträgt. Das Äquivalent als ungetemperte Schicht ist in Abb.79 zu sehen. Es handelt sich um den gleichen Spektrensatz wie in

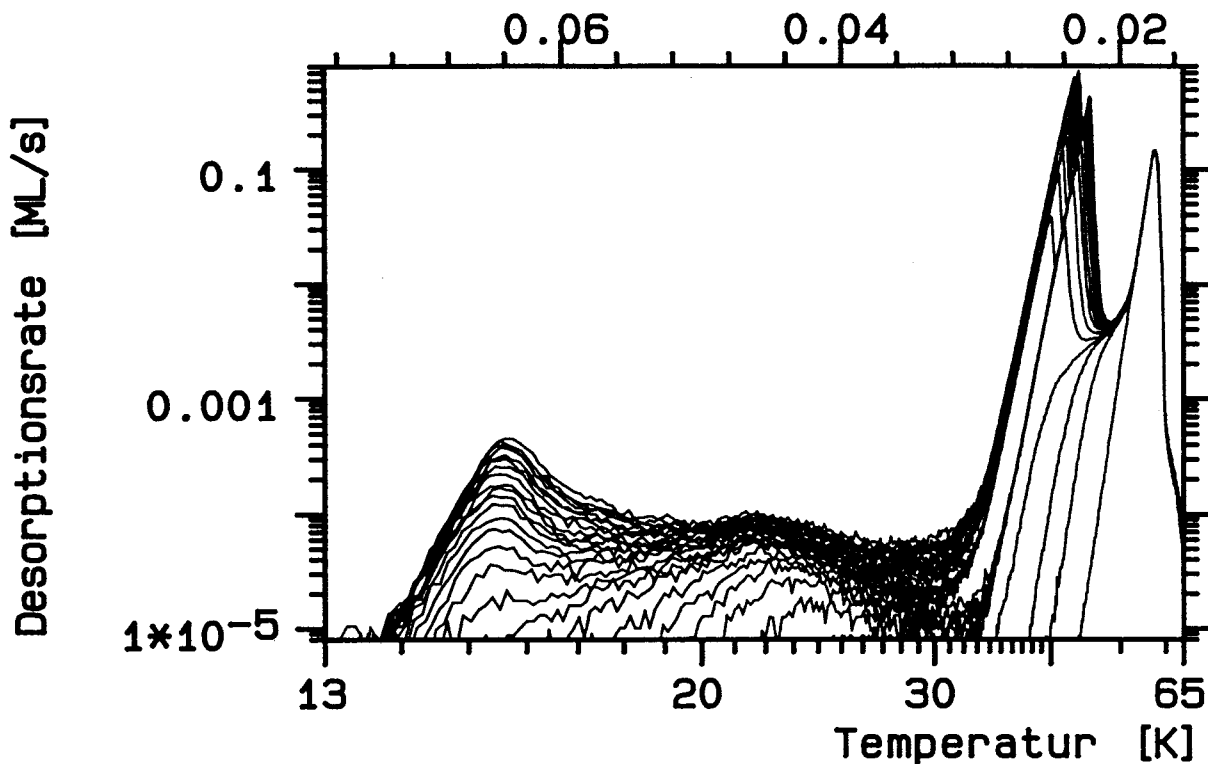


Abbildung V.B.78: Der gesamte Temperaturbereich für die getemperten Spektren der Abb. V.B.67. Es sind auch die beiden Tieftemperaturpeaks  $\delta$  (22 K) und  $\epsilon$  (15.5 K) zu sehen.

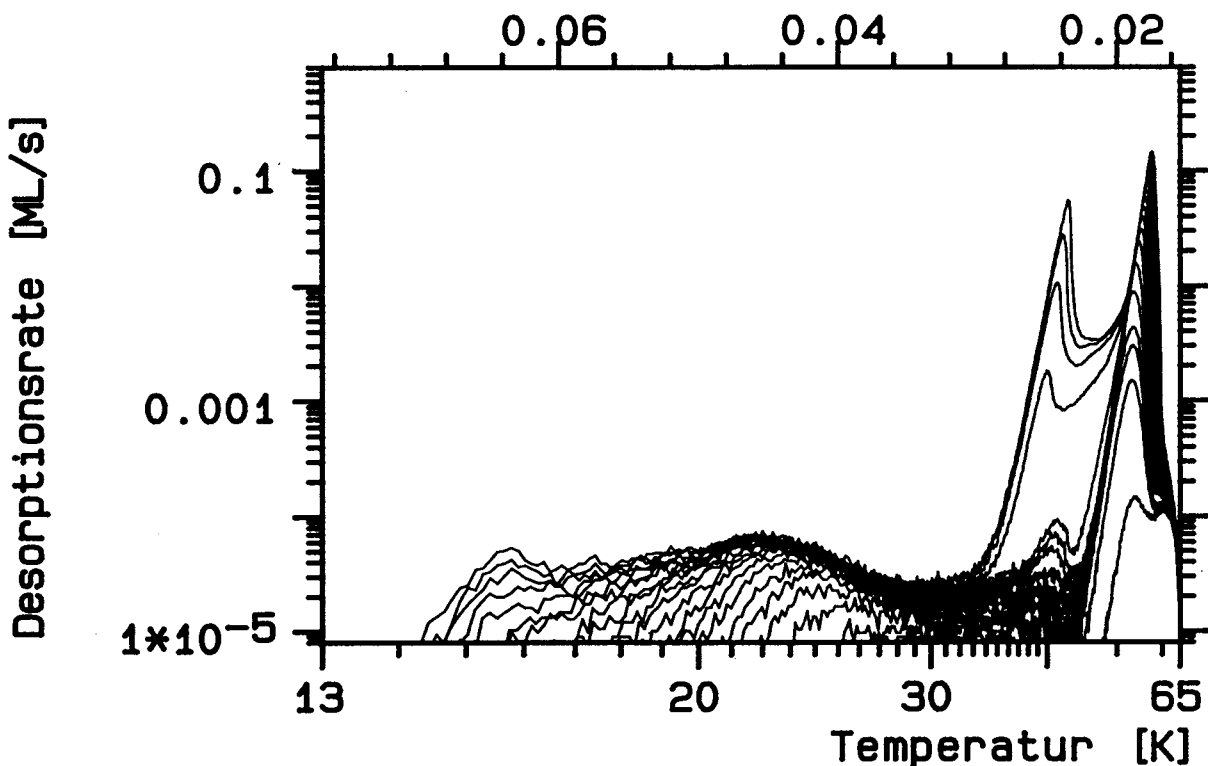


Abbildung V.B.79: Die Desorptionsspektren der ungetemperten Schichten aus Abb. V.B.70, wobei der gesamte Temperaturbereich dargestellt ist. Auch hier sind  $\delta$  und  $\epsilon$  zu sehen.

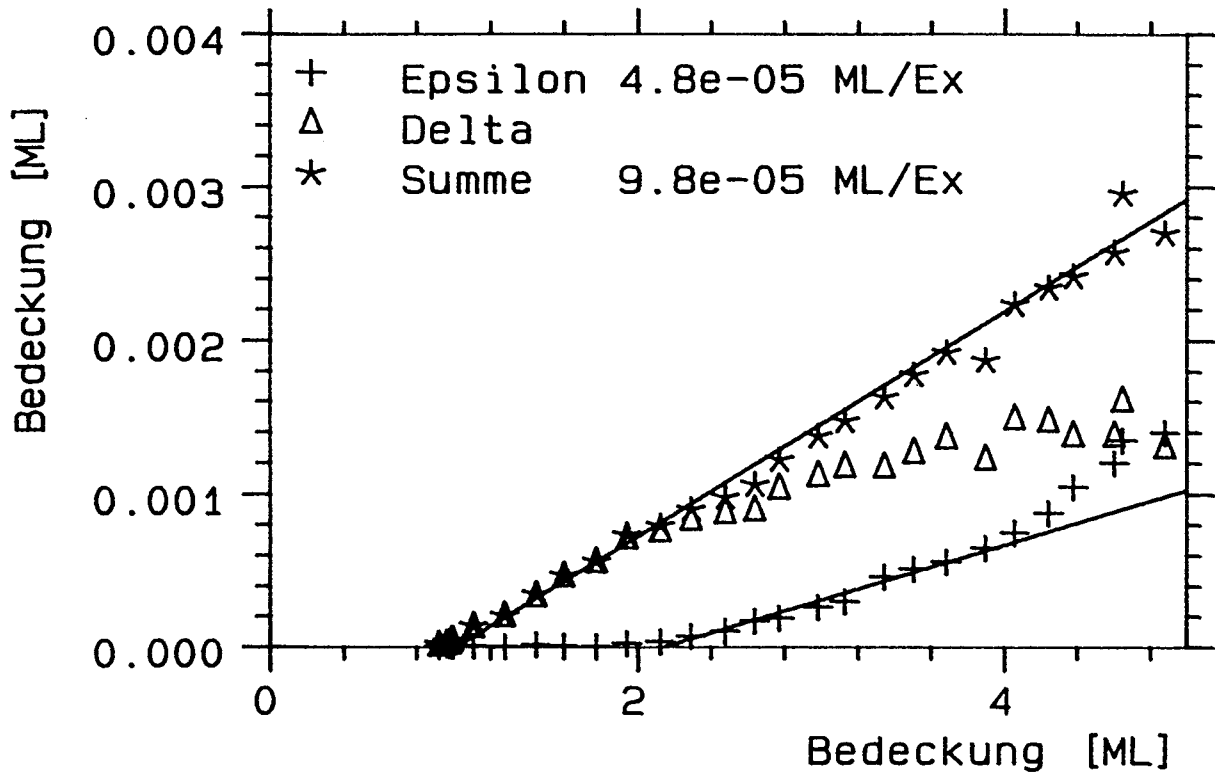


Abbildung V.B.80: Intensitäten der Tieftemperatur-Peaks der getemperten Spektren der Abb. V.B.78, aufgetragen gegen die Bedeckung.

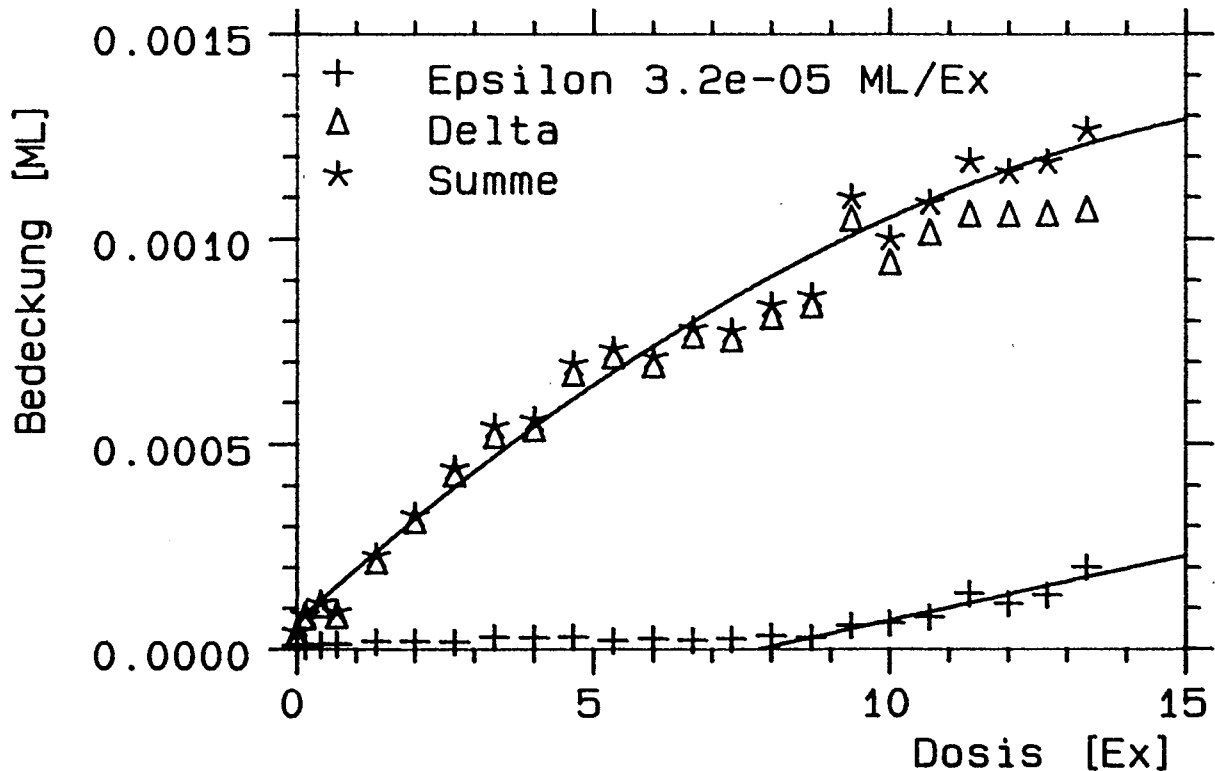


Abbildung V.B.81: Intensitäten der Tieftemperatur-Peaks der ungetemperten Spektren der Abb. V.B.79 gegen die Dosis.

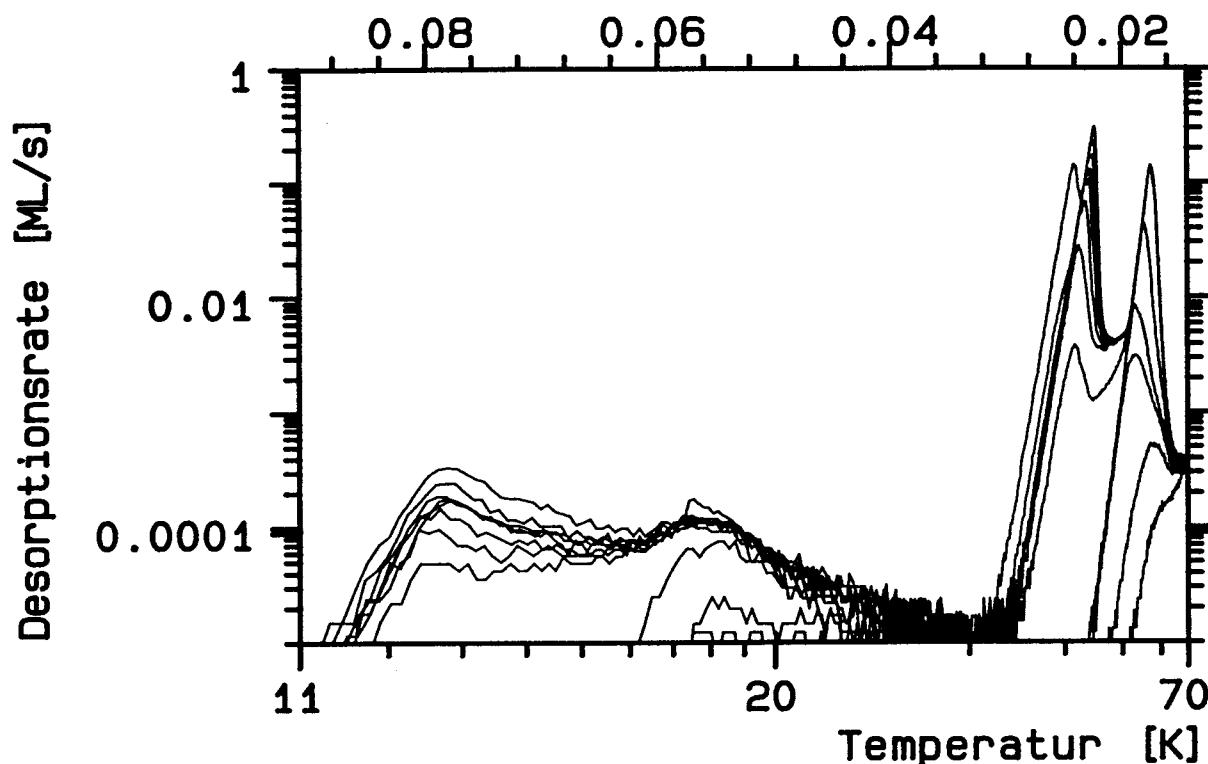


Abbildung V.B.82: Die Desorptionsspektren der ungetemperten Schichten aus Abb. V.B.71, wobei der gesamte Temperaturbereich dargestellt ist. Auf der rauheren Probe C2 sind die Peaks  $\delta$  und  $\epsilon$  zu tiefen Temperaturen verschoben.

Abb.70.

Vergleichen wir wieder die Bindungsenergien bei denen wir für einzelne Atome die Desorptionspeaks erwarten: Nach dem gleichen Schema wie bei Argon ergibt sich aus dem Multilagenpeak bei 42 K eine Desorptionstemperatur von 21 K für einzeln auf Multilagen adsorbierte Atome. Aus der Peaktemperatur der Monolage von 57 K ergibt sich 36 K für ein einzeln auf dem Substrat sitzendes Atom. Das Verhältnis beträgt wie bei Argon 1.7, die realen Desorptionstemperaturen von  $\delta$  und  $\epsilon$  stehen im Verhältnis von 1.4: 1. Zwischen der Abschätzung und dem Experiment herrscht also Übereinstimmung, was die Größe der Desorptionsenergie betrifft; das Verhältnis der Energien ist hingegen deutlich unterschiedlich.

Ernste Schwierigkeiten in der Interpretation treten wieder auf durch den Vergleich mit den Desorptionstemperaturen von  $\delta$  und  $\epsilon$  direkt auf dem Substrat (Abb.79). Peaklage und Verlauf der Anstiegsflanke sind in weitgehender Übereinstimmung mit dem Peakverlauf auf der getemperten Schicht. Einzelne Atome auf der Oberfläche sollten jedoch ein deutlich unterschiedliches Potential spüren, je nachdem ob sie auf dem Substrat oder der 1. Monolage adsorbiert sind. Der Bedeckungsverlauf, der in Abb.81 wiedergegeben ist, zeigt einen Beginn des Peaks  $\epsilon$  bei 8.5 Ex bzw. 0.6 ML. Die Steigung der Summe beträgt im Mittel über die 1. Monolage  $9.5 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex, der Anteil von  $\epsilon$  daran ist  $3.2 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex.

Das mit Abstand wichtigste Beweismittel im Zusammenhang mit diesen Diffusi-

onspeaks ist wieder der Vorgriff auf das LEED-Bild: Bei einer 5 ML dicken Krypton-schicht ist zunächst ein Ring als Adsorbatstruktur zu sehen, die Ru-Reflexe sind sichtbar. Nach Tempern auf 25 K sind diese Substratbeiträge verschwunden. Die Adsorbatstruktur ändert sich ebenfalls. Wie bei Argon kann man daraus schließen, daß unterhalb dieser Temperatur Hopping, und damit das Ordnen der Schicht, nicht stattfindet und oberhalb Hopping zumindest für einzelne Atome gestattet ist. Es findet also ein irreversibler Phasenübergang statt, der die zunächst vorhandenen Lücken zwischen den Türmen auffüllt. Details der Herkunft der desorbierenden Atome von diesen 3-dimensionalen Gebilden festzustellen ist im Rahmen von HRTPD-Messungen nicht möglich.

Abschließend wird noch das Wachstum der Diffusionspeaks bei der gleichen Serie wie in Abb.71 betrachtet. Diese Spektren, auf der kohlenstofffreien aber eventuell geringfügig sauerstoffkontaminierten, rauhen Probe C2, weichen doch ziemlich weitgehend von den Messungen auf der 'glatten' Probe ab. Dies gilt auch für die beiden Diffusionspeaks. Ihre Lage hat sich auf 17.5 K für  $\delta$  und 13 K für  $\epsilon$  verschoben (Abb.82). Das Vorzeichen der Temperaturverschiebung ist im Einklang mit den fehlenden Peaks im Zwischenlagenbereich als einfaches Hopping zu deuten. Die exakten Präparationsbedingungen dieser Serie sind jedoch zu unsicher, um genaue Aussagen zu treffen. Welche der verschiedenen Änderungen in der Schichtpräparation ausschlaggebend für die Peakverschiebung sind, läßt sich nicht klären. Das Bedeckungsverhalten ist im wesentlichen gleich mit der Abb.81. Zusätzliche Messungen mit koadsorbiertem Sauerstoff sprechen für einen starken diffusionspeakunterdrückenden Einfluß von Sauerstoff.

### V.B.3.f Zweidimensionale Struktur - LEED

Der ESD-Querschnitt von adsorbiertem Krypton ist bei den verwendeten Spannungen unter 100 V so klein, daß eine Schicht zerstörungsfrei über Minuten betrachtet werden kann. Die Aufnahmen sind dementsprechend wesentlich reproduzierbarer als bei Neon und Argon.

Betrachten wir zunächst wieder den Adsorbatgitterabstand. Das Verhältnis zu Ruthenium ergibt sich aus der Literatur zu 1.449, experimentell wurde 1.47 ermittelt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen diese Werte überein, ein frei gewachsener Kryptonkristall weist also den gleichen Gitterabstand wie eine Adsorbatschicht auf. Das Gitterverhältnis wurde an einer ungetemperten Kryptonschicht gemessen. Nun zu den verschiedenen LEED-Bildern.

Nach dem Adsorbieren bildet sich auf der Probe zunächst eine Struktur aus, die einen Ring als LEED-Bild zur Folge hat. Abb.83 zeigt bei 54 V eine ungetemperte Kryptonschicht von 1.3 ML. Die Struktur I geht erst durch Tempern in andere Adsorbatanordnungen über. Dieser Ring unterscheidet sich von der Argon-Struktur I dadurch, daß bei nicht zu dicken Schichten ( $< 5 \text{ ML}$ ) sofort nach der Adsorption auch Reflexe, die einen zusätzlichen Substratgittervektor benötigen, auftreten. Die Kreissegmente, die in den um den Ursprung konzentrischen Kreis eindringen, sind von diesem Typ. Damit ist die



Ordnung nicht nur auf die nächsten Nachbarn beschränkt, wie in einer Flüssigkeit oder einer inkommensurablen, von Korngrenzen durchsetzten, kondensierten Phase, sondern mindestens die übernächsten Nachbarn sind noch korreliert.

Eine 1.3 ML dicke Kryptonschicht ist unter allen Bedingungen für Elektronen mit 54 V transparent. Bei dickeren Schichten von ca. 5.5 ML ist das Substrat zunächst gut zu sehen (Abb.84). Durch Heizen auf 20 K werden die Ru-Reflexe deutlich schwächer und bei 30 K erreicht deren Intensität ein Minimum (Abb.85). Andere Spannungsschichtdickenkombinationen führen zu völligem Verschwinden der Substratreflexe durch Tempern.

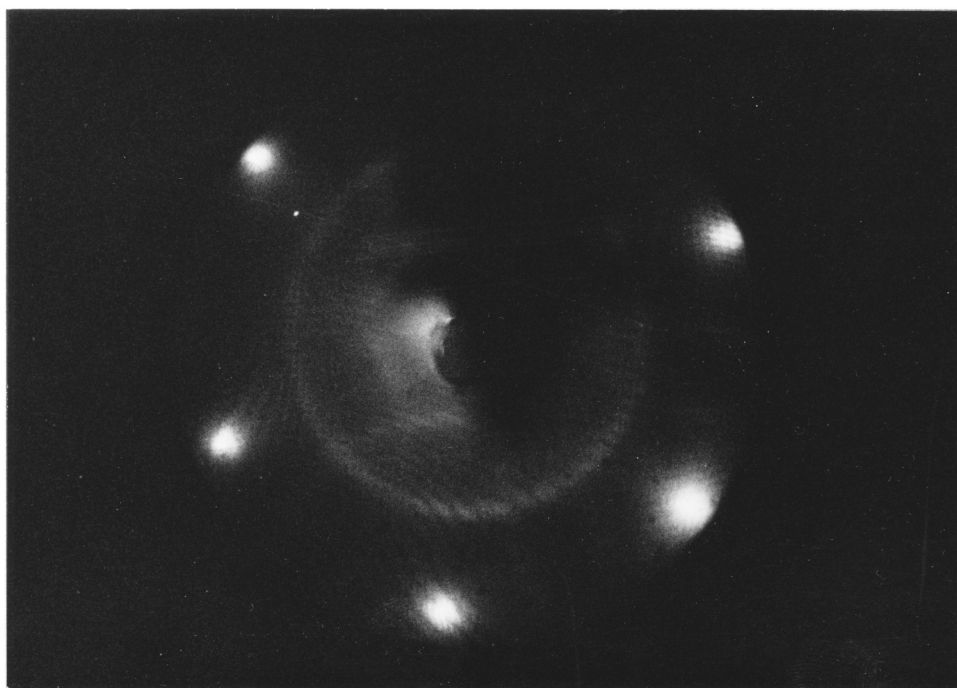
Als nächste Struktur II soll Abb.86 besprochen werden. Es handelt sich um die in Abb.87 gezeichnete Überstruktur: Sechszählige Symmetrie, die durch eine Anordnung verursacht wird, in der die Gittervektoren der Adsorbataatome parallel zu den Substratgittervektoren liegen. Von außen nach innen sind zuerst die Ru-Reflexe zu sehen, es folgen die reinen Adsorbatareflexe ohne zusätzlichen reziproken Substratgittervektor und schließlich die gemischten Reflexe, die einen reziproken Vektor erfordern. Auch bei den beiden angedeuteten kurzen Strichen auf der Verbindungslinie zwischen den Substratreflexen handelt es sich um gemischte Reflexe. Die Struktur II kommt bevorzugt im Randbereich der Probe vor, im Mittenbereich ist sie oft mit der im folgenden beschriebenen Struktur III gemischt.

Abb.89 zeigt eine Aufnahme der Struktur III aus dem Randbereich der Probe. Bei der in Abb.88 gezeichneten Überstruktur handelt es sich fast um die gleiche wie II, lediglich die Parallelität von Adsorbata- und Substratgitter ist in eine Drehung um  $30^\circ$  übergegangen. Die Dreiecke, die sich ergeben, setzen sich an der vom einfallenden Strahl wegweisenden Seite aus reinen Adsorbatareflexen, an den anderen Seiten aus entsprechend weniger intensiven gemischten Spots zusammen.

Die beiden Überstrukturen II und III scheinen inkommensurabel zu sein, leichte kontinuierliche Verdrehungen um ca.  $\pm 10^\circ$  (II) bzw.  $\pm 5^\circ$  (III) sind möglich und finden normalerweise statt, wie in Abb.86 und 89 zu sehen war. In der Kombination II + III (Abb.90) sind diese geringfügigen Drehungen eher noch stärker.

Weitere Überstrukturen, die eher kommensurablen Charakter haben, ergeben sich bei bestimmten Drehwinkeln aus dem obigen Winkelbereich. Die Struktur IV tritt bei ca.  $\pm 6.6^\circ$  Drehung, ausgehend von der  $30^\circ$  Position, auf: Der Gitterabstand des Adsorbats vergrößert sich um 0.3 % auf ein Verhältnis von 1.453. Das 1. Atom sitzt in einer dreifach koordinierten Lücke, das 3. Adsorbataatom rastet in eine Lücke gleichen Typs ein, die um 2 Reihen verschoben ist und 4 Substrataatome in Richtung des Substratgittervektors entfernt. Abb.91 zeigt das LEED-Bild, das sich daraus ergibt, Abb.93 die fotografierte Struktur.

Die Struktur V setzt eine geringe Kompression gegenüber dem Literaturwert des Gitterabstandes um 0.4 % auf ein Verhältnis von 1.443 voraus. Das erste Atom befindet sich wieder in der dreifach koordinierten Lücke. Das 6. Adatom in der Reihe rastet wieder



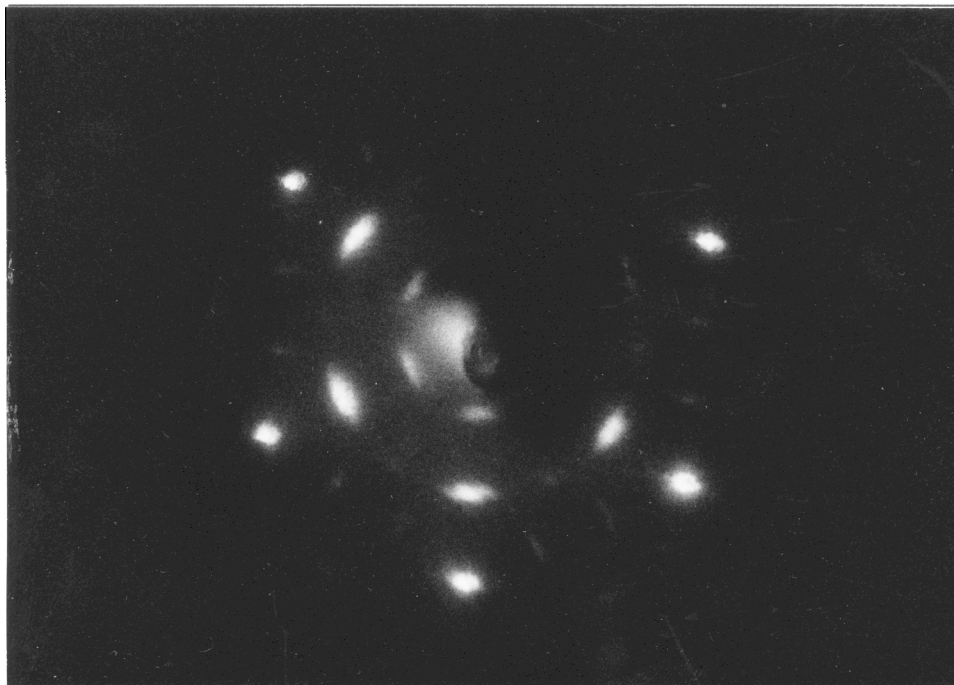
**Abbildung V.B.83:** LEED- Bild einer ungetemperten 1.3 ML- Krypton- Schicht bei einer Energie von 54 eV. Die zu sehende Struktur wird mit I bezeichnet.



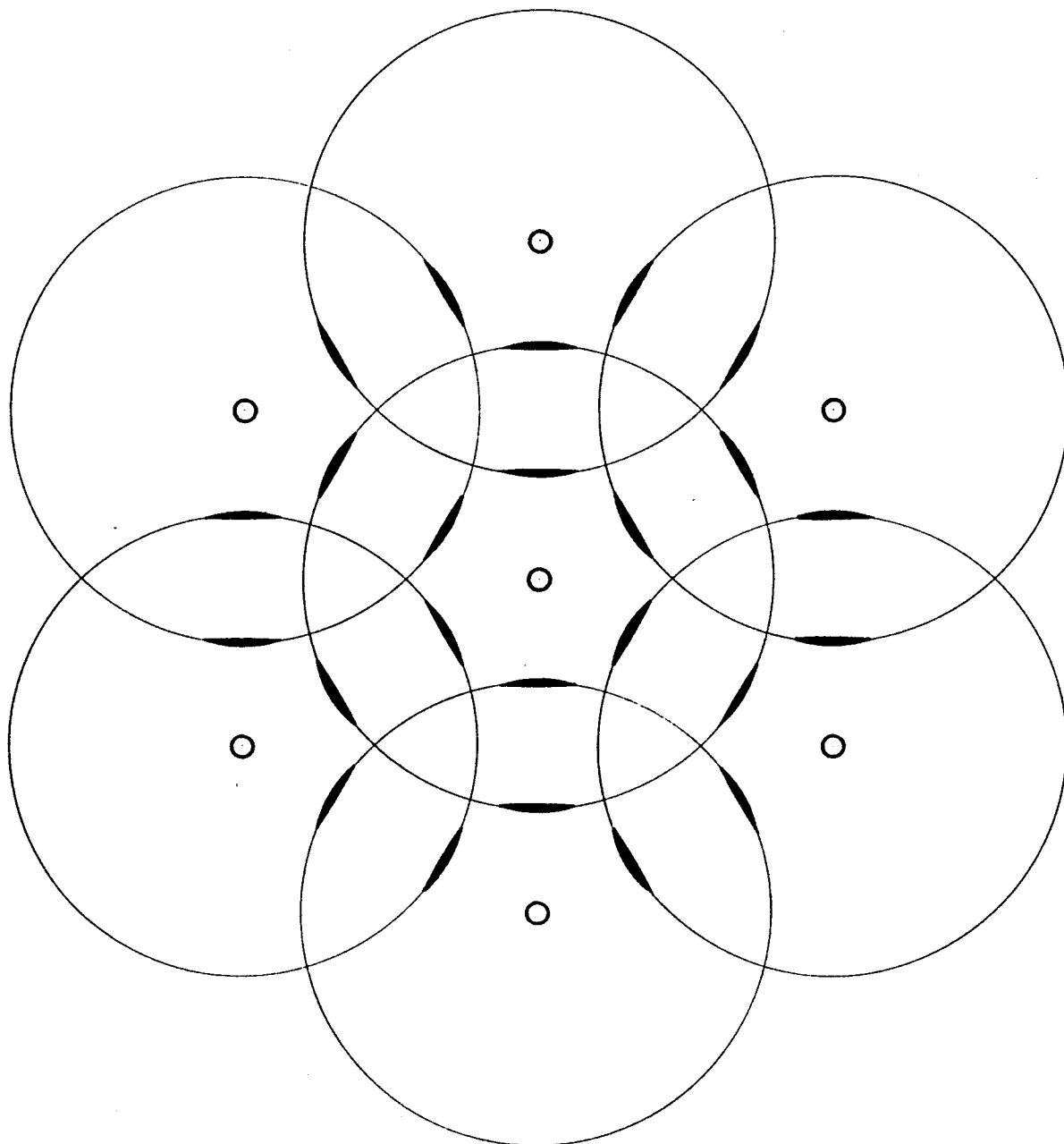
**Abbildung V.B.84:** LEED- Bild einer ungetemperten 5.5 ML- Krypton- Schicht bei einer Energie von 54 eV. Außer der Struktur I sind noch Ruthenium- Reflexe zu sehen.



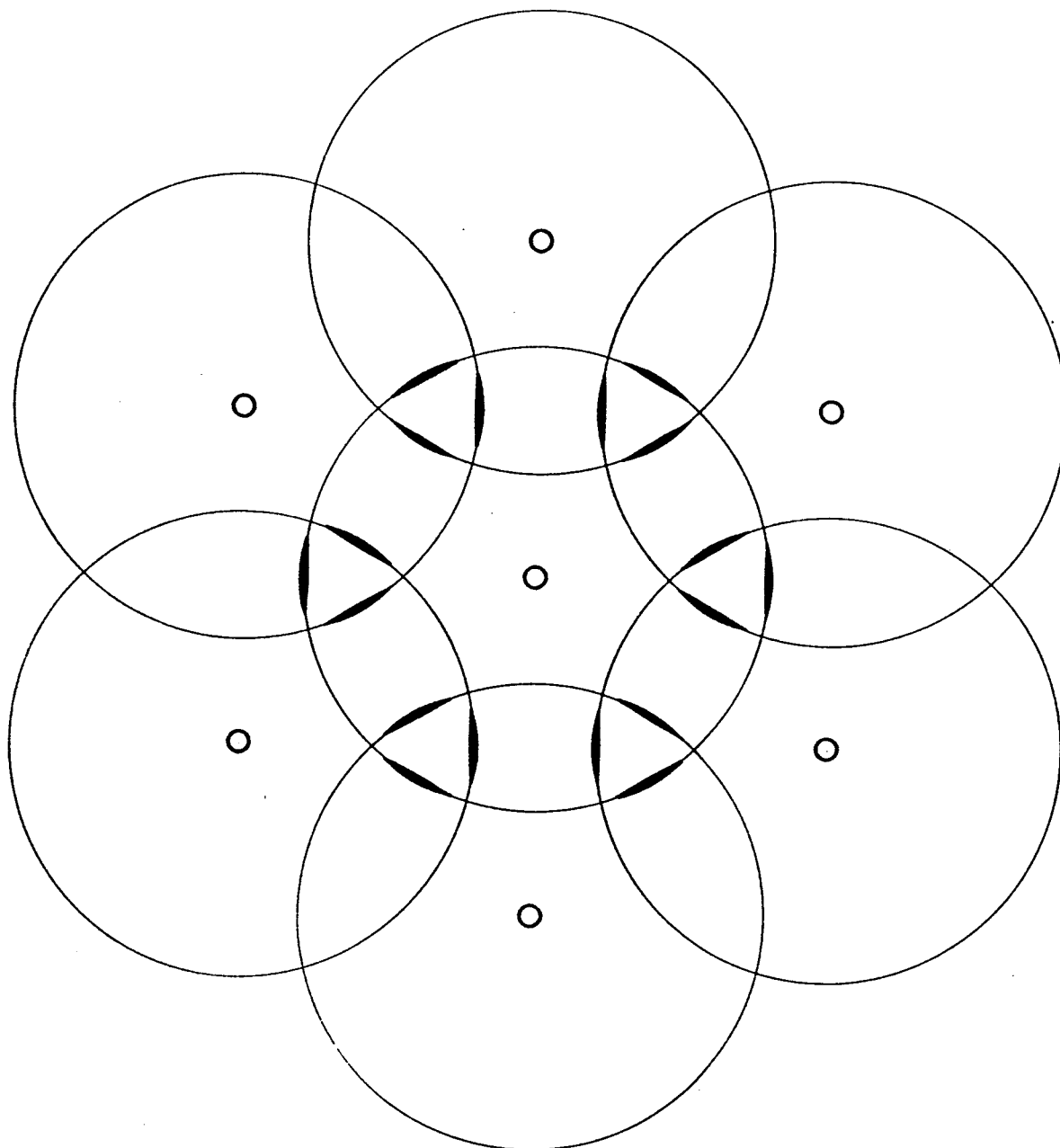
**Abbildung V.B.85:** LEED- Bild der 5.5 ML- Krypton- Schicht aus Abb. V.B.84 nach Tempern auf 30 K, bei einer Energie von 54 eV. Die Struktur ist vom Typ I, die Ruthenium- Reflexe sind deutlich schwächer als in Abb. V.B.84.



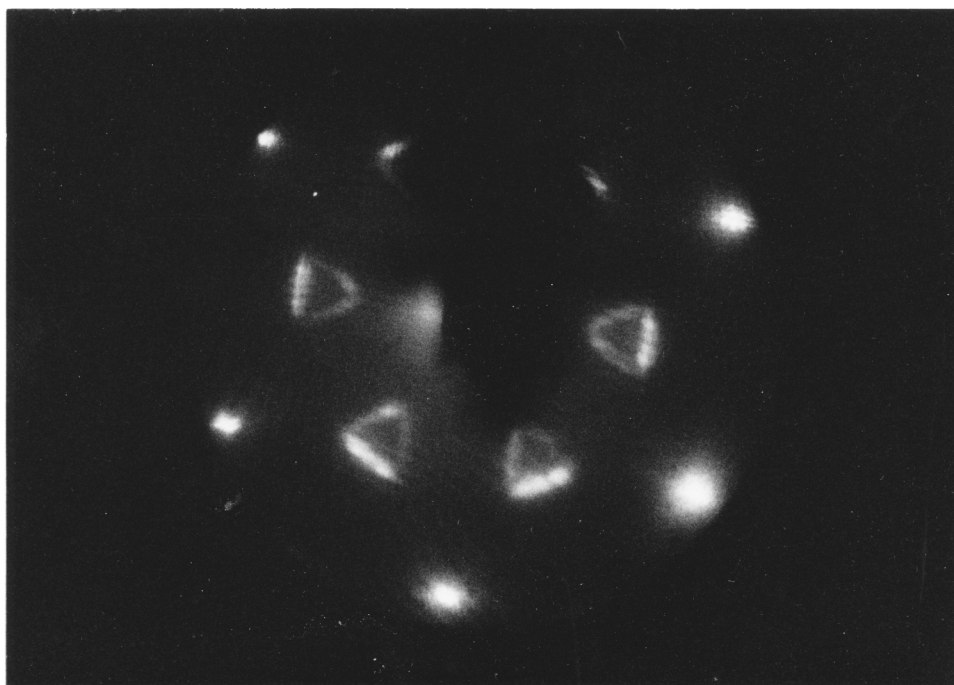
**Abbildung V.B.86:** LEED- Bild der 5.5 ML- Krypton- Schicht aus Abb. V.B.84 nach Tempern auf 57 K, so daß die Bedeckung unter 1 ML liegt. Die Energie beträgt 68 eV. Es ist die Struktur II zu sehen.



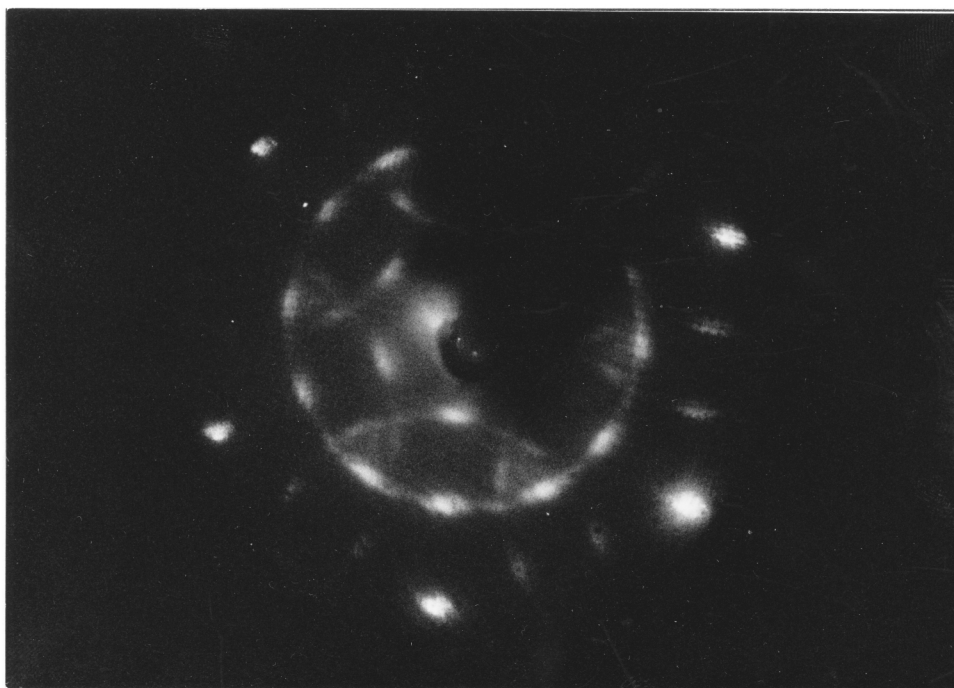
**Abbildung V.B.87:** *Schema der Überstruktur II: Offene Kreise stellen Substrat- Reflexe dar, stark gezeichnete Kreissegmente die Adsorbat- induzierten Reflexe.*



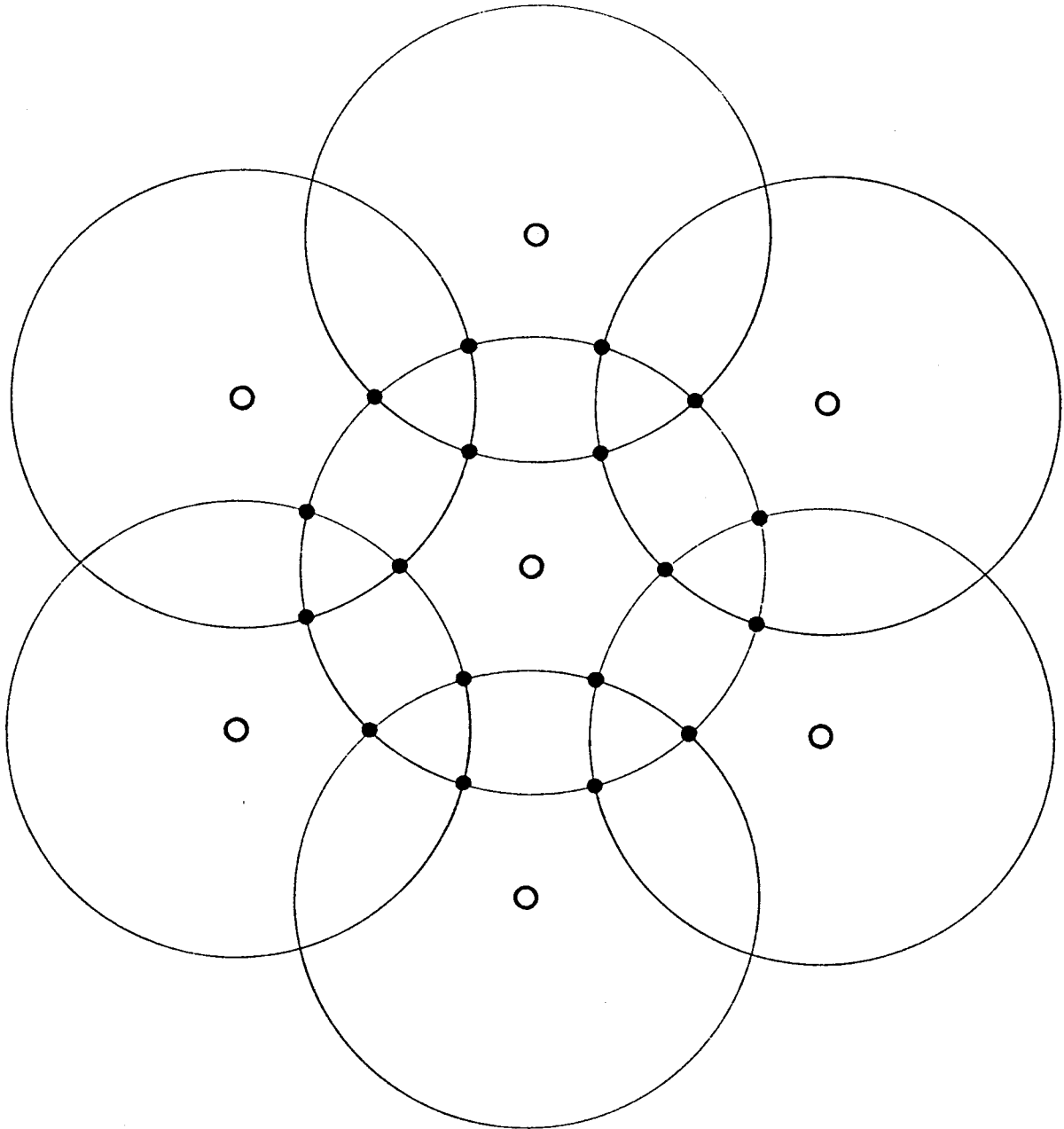
**Abbildung V.B.88:** *Schema der Überstruktur III: Offene Kreise stellen Substrat- Reflexe dar, stark gezeichnete Kreissegmente die Adsorbat- induzierten Reflexe.*



**Abbildung V.B.89:** LEED- Bild der bereits in Abb. V.B.86 gezeigten Schicht aus dem Randbereich der Probe. Es tritt dort die Struktur III auf. Die Energie betrug 54 eV.



**Abbildung V.B.90:** LEED- Bild einer Schicht mit ca. 1 ML, die durch Tempern von 5.5 ML Krypton bei 54 K entstand. Bei der Energie 54 eV beobachtet man die Strukturen II und III.



**Abbildung V.B.91:** Schema der Überstruktur IV: Offene Kreise stellen Substrat- Reflexe dar, volle Kreise die Adsorbat- induzierten Reflexe.

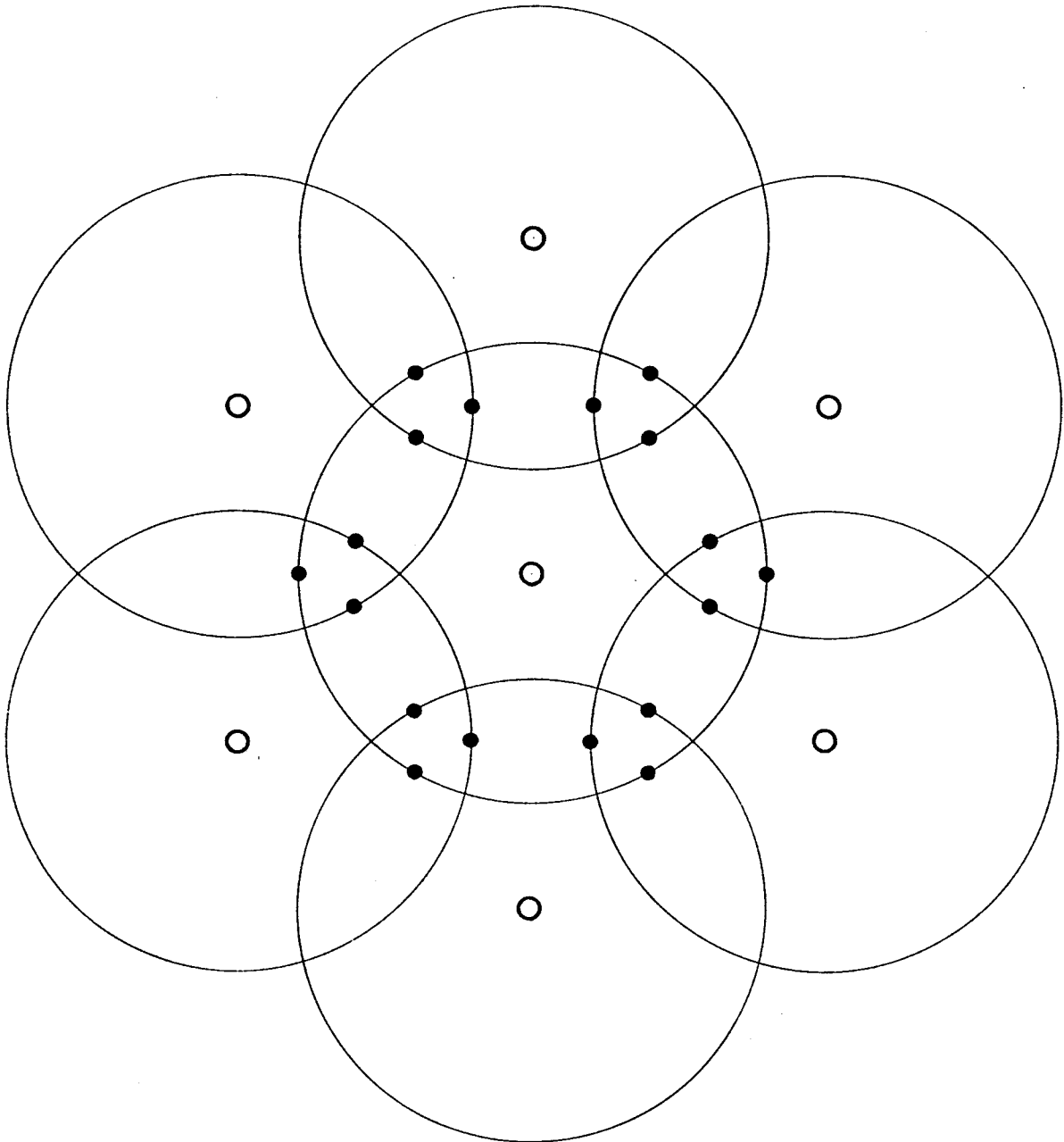
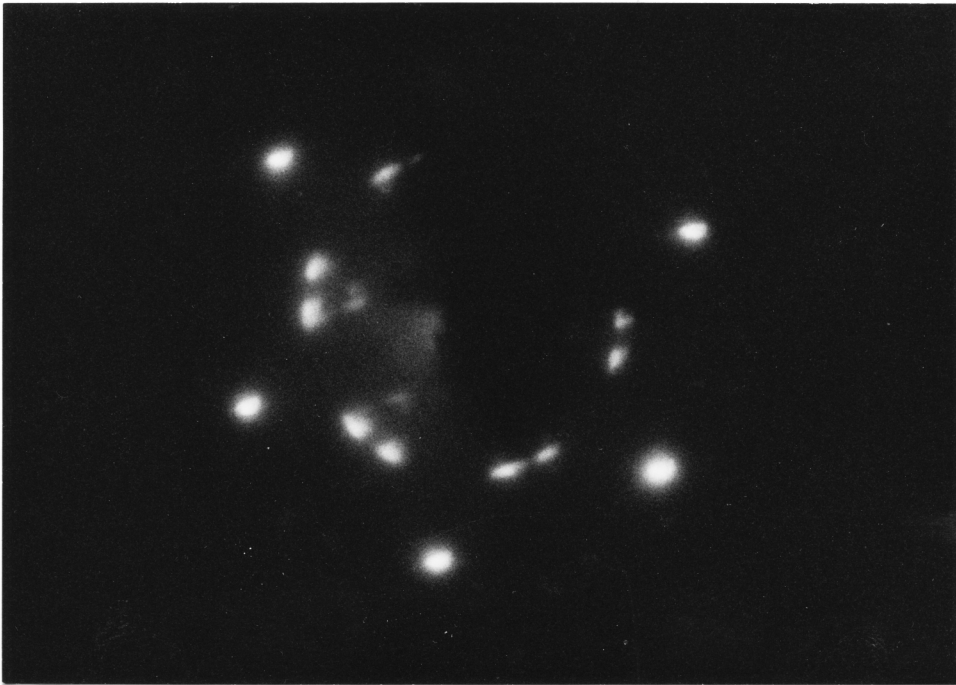
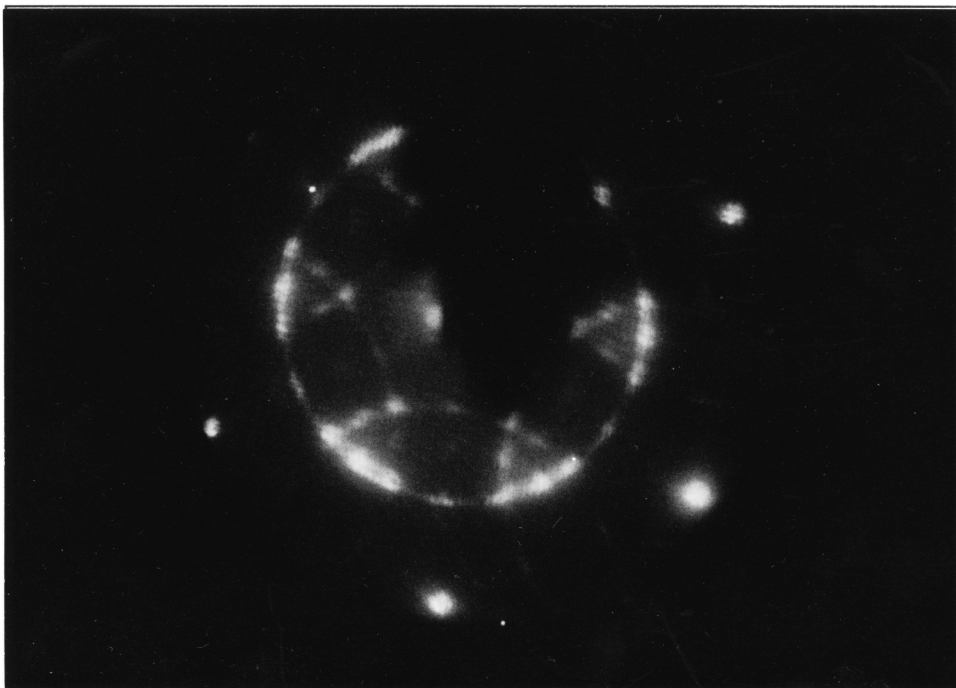


Abbildung V.B.92: Schema der Überstruktur V: Offene Kreise stellen Substrat- Reflexe dar, volle Kreise die Adsorbat- induzierten Reflexe.

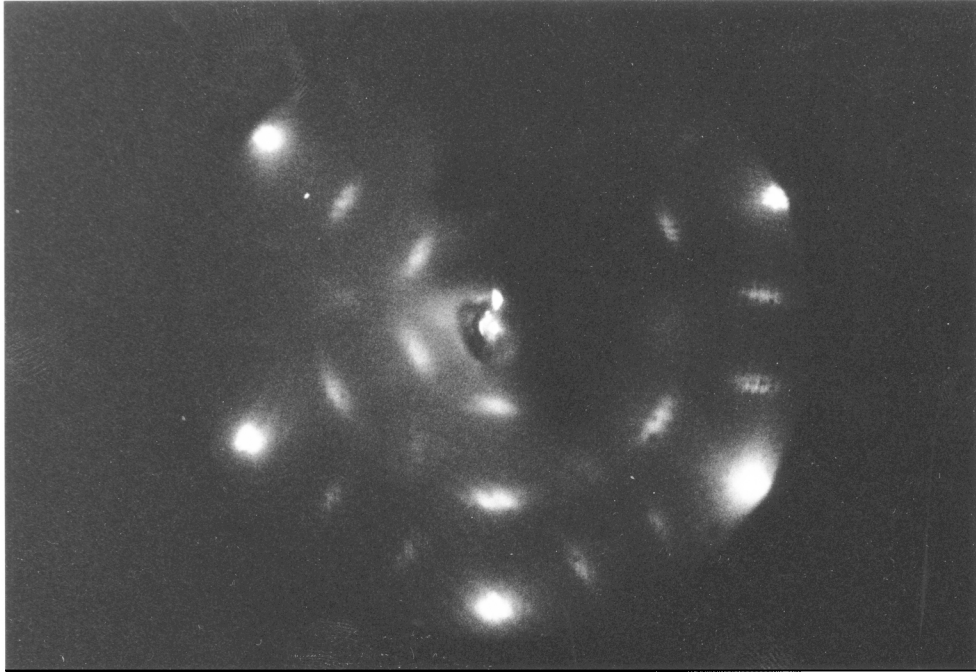




**Abbildung V.B.93:** LEED- Bild einer bei 57 K getemperten Krypton- Monolage bei der Energie 69 eV. Man beobachtet man die Struktur IV.



**Abbildung V.B.94:** LEED- Bild einer bei 50 K getemperten Krypton- Monolage bei der Energie 69 eV. Man beobachtet man die Strukturen V und IV.



**Abbildung V.B.95:** LEED- Bild einer Schicht mit ca. 0.5 ML, die durch Tempern von 1.3 ML Krypton bei 56 K entstand. Bei der Energie 54 eV beobachtet man die Struktur VI.

ein, es ist 5 Reihen und 7.5 Rutheniumplätze entfernt. Die Adsorbatrie ist genau um  $30^\circ$  gegen den Substratgittervektor gedreht. Das Bild, das sich ergeben sollte ist in Abb.92 dargestellt. Im Experiment ist diese Struktur nicht in Reinform beobachtbar, sie tritt nur in Kombination mit IV auf. Abb.94 zeigt eine solche Fotografie.

Bei der letzten beobachteten Struktur VI handelt es sich um eine  $3/2 \times 3/2 R30^\circ$  Überstruktur. Abb.95 zeigt bei 54 V das LEED-Bild der Adsorbatschicht. Für die diskutierte

**Tabelle V.B.1:** Überstrukturen bei Krypton

I	*	jede ungetemperte Schicht nach Adsorption bei 7 K
	*	auf leicht mit $O_2$ oder CO vorbedeckten Proben
	*	am Probenrand (Ring u.U. unterbrochen)
II	*	in Reinform am Probenrand $< 1$ ML
	*	als Mischung mit III auf sehr sauberer Probe $\sim 1$ ML
III	*	in Reinform am Probenrand $< 1$ ML
	*	als Mischung mit II auf sehr sauberer Probe $\sim 1$ ML
IV	*	in Reinform nur am Probenrand $< 1$ ML
	*	in Mischungen mit V und I
V	*	nur in Mischung mit IV am Probenrand
VI	*	auf sehr sauberer Probe $< 0.5$ ML

Struktur müßte sich das Adsorbatgitter auf ein Verhältnis von 1.5 aufweiten, also um 3.5 %. Um VI sicher von einer Mischung aus II und III trennen zu können, muß man die Lage des Reflexes an der Position der Dreiecke der Struktur III betrachten. Die wesentliche Frage lautet, ob sich dieser sehr schwache Reflex auf einem Kreis mit den jeweils um  $30^\circ$  verdrehten Reflexen daneben befindet, oder ob durch diese drei Punkte eine Gerade gelegt werden kann. In Abb.86 scheint der Reflex auf dem Kreis zu liegen, in Abb.95 auf der Geraden. Mit letzter Sicherheit kann dies jedoch nicht beantwortet werden, eventuell handelt es sich um eine Mischung der Strukturen VI und III. Die segmentale Unschärfe der helleren Reflexe wäre damit in Übereinstimmung.

Welche Präparationen führen zu welcher Überstruktur?

Auf der sauberen Probe überwiegen nach dem Tempern der Schicht die kommensurablen Formen IV und V, wenn die Bedeckung auf etwa 1 ML gesunken ist, die Struktur bleibt dann bei weiterer Teildesorption erhalten. Bereits 0.5 % ML CO verhindert das Auftreten von IV und V. Bei 3 % CO werden auch II und III unterdrückt. Der Ring I bleibt in diesen Fällen bei allen Bedeckungen trotz Tempern erhalten. Bei höheren Bedeckungen liegen nach dem Tempern Mischformen mit I, II und III vor. Siehe auch Tabelle 1.

## V.B.4 Xenon

### V.B.4.a Wachstumsverhalten - Peakidentifikation

Xenon ist das schwerste und letzte der untersuchten Edelgase. Vielleicht fällt es deswegen mit seinen Eigenschaften etwas aus dem Rahmen, der durch Neon, Argon und Krypton gesteckt wird. Xenon ist auch das am besten untersuchte Edelgas, da Bedeckungen im Monolagenbereich mit Stickstoffkühlung zugänglich sind. In Abb.96 ist eine Serie Spektren mit ungetemperter Monolage dargestellt. Wie bei einem Großteil der Xenonspektren wurde 1 K/s als Heizrate verwendet. Eine weitere bei Xenon öfters gebrauchte Heizrate ist 0.5 K/s. Wieder liegt es nahe, die Peaks mit den verschiedenen Lagen gleichzusetzen. Die Monolage desorbiert bei 89 K. Der Peak mit der nächst geringeren Temperatur von 73 K kann offensichtlich nicht der 2. Lage entsprechen; die Sättigungsbedeckung ist erheblich zu gering. Um die Mengenverhältnisse besser überblicken zu können, ist in Abb.97 derselbe Satz von Spektren in linearer Lagendarstellung zu sehen. Die Bedeckungseichung der Abbildung suggeriert bereits die Zuordnung: Der Peak bei 73 K gehört der Menge nach zur 1. Lage, die weiteren Lagen 2 bis 4 desorbieren bei 64, 61 und 60 K.

Betrachten wir die übersichtlichere HRTPD-Darstellung (Abb.98). Der Peak bei 73 K ist hier deutlich zu sehen und fällt in den Bereich des Zwischenzustandes. Dieser Teil der Spektren wird noch diskutiert, wobei sich herausstellen wird, daß der Peak mit einem Phasenübergang korreliert ist. Zur Identifikation der übrigen Peaks als unterschiedliche Lagen sollen auch hier wieder alle verfügbaren Argumente angeführt werden. Dazu zählt u.a. die Heizratenunabhängigkeit der Peakfläche: In Abb.99 ist die Desorption einer Schicht von ca. 1.1 ML dargestellt, die Heizrate wurde im Bereich von 0.02 bis 50 K/s geändert. Man kann bei Heizraten ab 20 K/s deutliche Veränderungen des Phasenübergangspeaks erkennen, die noch diskutiert werden. An der Verteilung der Adsorbatmengen auf die verschiedenen Peaks ändert sich dadurch jedoch nichts, der Eichfaktor schwankt um ca. 3 %.

Wie steht es mit den übrigen Peaks? Aus der bereits erwähnten Arbeit von Wandelt et al. [1] über Xenondesorption von der 001-Fläche eines gestuften Rutheniumkristalls, läßt sich der Peak bei 115 K identifizieren. Er ist Xenon zuzuordnen, das an den Stufen des Kristalls adsorbiert ist. Anhand von Sauerstoffkoadsorption wird noch gezeigt, daß bei 125 K Xenon desorbiert, das an getemperten Sauerstoff gebunden ist. Die einzelnen Peaks werden in den nächsten Kapiteln eingehend besprochen.

### V.B.4.b Phasenübergang, Kohlenstoffkoadsorption, LEED

Ein Einfluß der 2-dimensionalen Struktur auf das Desorptionsverhalten war bei den bisher besprochenen Edelgasen nicht zu beobachten. Bei Krypton z.B. ordnet sich das Adsorbat in einer  $3/2 \times 3/2$ -Überstruktur an; trotzdem kann man in der Desorptionsrate – außer dem diskutierten Artefakt – keine Anzeichen dieses Übergangs finden. Durch

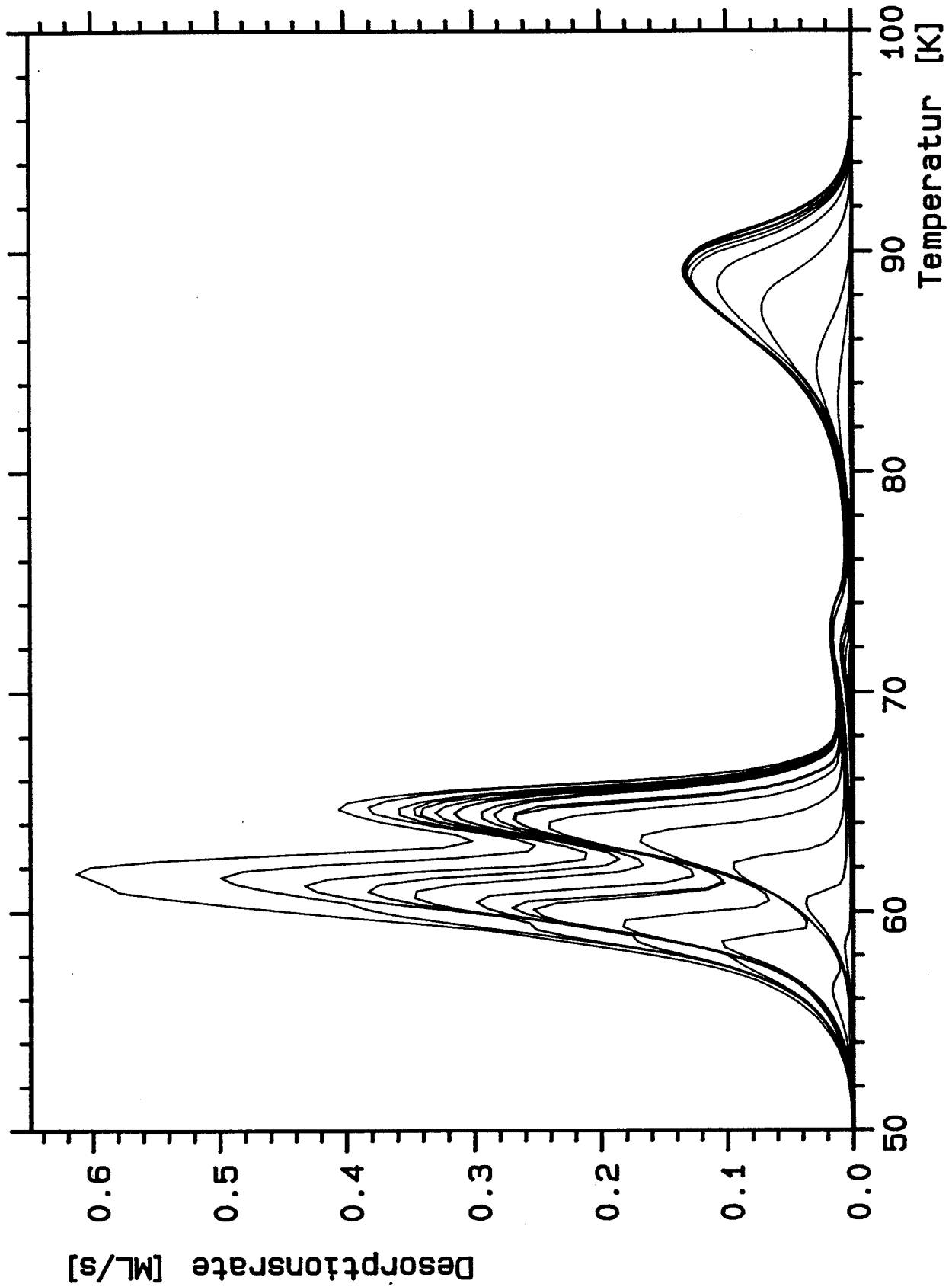


Abbildung V.B.96: Ungetemperte Xenon- TPD- Spektren auf der kohlenstofffreien Probe C2, die mit der Heizrate 1 K/s gemessen wurden. Die Maximalbedeckung betrug 4.42 ML.

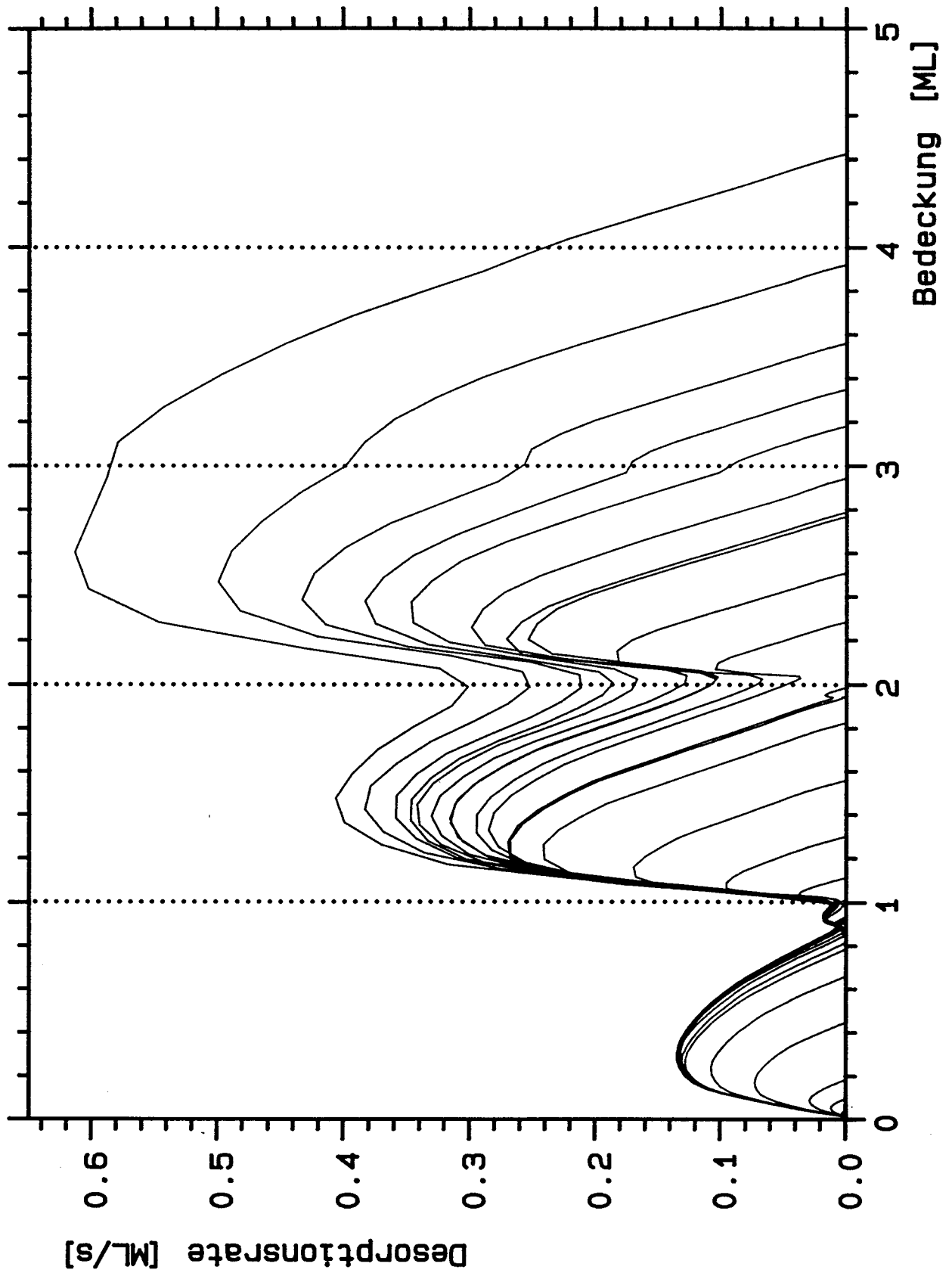


Abbildung V.B.97: Die ungetemperten Xenon- TPD- Spektren aus Abb. V.B.96 in der Lagen- Darstellung.

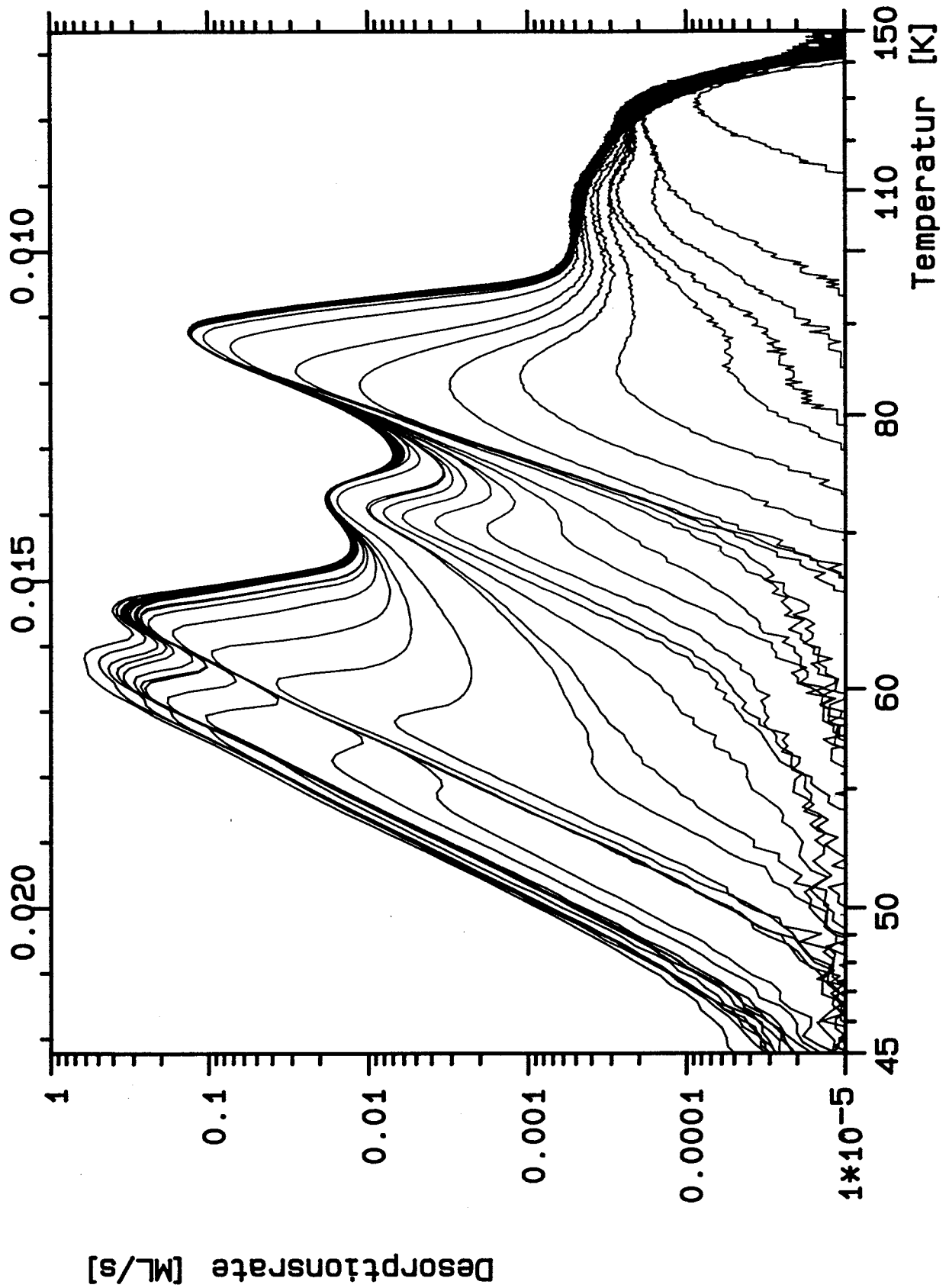


Abbildung V.B.98: Die ungetemperten Xenon-TPD-Spektren aus Abb. V.B.96 in der HRTPD-Darstellung.

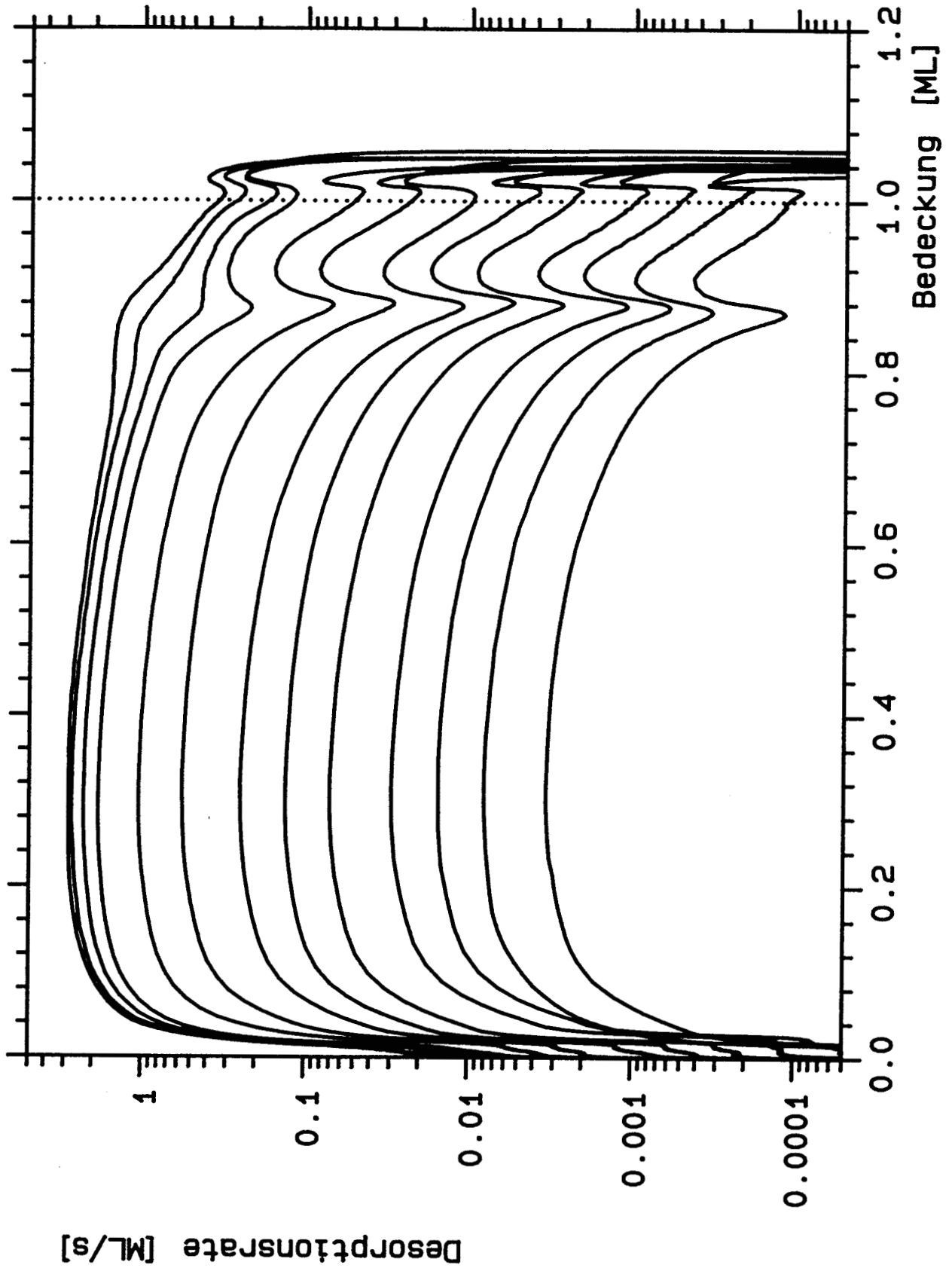


Abbildung V.B.99: Heizratenvarierte Xenon-TPD-Spektren auf der kohlenstofffreien Probe C2 in der Legendarstellung. Die Heizrate betrug (von unten) 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 und 50 K/s.



die Überstruktur des Kryptons kommt es zu einer Aufweitung des Gitters um linear 3.5 %, in einer geschlossenen Monolage müßten also 7.1 % desorbieren oder in die 2. Lage gehen, damit sich die Atome in dieser Struktur anordnen können. Die Desorption dieses Überschusses erwartet man zwischen den Peaks der 2. Lage und der Monolage. Ein solcher Effekt ist jedoch nicht zu beobachten, da die  $3/2 \times 3/2$ -Struktur nur bei Bedeckungen deutlich unter 1 ML auftritt, Desorption um 'Platz zu schaffen' ist daher nicht notwendig.

Bei Xenon kann dies ganz anders sein. Betrachten wir zunächst die LEED-Bilder. Abb.100 zeigt eine Schicht mit 5 ML nach Tempern auf 55 K. Die 1. Ordnung der Grundstrukturreflexe liegt bei 55 V nahe am Schirmrand, Überstrukturreflexe sind jedoch noch knapp außerhalb angeordnet. In Abb.102 wird die Entstehung der Struktur gezeigt. Die reinen Adsorbatreflexe liegen mit sechszähliger Symmetrie auf einem Kreis um den einfallenden Strahl. Jeder ist wieder von einem sechszähligen kleinen Ring umgeben: 2 Reflexe entstehen unter Beteiligung eines Substratgittervektors, sie liegen innerhalb des Kreises der reinen Adsorbatreflexe. Die übrigen 4 lassen sich durch mehrfache Addition verschiedener Gittervektoren erklären. Der Reflex knapp außerhalb der Grundstruktur entsteht durch Addition zweier Adsorbatgittervektoren. Der Vergleich mit Abb.100 zeigt das gleiche Muster, die sechs Punkte um den innersten Adsorbatreflex sind, je nach Zahl der beteiligten Gittervektoren, unterschiedlich gut ausgeprägt.

Die beschriebene Überstruktur, sie wird im folgenden mit Struktur I bezeichnet, kann sowohl kommensurabel als auch inkommensurabel sein, die sehr präzise Winkelorientierung legt jedoch eine kommensurable Struktur nahe. Geht man von einer dreifach koordinierten Lücke aus, in der das 1. Xenonatom sitzt, so kann das 9. Xenonatom wieder einrasten. Dies geschieht 12.5 Rutheniumatome entfernt und um 8.5 Reihen verschoben. Die beiden Lücken, in die das erste und das 9. Atom einrasten, sind allerdings von verschiedenem Typ, wodurch sich dreizählige Symmetrie ergibt.

Dieser scheinbare Widerspruch zum Experiment läßt sich lösen. Auf einer bestimmten Terrasse ist es zunächst nicht festgelegt, mit welcher der beiden Lückentypen die Adsorption beginnt. Je nach Terasse kann sich daher eine von 2 möglichen Domänen ausbilden, die gegeneinander um  $60^\circ$  verdreht sind. Die 6-zählige Symmetrie wird durch die Überlagerung vieler Domänen der beiden Typen, in Übereinstimmung mit dem Experiment, wiederhergestellt.

Aus diesem Modell ergibt sich ein Verhältnis der Gittervektoren von 1.604. Dies entspricht einer Gitteraufweitung des Xenon von 0.38 %, wenn man den Literaturwert eines Xenonkristalls von 1.598 zugrundelegt. Die Messung des Verhältnisses durch Spannungsvariation liefert 1.60, ist also in perfekter Übereinstimmung im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Heizt man diese Schicht mit 5 ML soweit, daß die 2. Lage desorbiert und noch weiter, bis die Desorption der Monolage einsetzt, so geht die Überstruktur I in II über (Abb.101). Dabei handelt es sich um eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Struktur. Als Verhältnis der Gittervektoren ergibt sich für diese Struktur  $\sqrt{3} = 1.732$ , also eine starke Aufweitung des Gitters um

8.4 %.

Wie läuft der Ordnungsprozeß nach dem Dosieren ab? Die beiden Edelgase Argon und Krypton, bei denen dieser Vorgang beschrieben wurde, weisen zunächst eine weitgehend ungeordnete 3-dimensionale Struktur auf, die die Grundstruktureflexe 'durchscheinen' läßt. Eine solche ungeordnete Struktur, etwa in Form eines Ringes im LEED-Bild, fehlt bei Xenon. Die Struktur I tritt direkt nach dem Dosieren bei ca. 7 K auf. Abb.103 zeigt eine Schicht von 2.3 ML in Anschluß an den Dosiervorgang bei 7 K. Die Charakteristika von I sind bereits erkennbar, das Bild ist jedoch noch sehr unscharf. Erst nach Tempern auf 30 bis 35 K erreicht die Überstruktur ihre volle Schärfe und Intensität. Dies gilt für direkt adsorbiertes Xenon bei allen Bedeckungen. Die Überstruktur einer auf eine getemperte Monolage aufgewachsenen Schicht weist ebenfalls einen solchen Sprung in der Schärfe der Reflexe auf, der jedoch weniger stark ausgeprägt ist.

Nahe der Desorptionstemperatur ist eine weitere Änderung der Schärfe beobachtbar: Schichten, deren Bedeckung durch Desorption schrittweise verringert wird, zeigen unterhalb von ca. 0.3 ML wieder verschwommenere Bilder.

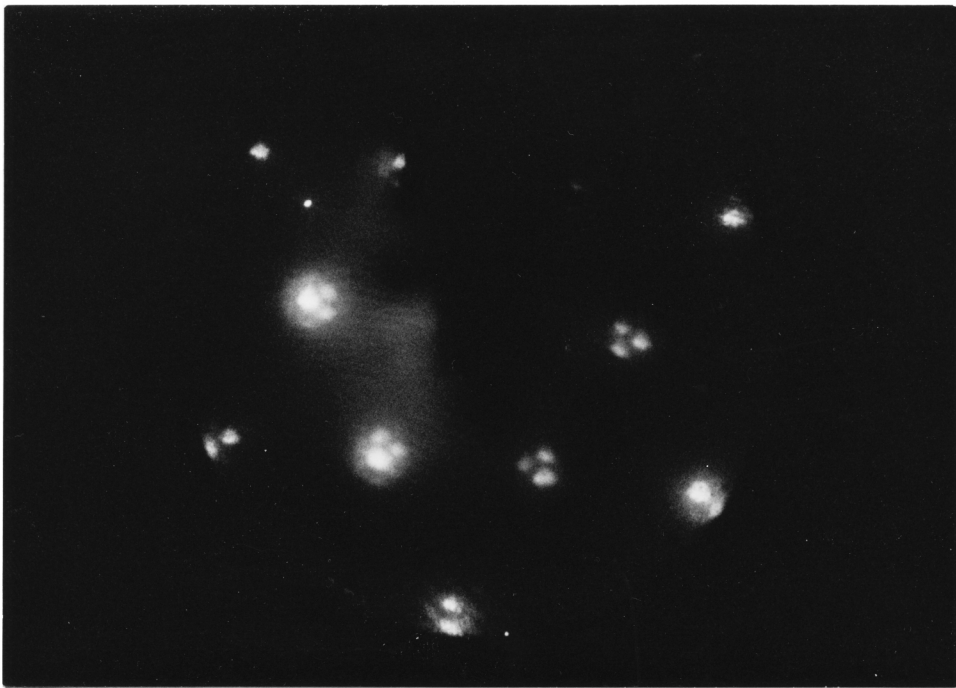
Ein wesentlicher Unterschied zu Argon und Krypton besteht in der Sichtbarkeit der Grundstruktureflexe: Sie werden durch Tempern nicht schwächer. Ab etwa 6 ML sind sie mit 55 V nicht mehr sichtbar. Durch sehr langen Elektronenbeschuß, im Bereich von 10 Minuten, werden sie durch Zerstörung der Adsorbatschicht wieder sichtbar.

Als letztes Ergebnis der LEED-Untersuchungen soll der Versuch beschrieben werden, Änderungen des Adsorbatgitterabstandes nahe des Phasenübergangs zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das Verhältnis der Spannungen gemessen, die nötig waren, um die Grundstruktureflexe bzw. die Adsorbatreflexe 2. Ordnung an den Schirmrand zu verschieben. Die Messung fand jeweils bei 7 K statt, zuvor wurde die Schicht — es handelt sich um eine 2 ML-Schicht, die durch Adsorption bei 35 K auf eine getemperte Monolage erzeugt wurde — auf die entsprechende Temperatur geheizt. Folgende Werte für das Abstandsverhältnis wurden dabei gemessen:

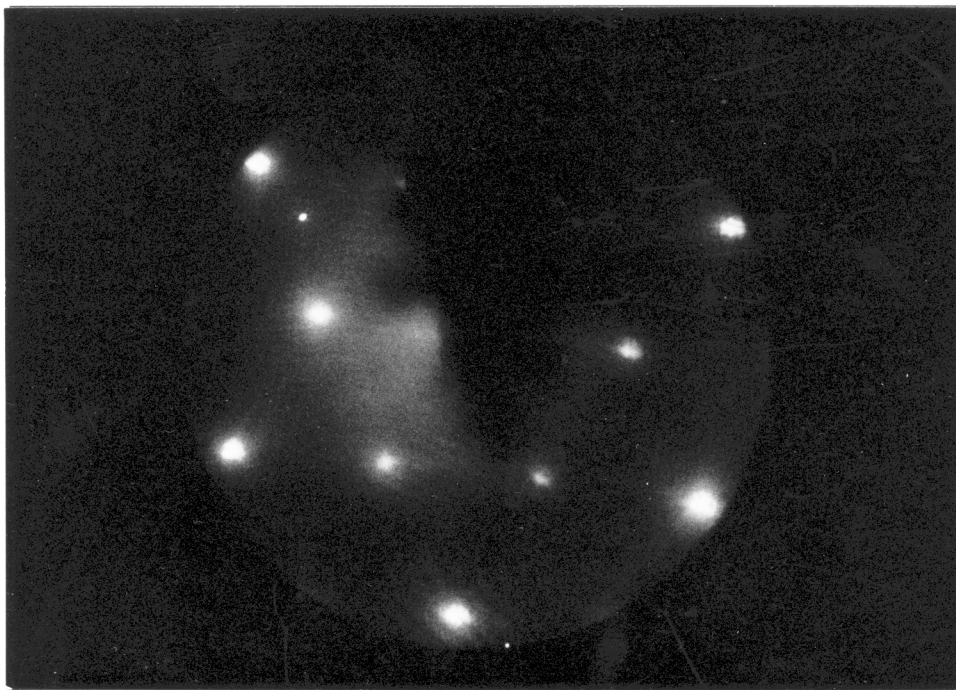
7 K 1.075,      58 K 1.070,      61 K 1.067,      64 K 1.064,      65 K 1.055.

Daraus läßt sich eine Art 'Wärmeausdehnungs-Koeffizient' bestimmen. Durch die 2. Lage wird der 2D-Druck in der 1. Lage mit bestimmt. Zwischen 58 und 65 K desorbiert sie, was den daraus resultierenden Druck auf 0 reduziert. Obwohl bei 7 K gemessen, spiegelt die Gitterkonstante also den durch die Kompressibilität verursachten Teil der Temperaturänderung wider. Für 58 bis 65 K ergibt sich  $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Oberhalb 65 K setzt der Phasenübergang ein. Im Kapitel V.I wird im Zusammenhang mit der Desorption aus dem Zwischenzustand auf die Wärmeausdehnung noch einmal eingegangen. Die Verlässlichkeit der Messungen ist eher gering, da die Reflexe zu unscharf waren (Gitterstruktur des Schirms), die abnehmende Tendenz kann daher auch durch Überlagerung der beiden Strukturen I und II und eine dadurch hervorgerufene Verschiebung des Helligkeitsmaximums zustandekommen.

Die Absolutwerte stimmen mit den Literaturdaten überein, die für die Struktur I



**Abbildung V.B.100:** LEED- Bild einer 5 ML- Xenon- Schicht, die bei 55 K getempert wurde. Die mit 55 V entstandene Aufnahme zeigt die Struktur I.



**Abbildung V.B.101:** LEED- Bild einer Xenon- Vollbedeckung, die bei 75 K getempert wurde. Die mit 55 V entstandene Aufnahme zeigt die Struktur II.

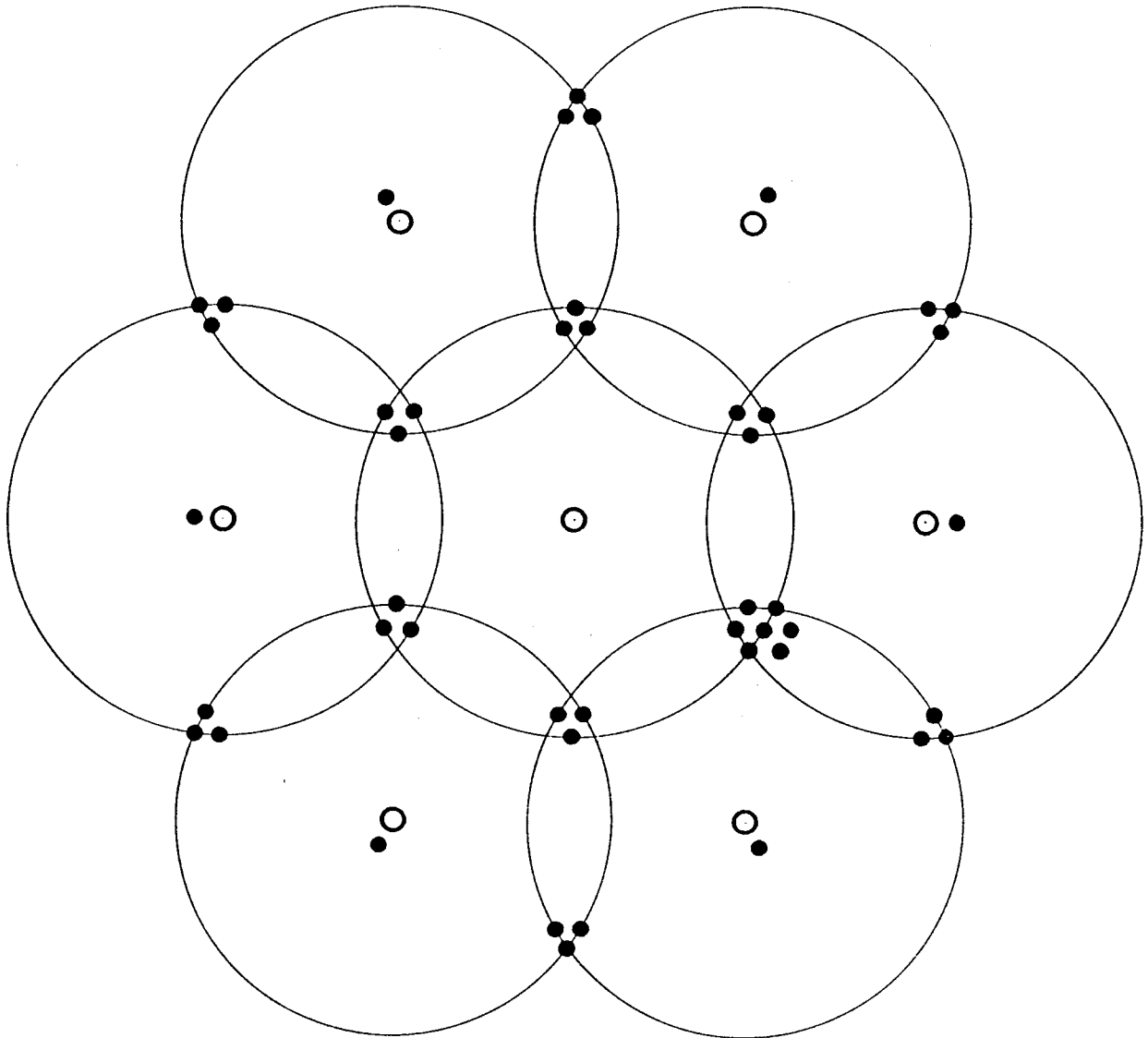
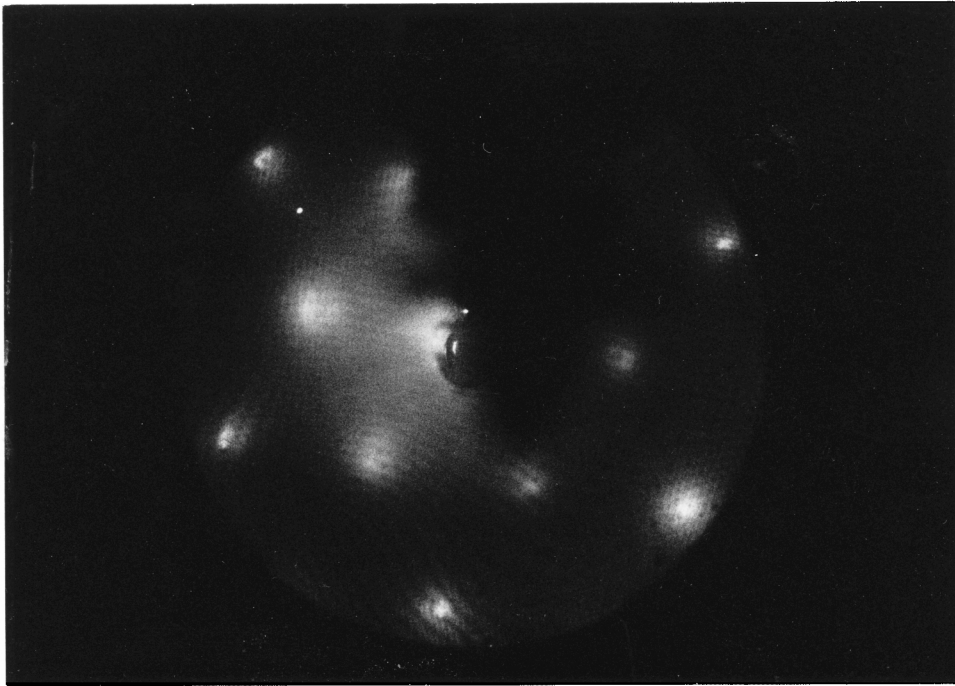


Abbildung V.B.102: Schema der Überstruktur I: Offene Kreise stellen Substrat- Reflexe dar, volle Kreise die Adsorbat- induzierten Reflexe.



**Abbildung V.B.103:** LEED- Bild einer 2.3 ML- Xenon- Schicht direkt nach dem Dosieren (bei 55 V). Es ist die unscharfe Struktur I zu sehen.

bei 7 K ein Verhältnis von 1.084 erwarten lassen. Zieht man die Wärmeausdehnung der Schicht noch in Betracht, und vergleicht die Gitterabstände bei 60 K, so ergibt sich 1.071 als Literaturwert. Ein sinnvoller Vergleich mit diesem Wert setzt allerdings voraus, daß der Gitterabstand 'eingefroren' ist. Eine sehr langsame Relaxation der Gitterkonstante auf der Skala von 0.5 h wird in der Tat von Unguris et al. bei Xe auf Ag(111) beobachtet [5].

Anhand der unterschiedlichen Überstrukturen und der mit der Erwartung übereinstimmenden Gitterkonstanten ober- und unterhalb der Bedeckung von 1.0 ML, ist der Phasenübergang nachgewiesen. Er setzt bei einer Bedeckung von 1.0 ML ein, bei seinem Abschluß liegen auf der Probe 0.851 der Ausgangsmenge an Xenon vor. Die Differenz von 0.149 ML muß entweder direkt desorbieren oder auf dem Umweg über die 2. Lage. Es sei noch einmal auf die Definition der Monolage hingewiesen, die sich, aus Kompatibilitätsgründen mit den höheren Lagen, auf die Struktur I bezieht.

Ein Vergleich mit der in dem 73 K - Peak desorbierenden Menge (0.14 ML) zeigt gute Übereinstimmung mit dem Erwartungswert von 0.15 ML. Damit scheint bei Xenon ein Phasenübergang die treibende Kraft des Zwischenzustandes, der hier mit einem Peak gekoppelt ist, zu sein.

Was wäre, wenn statt des Phasenübergangs eine kontinuierliche Änderung des Gitterabstandes stattfände?

Diese Frage ist nicht nur von akademischem Charakter, es ist möglich diesen Übergang 'abzuschalten'. Als 'Schalter' wirken geringe Mengen von Verunreinigungen, wie sie im

normalen Meßbetrieb auf der Probe deponiert werden. Als wesentlichster Anteil hat sich dabei Kohlenstoff erwiesen. Die notwendige Menge kann man auf etwa 0.5 % ML schätzen, wenn man als Kontrolle die Austrittsarbeit von Wasserstoff heranzieht. Zur Verknüpfung von Bedeckung und Austrittsarbetsänderung werden Messungen von Jakob [6] herangezogen werden, nach denen eine Änderung von 100 mV einer Kohlenstoffbedeckung von 7 % ML entspricht.

Abb.104 zeigt eine Spektrenserie auf der gleichen Probe C2 wie Abb.98. Die beiden Serien unterscheiden sich in der Zahl der gemessenen Spektren seit der letzten Reinigung, in Abb.98 liegt die Reinigung 7 Spektren zurück, in Abb.104 sind es 479 Spektren. Im Bereich des Zwischenzustandes ist der Unterschied kraß: Auf der sauberen Probe ist bei 73 K der Phasenübergang sichtbar, auf der kohlenstoffverunreinigten Probe fehlt er völlig. Statt dessen ist der gleiche Ratenverlauf wie bei Argon und Krypton zu beobachten.

Durch ca. 0.005 ML Kohlenstoff läßt sich also der Phasenübergang im Bereich der 1. ML unterdrücken. LEED-Untersuchungen wurden in diesem Zustand nicht durchgeführt, ein kontinuierlicher Übergang von Struktur I auf II anstelle des Sprungs bei 1 ML, also eine kontinuierliche Änderung des Gitterabstandes, ist die wahrscheinlichste Variante, die man sich vorstellen kann. An den Spektren sind auch im Monolagenbereich und darunter Unterschiede feststellbar:

- Die Peaktemperatur der Monolage verschiebt sich ohne den Phasenübergang um ca. 1 K zu geringeren Werten.
- Der Monolagenpeak mit Phasenübergang besitzt bis herunter zu 0.10 ML eine gemeinsame Anstiegsflanke; ohne Phasenübergang fallen die Anstiegsflanken nie zusammen.
- Die Menge im Zwischenzustand beträgt mit/ohne Phasenübergang 0.14/0.16 ML.

#### V.B.4.c Einfluß von Stufen, Koadsorption O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO

Der Peak bei 115 K wurde mit Störstellen auf der Probe erklärt, der Peak bei 125 K mit Restsauerstoff. Zuerst ein Vergleich mit Messungen an einem gestuften Kristall:

Wandelt et al. haben 1982 mit einer Stickstoffkühlung Xenon auf einem gestuften Ru(001)-Kristall untersucht. Ihre Probenkühlung, mit einer tiefsten Temperatur von nominell 100 K, läßt die Beobachtung der Monolage auf der ungestuften Fläche nicht zu. Sie beobachten einen Peak, den sie der Xenondesorption von Stufen zuordnen. Er hat ein Maximum, das sich mit steigender Startbedeckung von 142 K zu 130 K verschiebt. Diese Interpretation der Messungen ist in Widerspruch zu den hier durchgeführten Messungen. Im folgenden soll eine alternative Erklärung gegeben werden, die im Einklang mit den Messungen dieser Arbeit ist.

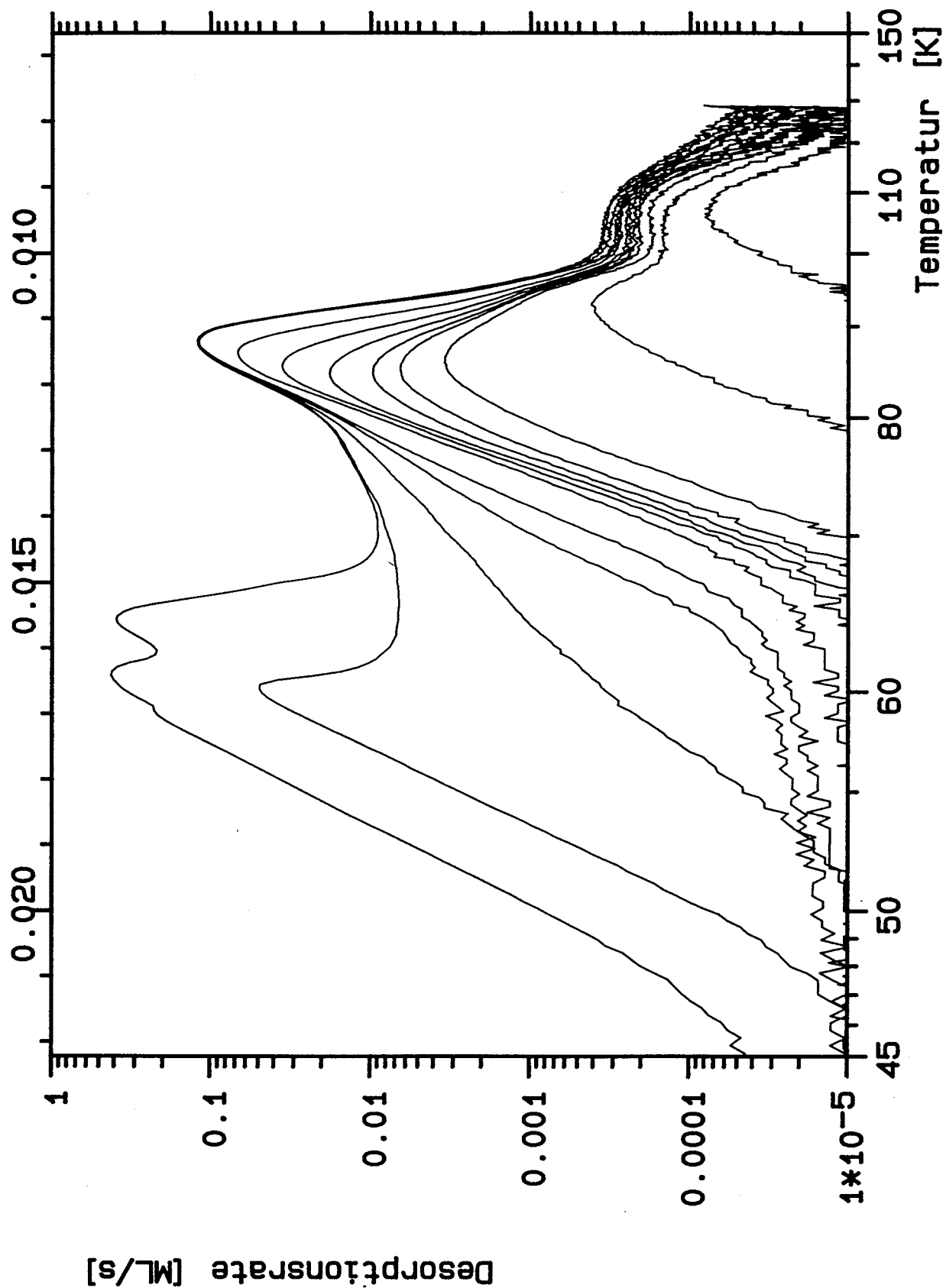


Abbildung V.B.104: Xenon-TPD-Spektren auf der kohlenstoffverunreinigten Probe C2, mit Startbedeckungen zwischen 0.0012 und 3.5 ML. Anders als in Abb. V.B.98 ist bei 73 K kein Phasenübergang im Desorptionssignal zu sehen.

Wandelts Reinigungsprozedur sieht als letzten Schritt Heizen auf 1500 K zur Desorption des Sauerstoffs vor. Eine Verweilzeit auf dieser Temperatur wird nicht angegeben. Bei dieser Temperatur ist eine vollständige Sauerstoffdesorption selbst auf der Zeitskala von Minuten nicht zu erreichen, vermutlich ist daher die Probe stark mit Sauerstoff kontaminiert. Die Verschiebung der Peaktemperatur zu niedrigeren Werten mit steigender Bedeckung kann dann als sukzessive Füllung zuerst des Sauerstoffpeaks und dann des Störstellenpeaks interpretiert werden. Eine entsprechende Peakform wird im Experiment beobachtet. Weiter gilt es, die Abweichung in der Temperaturskala zu erklären. Vermutlich handelt es sich dabei um Meßfehler bei der nicht optimierten Temperaturmessung. Der Abstand zwischen dem Stufen- und dem Sauerstoffpeak ist mit dieser Erklärung in Übereinstimmung. Damit handelt es sich bei dem von Wandelt et al. gemessenen Desorptionsverlauf, in Übereinstimmung mit den Messungen der vorliegenden Arbeit, um eine Überlagerung einer sauerstoffinduzierten Spezies bei 125 K und der störstellengekoppelten Spezies bei 115 K.

Wie bei Neon soll im folgenden der Störstellenpeak als Indikator für die Probenqualität herangezogen werden. Dabei treten jedoch Probleme auf. Bereits die beiden Serien in Abb.98 und 104 widersprechen sich. Beide wurden auf der Probe C2, also mit gleicher Störstellendichte, aufgenommen und man erwartet die Desorption der gleichen Xenonmenge aus dem Störstellenzustand. Die Peakfläche in Abb.104 zeigt Desorption von 4.6 % ML, Abb.98 hingegen 8.8 % ML.

Betrachten wir, um die Unterschiede zwischen den beiden Präparationen zu verstehen, zunächst einige Koadsorbate, als erstes präadsorbierten Sauerstoff. In Abb.105 sind Xenonspektren 1) auf einer 'sauberen' Probe 2) direkt nach Präadsorption von ca. 1 % ML Sauerstoff 3) nach dem Tempern dieser Schicht bei 650 K zu sehen. Demnach entsteht durch ungetemperten Sauerstoff bei 95 K eine Schulter, der Peak bei 125 K bleibt unbeeinflusst. Nach dem Tempern bei 650 K verschwindet die Schulter wieder, der Peak bei 125 K steigt von 0.22 auf 0.37 % ML. Von jedem Sauerstoffatom desorbieren also im Mittel 0.07 Xenonatome. Weder getemperter noch ungetemperter Sauerstoff wirkt sich auf den Störstellenpeak aus.

Da es nicht gelang die Probe so zu präparieren, daß sie sowohl kohlenstoff- als auch sauerstofffrei ist, kommt zunächst sowohl Sauerstoff als Initiator des Phasenübergangs als auch Kohlenstoff als Suppressor in Betracht. Die in Abb.105 zu beobachtende Verkleinerung des Phasenübergangspeaks durch Sauerstoff schließt diesen als Initiator jedoch aus.

Stickstoff als Koadsorbat hat ebenfalls auf den Phasenübergang eine unterdrückende Wirkung. In Abb.106 sind verschiedene Stickstoffvorbelegungen dargestellt. Mit sinkender 'Amplitude' des Phasenübergangs beträgt der N<sub>2</sub>- Anteil 0, 1, 4, 10 und 20 % einer Monolage, wobei ein Haftfaktor von 1 zugrundegelegt wurde. Gleichzeitig verschiebt sich der Monolagenpeak um 1.5 K zu tieferen Temperaturen, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Unterdrückung des Phasenübergangs durch Kohlenstoff. Die An-



stiegsflanke der 2. Lage wird ebenfalls zu tieferen Temperaturen verschoben. Der Störstellenpeak und der Sauerstoffpeak werden durch koadsorbierten Stickstoff vermindert. Mit steigender  $N_2$  Vorbelegung sinkt der Störstellenpeak von 0.83 über 0.77, 0.81, 0.48 auf 0.34.

Ungetempertes Kohlenmonoxid unterdrückt den Phasenübergang stärker als die gleiche Menge Stickstoff. Abb.107 zeigt Koadsorption von 0, 1 und 10 % einer Monolage CO. Der Monolagenpeak wird von 10 % ML CO zu höheren Temperaturen verschoben, der Sauerstoffpeak geringfügig angehoben, und der Störstellenpeak bleibt unbeeinflusst.

Ungetemperter Wasserstoff hat erst in relativ hoher Dosis Auswirkungen auf die Spektren. Neben dem 'sauberen' Spektrum ist Koadsorption mit 10 % und 50 % einer bei 6.5 K adsorbierten ungetemperten 'Monolage' Wasserstoffs dargestellt (Abb.108). Der Haftfaktor wurde dabei mit 0.5 angenommen. Durch Wasserstoff wird die Monolage zu tieferen Temperaturen geschoben und der Phasenübergang unterdrückt. Sowohl Störstellenpeak als auch Sauerstoffpeak werden verkleinert. Der Störstellenpeak sinkt von 0.83 auf 0.72 bzw. 0.59 % ML mit steigender  $H_2$ -Dosis.

Weiter wurde die Auswirkung des typischen Restgases untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Kühlfalle der Diffusionspumpe sowie der Probenhalter kurz aufgetaut. Im Laufe der vorangegangenen Messungen hatten sich dort Verunreinigungen akkumuliert, die beim Auftauen frei werden und das Vakuum verschlechtern. Bei erneutem Abkühlen der Probe kondensieren sie zum Teil auf dieser. Abb.109 zeigt Koadsorption mit einer solchen Schicht. Das Spektrum mit dem sehr großen Peak bei 120 K wurde direkt in Anschluß an das Auftauen aufgenommen. Die Kurve, die bereits wieder einen leichten Phasenübergang aufweist, entstand im Anschluß an 20 s Heizen der Probe auf 1580 K.

Erhebliche Störungen des Wachstumsverhaltens werden durch eine unbekannt Verunreinigung verursacht, die durch Heizen auf 1580 K entfernbare war. Die 3. Lage wächst unter diesen Bedingungen in einer Doppelpeakstruktur auf (Abb.110).

Zurück zur Bestimmung der Störstellendichte anhand des Peaks bei 115 K. Wir hatten in Abb.104 auf der kohlenstoffverunreinigten Probe C1 einen nur halb so hohen Peak gefunden wie auf der 'sauberen' Probe. Als Ursache kann jetzt die Neutralisation der Störstellen durch Kohlenstoff vermutet werden, wie es auch bei  $H_2$  und  $N_2$  zu beobachten ist.

Zusammenfassend gilt:

Bei 115 K findet Xenondesorption statt, die mit der Zahl der Defekte der Probe gekoppelt ist. Die Peakfläche kann als Maß für die Störstellendichte verwendet werden, wenn sichergestellt ist, daß keine Verunreinigungen wie Wasserstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff die Stufen sättigen und so eine glattere Probe vortäuschen.

Bei 125 K tritt ein Peak auf, der durch atomaren Sauerstoff verursacht wird. Durch  $N_2$  und  $H_2$  wird die Wirkung des Sauerstoffs reduziert.

Der Phasenübergang wird durch alle getesteten Verunreinigungen unterdrückt, am wenigsten durch Wasserstoff.

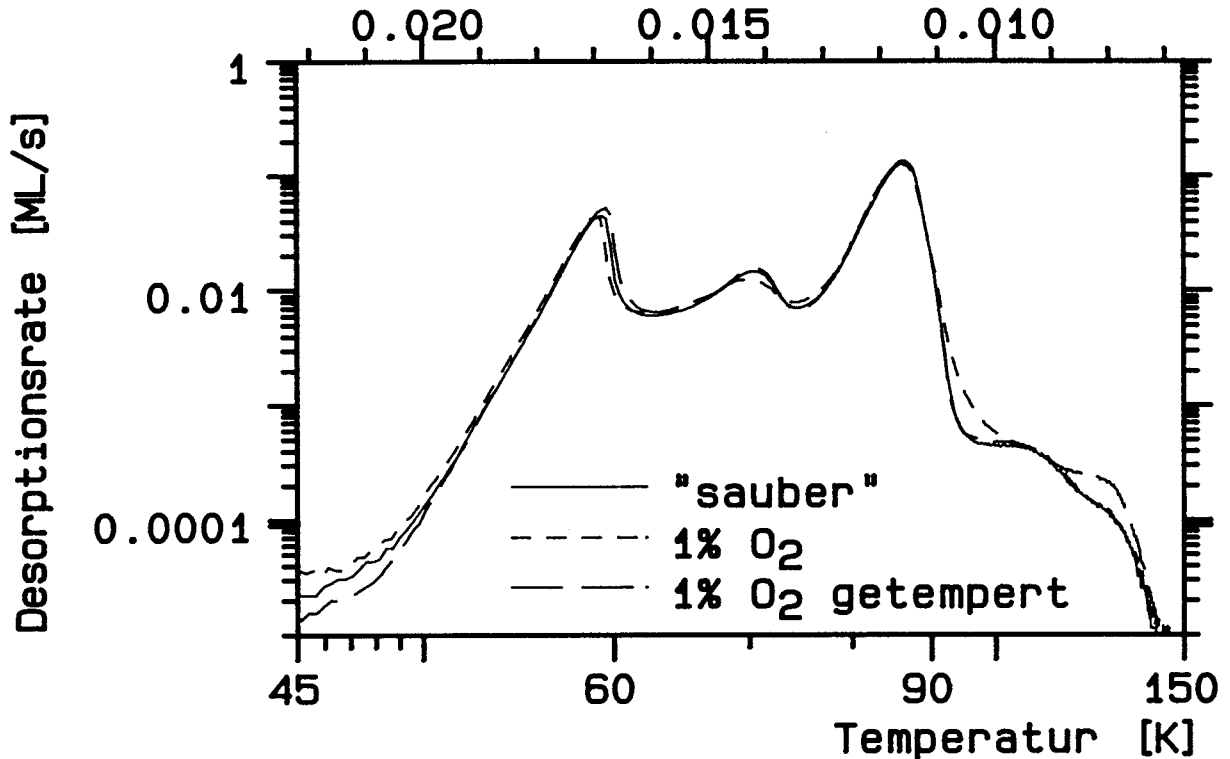


Abbildung V.B.105: Einfluß der Sauerstoff- Präadsorption auf Xenon- TPD- Spektren. Auf der kohlenstofffreien Probe C2 sind gezeigt: Kein Sauerstoff und 1 % ML Sauerstoff vor und nach Heizen auf 650 K.

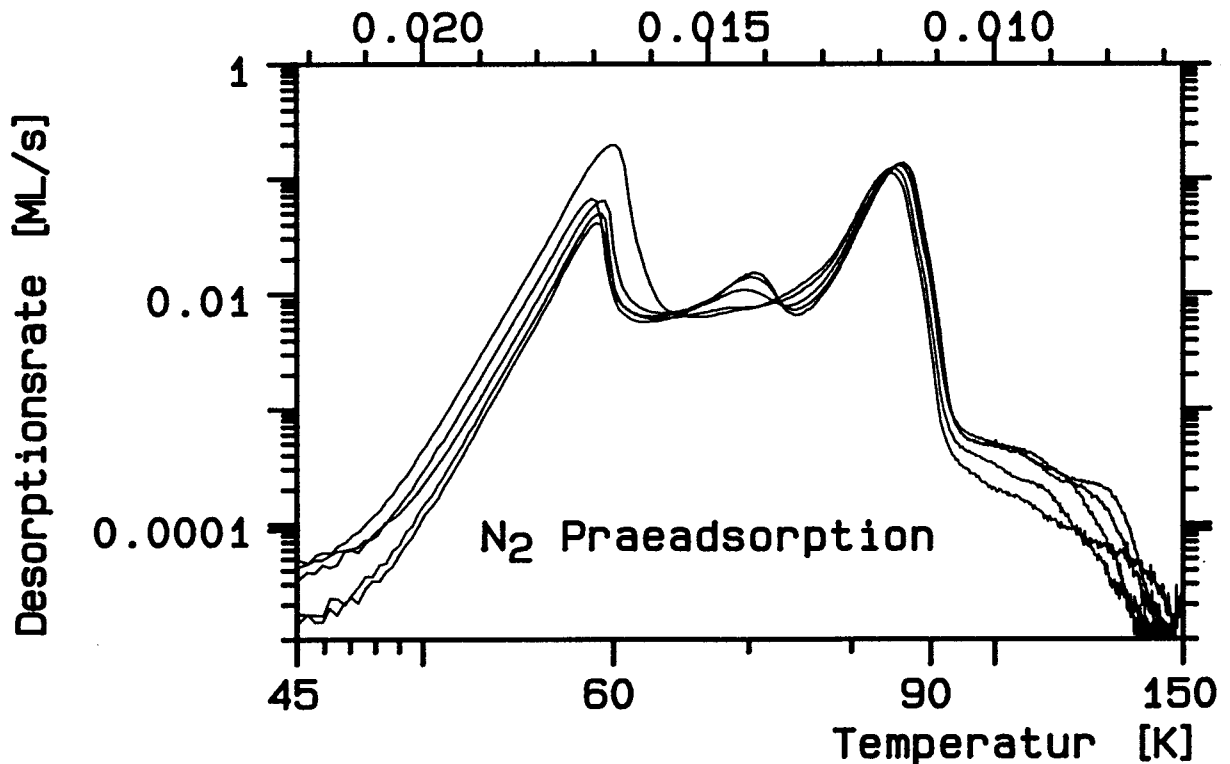


Abbildung V.B.106: Einfluß der Stickstoff- Präadsorption auf Xenon- TPD- Spektren der kohlenstofffreien Probe C2: Die N<sub>2</sub>- Vorbedeckung beträgt mit abnehmendem Phasenübergangspack: 0, 1, 4, 10 und 20 % ML.

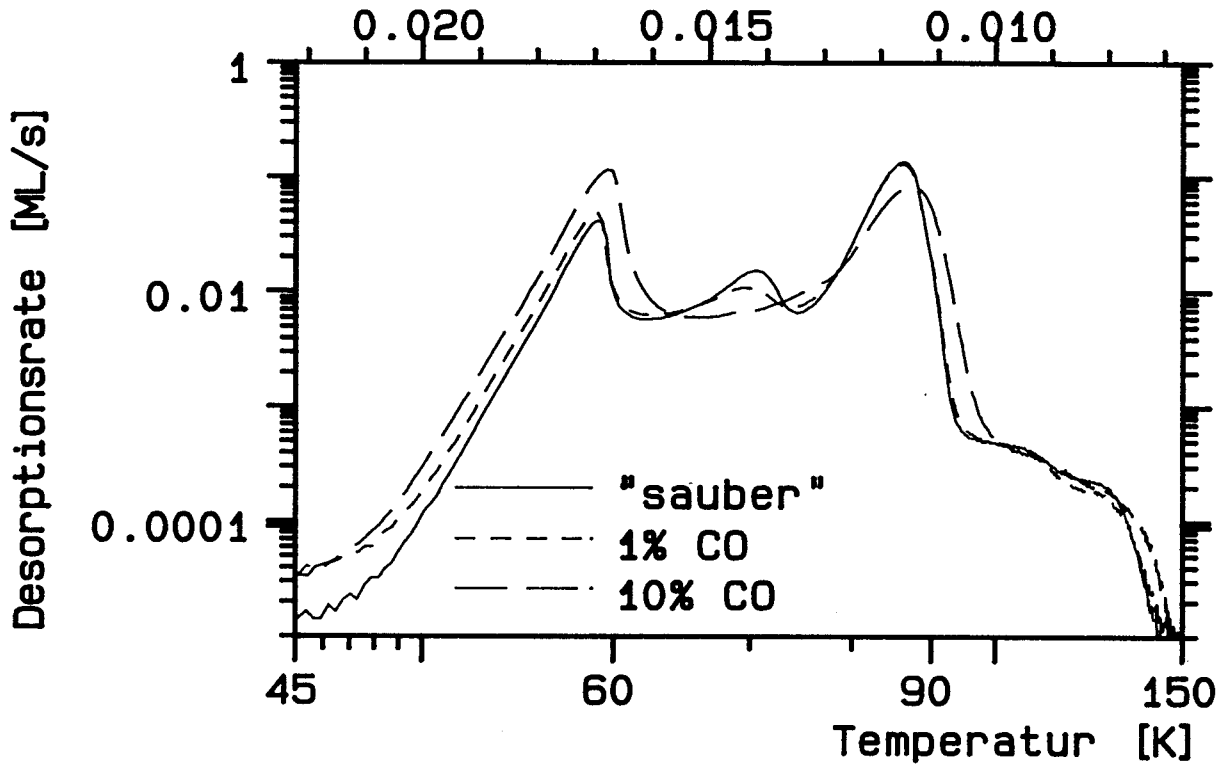


Abbildung V.B.107: Xenon-TPD-Spektren der kohlenstofffreien Probe C2 bei CO-Präadsorption. Eine jeweils gleiche Menge Xe wurde auf die mit 0, 1 % und 10 % CO vorbedeckte Probe gebracht.

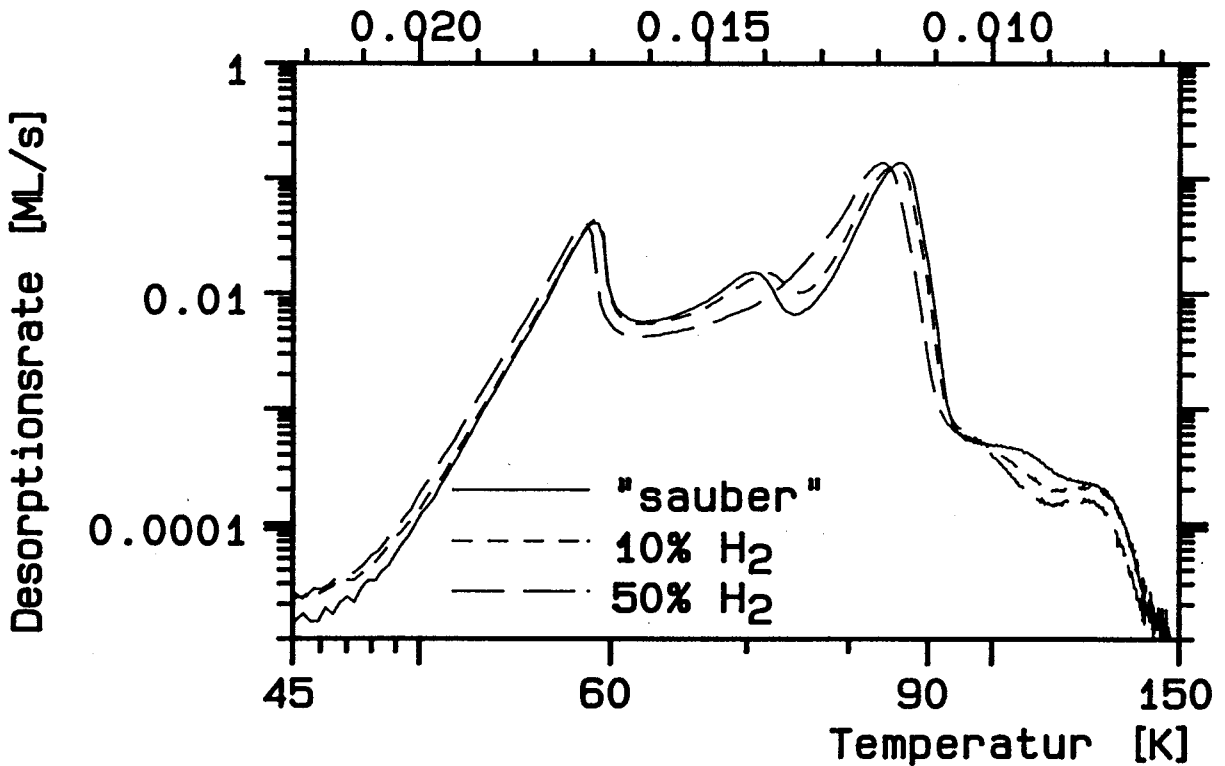


Abbildung V.B.108: Einfluß der Wasserstoff-Präadsorption auf Xenon-TPD-Spektren der kohlenstofffreien Probe C2: Die H<sub>2</sub>-Vorbedeckung beträgt mit abnehmendem Phasenübergangspunkt: 0, 10 und 50 % ML (dosiert bei 6.5 K).

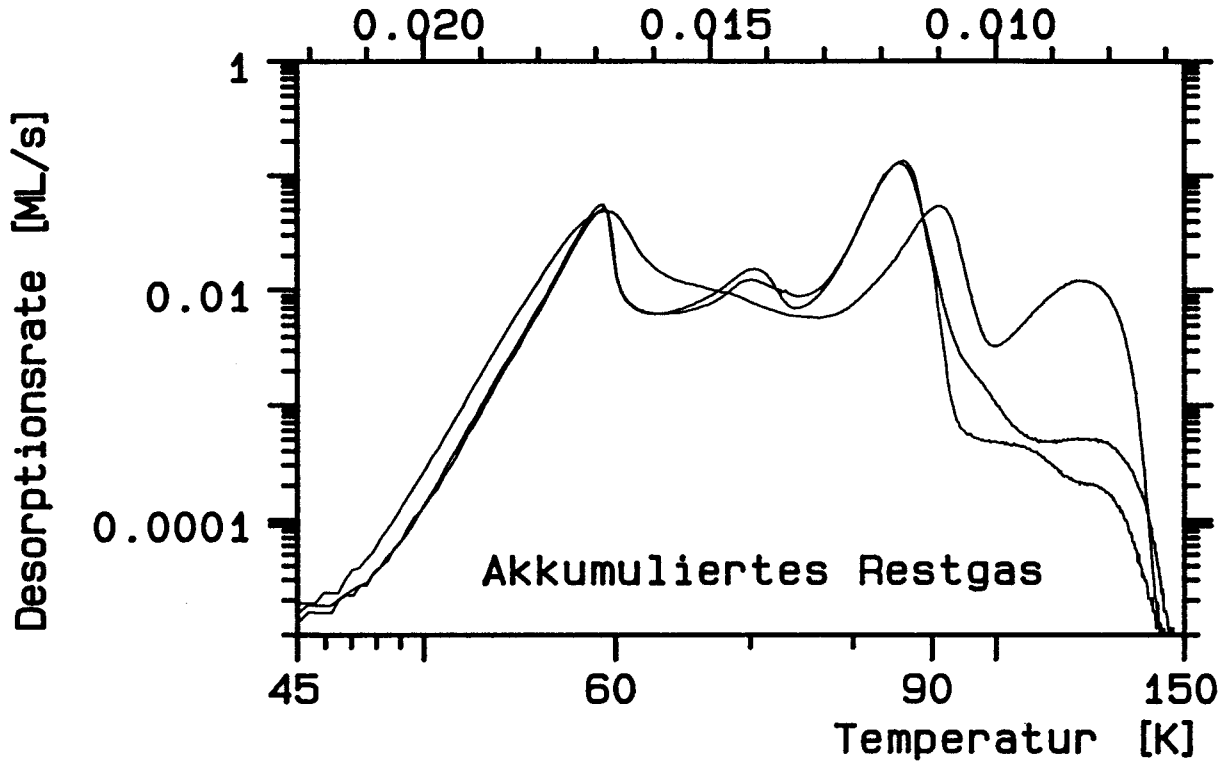


Abbildung V.B.109: Xenon- TPD- Spektren bei Restgas- Akkumulation auf der Probe. Mit abnehmenden Maximum bei 120 K: Restgasakkumulation, nach Tempern (20 s bei 1580 K) und saubere Probe.

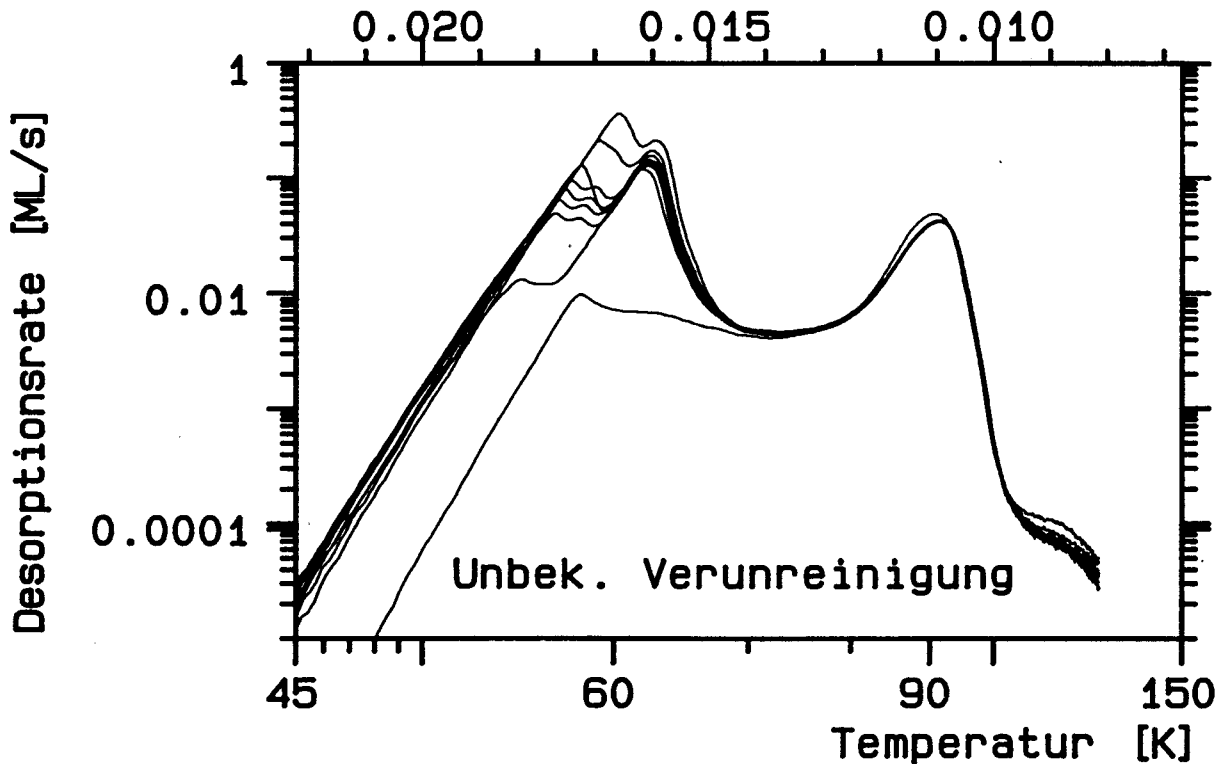


Abbildung V.B.110: Xenon- TPD- Spektren bei Anwesenheit einer unbekanntes Verunreinigung, die sich durch Tempern bei 1580 K entfernen ließ. Die dritte Lage zeigt in diesen Spektren eine Doppelstruktur.

**Tabelle V.B.2:** Neondesorption von Störstellen

Probe	A	B	C1	C2	C3
Neon [% ML]	2.7	0.02	0.05	–	0.63
Xenon [% ML]	–	–	0.52	0.88	–

#### V.B.4.d Getemperte Schichten, Zwischenzustand

Der 'normale' Zwischenzustand, d.h. bei unterdrücktem Phasenübergang, soll wieder auf seine Übereinstimmung mit den verschiedenen Modellen getestet werden. In Abb.111 sind getemperte Spektren im interessanten Bedeckungsbereich dargestellt. Die Heizrate beträgt hier 0.5 K/s, daher die geringfügig tieferen Peaklagen verglichen mit den vorangehenden Abbildungen.

Zunächst zu dem Peak in der Flanke des Monolagenpeaks. Es handelt sich hierbei um eine Verunreinigung durch Öl. Das Öl ist durch unkontrolliertes Auftauen der Kühlfalle der Diffusionspumpe in die Kammer gelangt und tritt dort weder durch einen höheren Basisdruck, noch durch Peaks im Massenspektrum des QMS in Erscheinung. Bei eingekühltem Halter wird durch dessen Pumpwirkung der überwiegende Teil des Öls, das sich im Gleichgewicht mit der Kammerwand befindet, auf die Halteroberfläche kondensiert. Die Probe wird also während der Messungen keiner neuen Öldosis ausgesetzt. Versucht man das vorhandene Öl jedoch durch Heizen auf 1570 K zu entfernen, so steigt die adsorbierte Ölmenge, da bei dieser Probertemperatur Teile des Halters auftauen.

Das Öl scheint, außer dem Peak bei 78 K, keinen weiteren Einfluß auf das Desorptionsverhalten zu haben. Die Spektren werden daher wie solche behandelt, die auf einer kohlenstoffverunreinigten Probe gemessen wurden und dort verwendet, wo solche nicht zur Verfügung stehen.

Die Spektren der Abb.111 wurden auf der Probe C1 aufgenommen. Sie zeigen die gleiche Trennung in eine steile Anstiegsflanke, deren Position mit der Bedeckung variiert, und einen bedeckungsunabhängigen flachen Teil wie sie bereits bei den leichteren Edelgasen zu beobachten war. Zwischen 55 und 77 K desorbieren, ohne die 2. Lage, 0.15 ML. Dies entspricht einem Ausdehnungskoeffizienten von  $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Die Wärmeausdehnung in einem großen Xenonkristall beträgt  $0.23 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Wie bei Argon und Krypton ist das Verhältnis 15. Aus der Messung der LEED-Parameter auf kohlenstofffreier Probe, also mit Phasenübergang, wurde im vorigen Kapitel der Kompressionsanteil des Ausdehnungskoeffizienten der 2. Lage zu  $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  bestimmt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit der LEED-Untersuchung scheinen 1. und 2. Lage sich gleichstark auszudehnen.

Die Variation der Heizrate im Bereich von 0.03 bis 10 K/s, dargestellt in Abb.112, ergibt erwartungsgemäß keinen Einfluß auf den Zwischenzustand. Extrahiert man den relevanten Bereich und stellt ihn in ML/K dar (Abb.113), so kann man sehen, daß

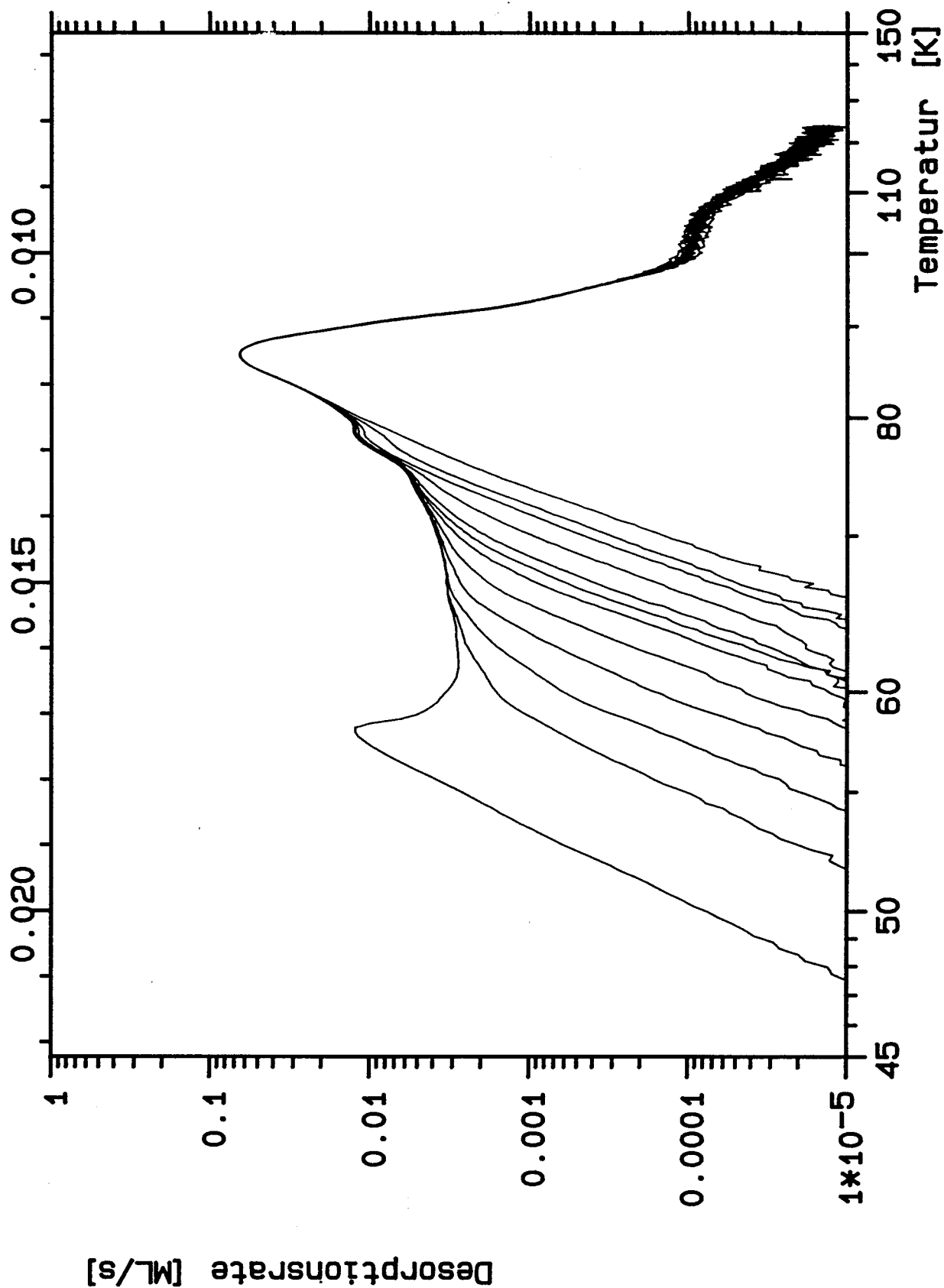


Abbildung V.B.111: Zwischenbereich bei getemperten Xenon- TPD- Spektren auf der kohlenstoffhaltigen Probe C1. Der durch Öl- Verunreinigungen entstandene Peak bei 78 K ändert nichts an den Eigenschaften des Zwischenzustandes.

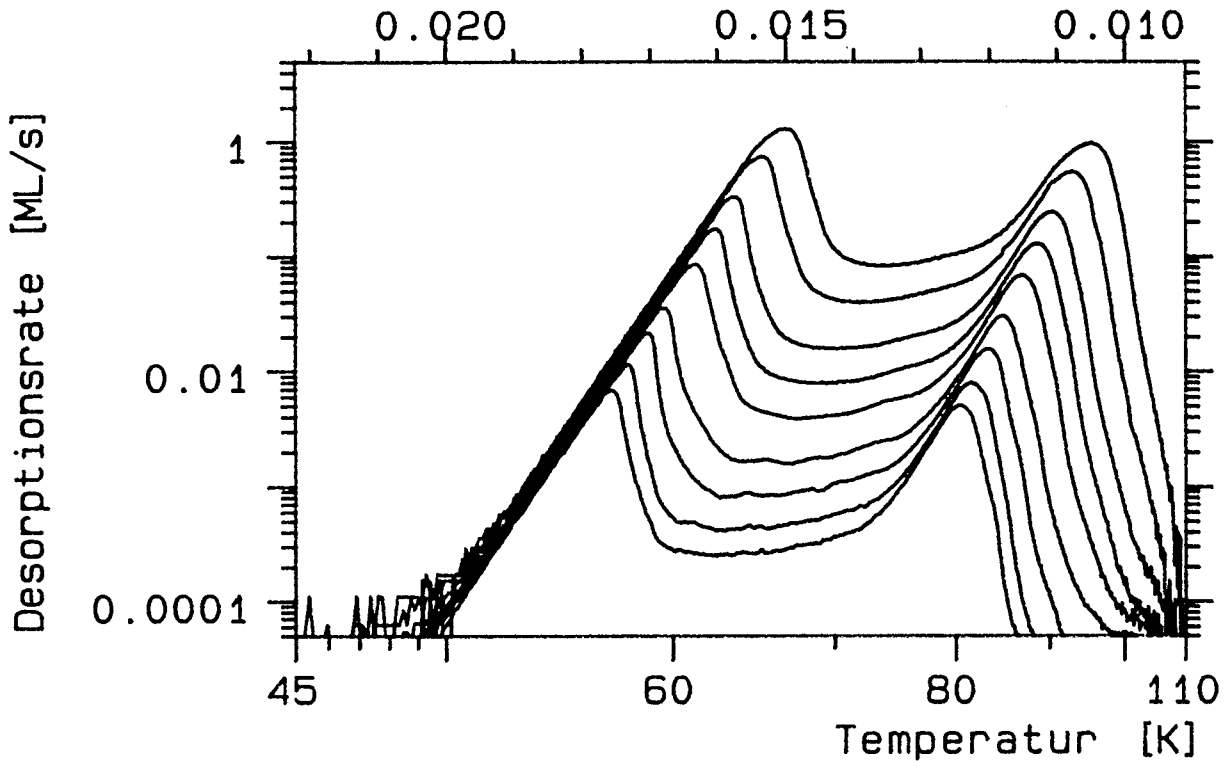


Abbildung V.B.112: Heizratenvariierte Xenon-TPD-Spektren mit Startbedeckungen um 1.5 ML, die auf der kohlenstoffverunreinigten Probe C1 gemessen wurden. Die Heizrate betrug 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 und 10 K/s.

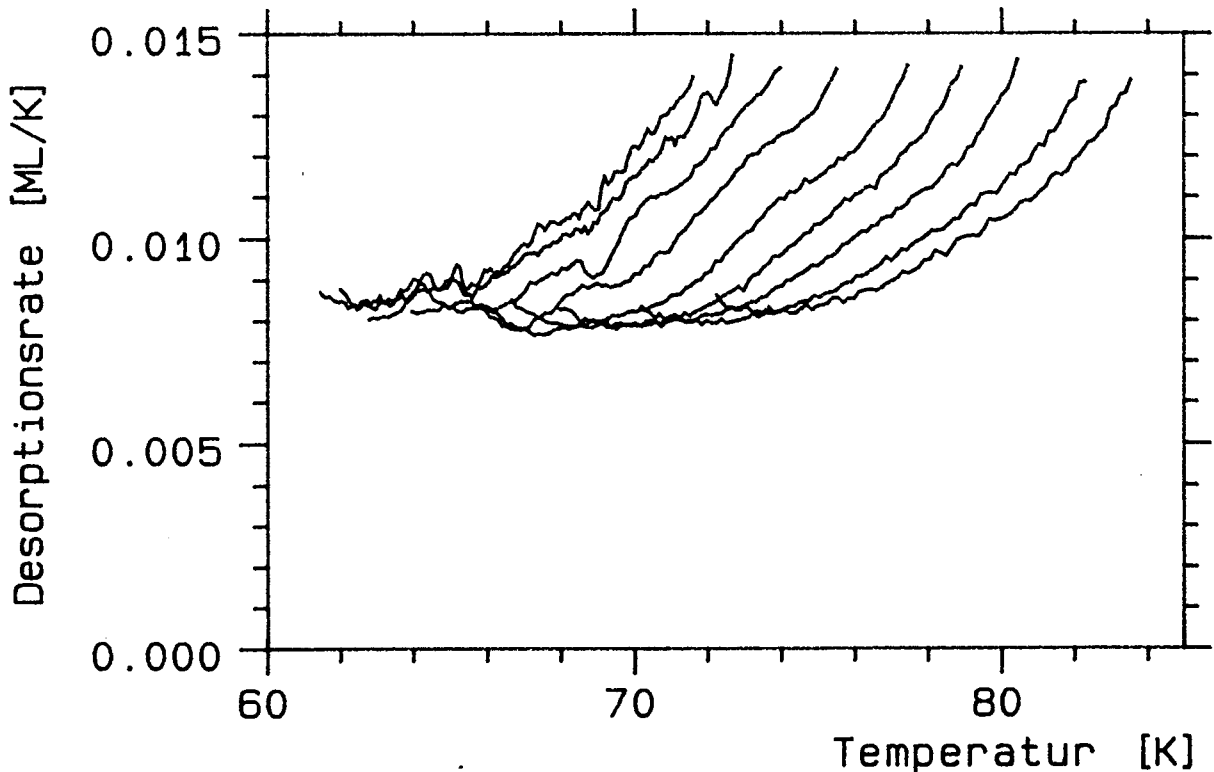


Abbildung V.B.113: Bereich des Zwischenzustandes der heizratevariierten Spektren der Abb. V.B.112, wobei die Desorptionsrate in ML/K angegeben ist.

die Kurvenstücke als ganzes heizratenunabhängig sind, der Schwerpunkt verschiebt sich nicht. Die Steigungen der einzelnen Kurven sind damit jedoch nicht in Übereinstimmung. Das einfache Wärmeausdehnungsmodell 1, wie es bei Argon diskutiert wurde, muß daher auch für Xenon verworfen werden.

Auch das Modell 2, das diesen Zustand als Desorption aufgrund der überschüssigen Gasmenge im Zusammenhang mit einem Phasenübergang erklärt, muß verworfen werden, da bei Xenon dieser Phasenübergang ja explizit in H RTPD beobachtbar ist und er in der hier diskutierten Präparation gerade nicht auftritt.

Schließlich bleibt das Entropiemodell 3. Auch hier wieder die bekannten Schwierigkeiten zu erklären, warum die Lochgenerationsrate an die 'normale' Desorptionsrate gekoppelt ist, warum also die Zahl der pro Temperaturintervall desorbierenden Atome nahe dem Einsatzpunkt des Monolagenpeaks heizratenunabhängig ist.

Erneut ist keines der untersuchten Modelle widerspruchsfrei. Für eine Lösung der Widersprüche wird wieder auf die Diskussion in Kapitel V.I verwiesen.

Was ändert sich, falls der Phasenübergang in H RTPD beobachtbar wird, also auf der sauberen Probe?

Abb.114 zeigt getemperte Schichten auf der Probe C2. Die desorbierende Menge wird durch den Phasenübergang nicht beeinflusst, der lineare Ausdehnungskoeffizient ist also der gleiche wie oben beschrieben. Auch der Verlauf mit steiler bedeckungsabhängiger Anstiegsflanke und flacher, bedeckungsunabhängiger Fortsetzung stimmt, bis auf den Phasenübergang selbst, mit der Abb.111 überein.

Dieses einfache Bild ändert sich jedoch, falls man die Heizrate variiert (Abb.115). Bei Heizraten von 0.02 bis 5 K/s besteht weitgehende Übereinstimmung mit Abb.114, von dem Phasenübergangspeak abgesehen. Bei höheren Heizraten verändert sich der Peak stark: Die zunächst ca. 1.5 Zehnerpotenzen hohe Anstiegsflanke des Monolagenpeaks verkürzt sich mit steigender Bedeckung, um schließlich bei 50 K/s zusammen mit dem Bereich zwischen der 1. und 2. Lage fast eine Gerade zu bilden. Der Phasenübergangspeak wird dabei rapide kleiner.

Die wichtigste Frage lautet zunächst: 'Ist das ein Artefakt oder nicht?'. Es gibt eine Reihe von meßtechnischen Gründen, die eine solche Verschmierung hervorrufen können:

- \* Die Zeitkonstante der Detektorkappe
- \* Die Zeitkonstante der Meßelektronik
- \* Die Temperaturgradienten über den Kristall

Zunächst zur Zeitkonstante der Kappe. Aus Abb.115 ist ersichtlich, daß sie wohl kaum für die Verschmierung verantwortlich sein kann, da auch die abfallende Flanke des Spektrums mit 50 K/s, unter Berücksichtigung der Zeitverzerrung der Darstellung, noch



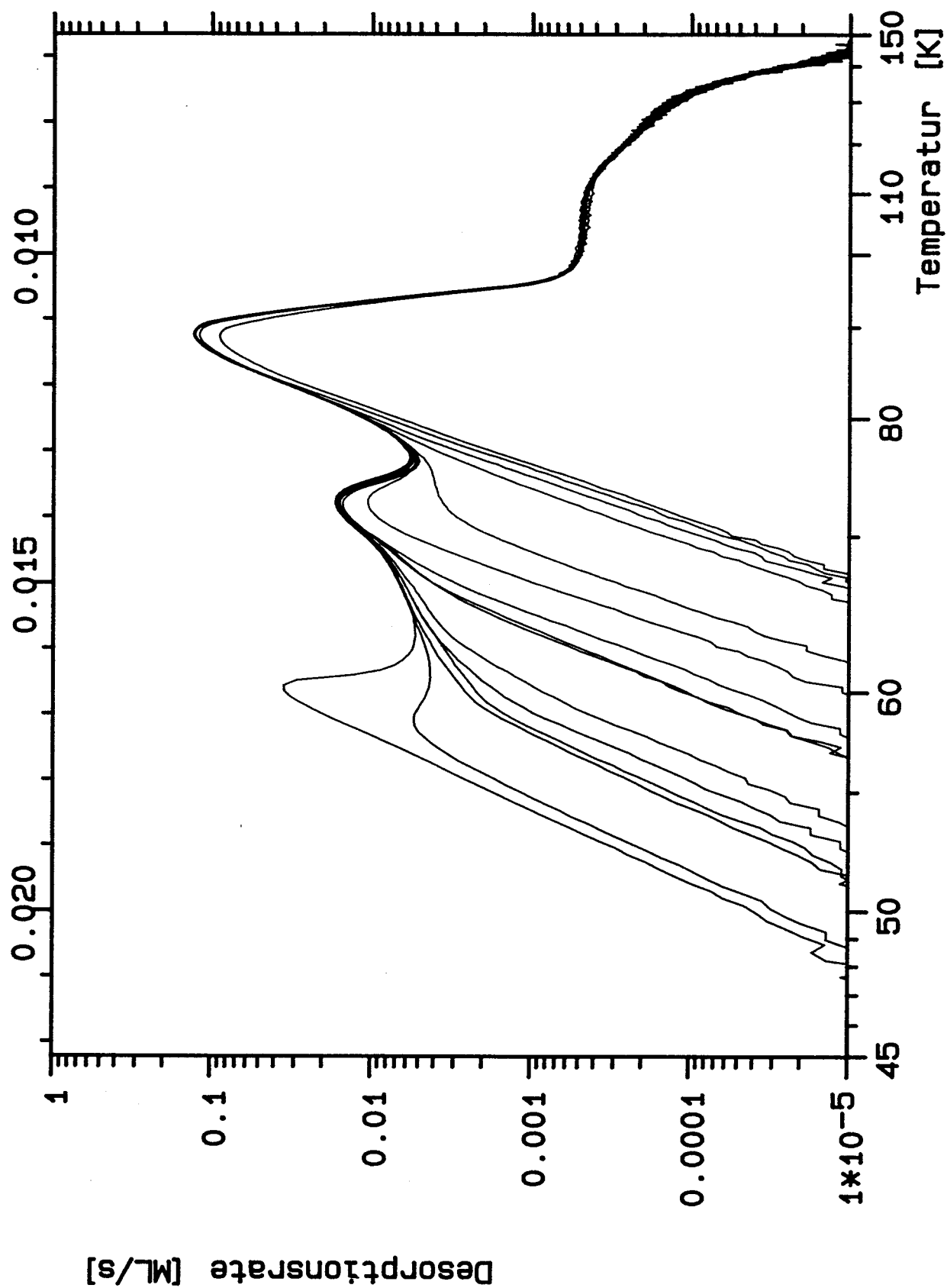


Abbildung V.B.114: Getemperte Xenon- TPD- Spektren mit Startbedeckungen im Bereich des Phasenüberganges, die auf der kohlenstofffreien Probe C2 gemessen wurden.

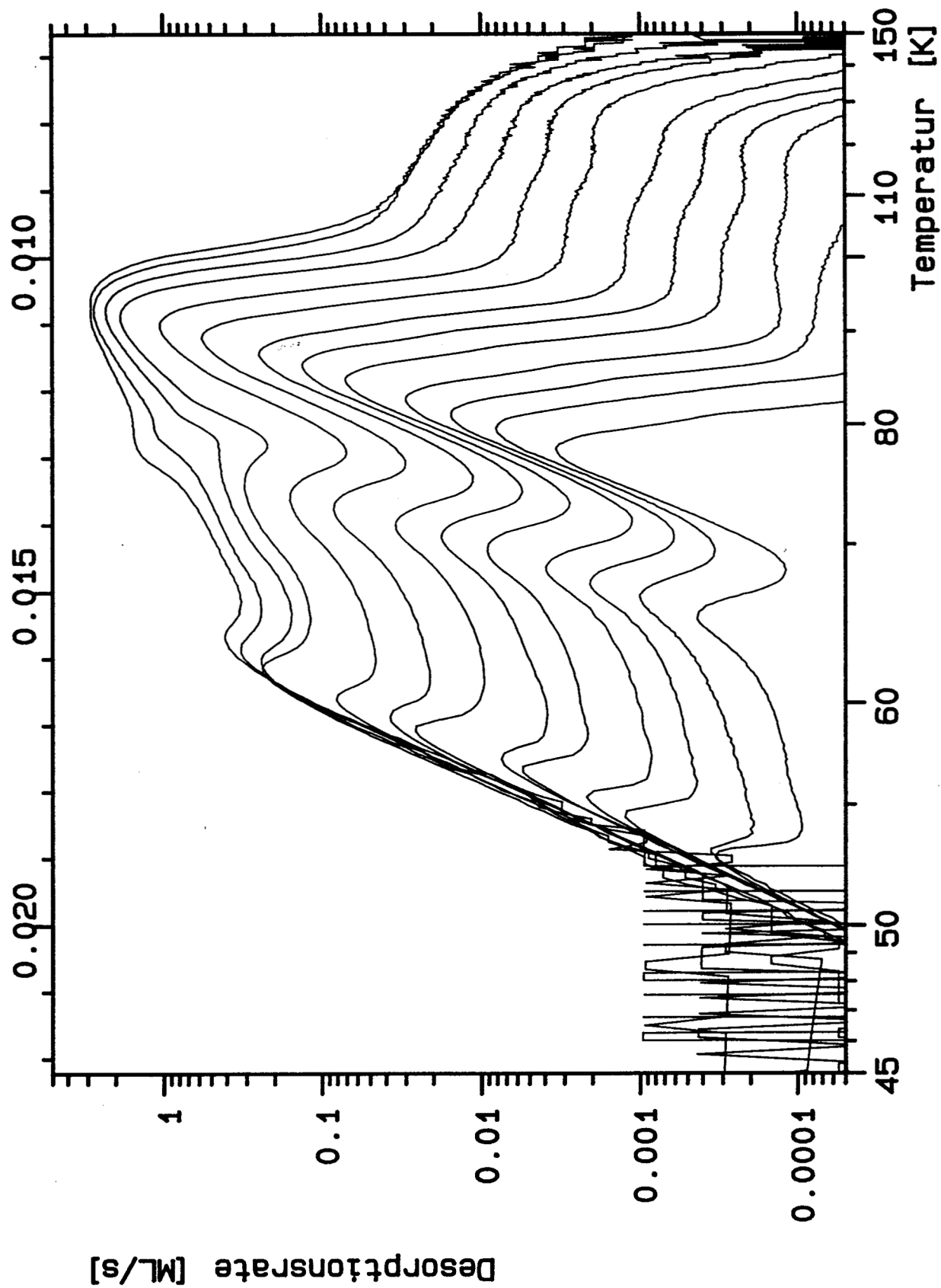


Abbildung V.B.115: Die heizratenvariieren Spektren Abb. V.B.99, die auf der sauberen Probe C2 gemessen wurden.

beinahe die gleiche Steilheit aufweist wie das Spektrum mit 0.02 K/s. Die im experimentellen Teil angegebene Zeitkonstante von 8 ms bedeutet bei 50 K/s eine Verschmierung von 0.4 K, ein in diesem Zusammenhang unbedeutender Wert.

Ähnliches gilt für die elektronische Zeitkonstante. 512 Punkte in einem Intervall von ca. 150 K ergeben eine Auflösung von ca. 0.3 K. Die übrigen Zeiten (Vorverstärker usw.) sind erheblich kürzer. Auch hier zeigt die abfallende Flanke die Unwichtigkeit dieses Effekts.

Schließlich bleibt der Temperaturgradient über die Probe. Mit Hilfe der Multilagen-desorption von Neon wurde die Temperaturdifferenz auf der Probe zu 0.025 K bestimmt. Dieser Wert gilt jedoch bei der hohen thermischen Leitfähigkeit der Probe im Bereich von 9 K und bei kleinen Heizströmen. Für die applizierte Heizleistung bei 50 K/s kann man eine Steigerung um den Faktor 10 bis 50 gegen den Neonwert abschätzen. Die Wärmeleitung ändert sich um den Faktor 5. Daraus ergibt sich für die auf der Probe herrschende Temperaturdifferenz 1 bis 5 K. Die Breite des noch aufgelösten Peaks der 2. Monolage an beiden Flanken legt eher eine Gesamtunschärfe im Bereich von 2 bis 3 K nahe. Die abfallende Flanke des Monolagenpeaks läßt allerdings auch eine Gesamtunschärfe von 10 K möglich erscheinen.

Welche Temperaturdifferenz ist notwendig um das 'Verschwinden' des Phasenübergangspeaks zu erklären? Wie aus dem Verleich von Abb.114 und 111 hervorgeht, besteht der Einfluß des Phasenübergangs im wesentlichen in einer Erhöhung der Rate im unteren Temperaturbereich und einer Senkung im oberen Bereich. Das Integral über die beiden Änderungen ist konstant. Die Ratenänderungen erstrecken sich über einen Bereich von ca. 10 K.

Damit ist es im Prinzip möglich das Verschwinden dieses Peaks als Artefakt zu erklären. Neben dieser Verschmierung ist auch die Anstiegsflanke des Monolagenpeaks erheblich abgeflacht. Dieser Effekt umfaßt mindestens 20 K, weswegen er meßtechnisch nicht mehr erklärt werden kann. Insgesamt scheinen die Veränderungen durch die Heizratenvariation an der Grenze dessen zu liegen, was meßtechnisch erklärbar ist.

Erklären wir versuchsweise die Veränderungen mit der Relaxationszeit des Phasenübergangs: Bei 40 K/s ist der Phasenübergang gerade noch sichtbar und erstreckt sich über 10 K. Die Zeitkonstante ergibt sich daraus zu 0.25 s. Als mittlere Zeit zwischen den Hoppingvorgängen einzelner Atome bei 90 K kann man mit einem Vorfaktor  $k = 10^{13}$  und einer Hoppingbarriere  $E = 1800 \text{ K} \cdot 10^{-4} \text{ s}$  abschätzen. Geht man von der Notwendigkeit aus, eine Terrasse mit ca.  $100 \cdot 100$  Atomen korreliert zu bewegen, sind Zeiten im Sekundenbereich plausibel. Die genannten Hoppingparameter haben jedoch in Anbetracht der Verschiebung von zum Teil weniger als einem Gitterplatz nur begrenzte Bedeutung. Hier sei noch einmal an die langen Relaxationszeiten für das System Xe auf Ag(111) erinnert [5], sie gelten zwar für den Temperaturbereich um 10 K, lassen jedoch auch für höhere Temperaturen beobachtbare Zeitkonstanten erwarten.

Um zu einer eindeutigen Aussage zu gelangen, wurde die fragliche Heizratenvariation

mit einer anderen Probenaufhängung wiederholt: Um die Temperaturdifferenz auf der Probe gering zu halten, wurde der Abstand zwischen den Aufhängungsdrähten auf ca. 30 % des alten Wertes reduziert. Die Probe war außerdem ca. 1.5 mal so dick wie die vorher verwendete Probe C. Heizratenvariation war mit dieser Anordnung jedoch nur bis 30 K/s möglich, da der Probenstrom dann nicht mehr ausreichte. Die Heizrate wurde zwischen 5 und 30 K/s variiert. Die Höhe des Phasenübergangs blieb davon unbeeinflusst. In Abb.115, auf der Probe C, ist bei 30 K/s der Phasenübergangsspeak hingegen bereits auf 30 % seiner maximalen Amplitude zurückgegangen.

Damit sind die Veränderungen der Spektren durch Heizratenvariation eindeutig auf Temperaturdifferenzen auf dem Substrat von ca. 10 K bei 50 K/s zurückgeführt.

Im folgenden soll auf das 3D-Wachstum und den Einfluß des Temperns eingegangen werden.

Im Bereich von 50 bis 70 K tritt in Abb.98 und 101 Desorption auf, bevor die 1. Lage gefüllt ist. Auf der kohlenstoffkontaminierten Probe (Abb.104) sind diese 3-dimensionalen Anteile ab ca. 0.4 ML Gesamtbedeckung zu beobachten. Auf der 'sauberen' Probe setzen sie erst ab 0.66 ML ein. In beiden Präparationen kann man beobachten, daß die Adsorbatschicht inhomogen ist: Der Phasenübergang setzt in verschiedenen Bereichen der Probe C3 bei unterschiedlichen Gesamtbedeckungen ein. Ab 0.82 ML ist er als Peak sichtbar, bei 1.12 ML ist er gesättigt. Für die kohlenstoffkontaminierte Probe ergibt sich ein Bereich von 0.82 ML bis 1.14 ML. Auch auf der Probe C1 ergibt sich der gleiche Mischbereich der Lagen (ohne Abbildung).

Weiter ist die Bedeckung wichtig, ab der die Anstiegsflanken mit dem Endwert der entsprechenden Lage zusammenfallen. Auf der sauberen Probe geschieht das ab 1.3 ML im Fall einer ungetemperten Schicht, getempert ab 1.1 ML (Abb.114). Der Übergang von der 2. zur 3. Lage erstreckt sich von 1.95 bis ca. 2.1 ML.

Als letzte Serie wurde in Abb.116 von der ölverschmutzten Probe C1 eine getemperte Xenonschicht desorbiert. Die Spektren unterscheiden sich nur unwesentlich von den ungetemperten Spektren der Abb.98. Der Übergangsbereich zwischen 2. und 3. Lage erstreckt sich von 1.9 ML bis ca. 2.1 ML, wird also bei Xenon durch Tempern nicht verkleinert.

#### V.B.4.e Diffusionseinsatz

Die LEED-Bilder von Xenon zeigen zwar keine Intensitätsminderung der Substratreflexe durch Tempern, die Schärfe der Adsorbatreflexe nimmt jedoch im Bereich von 20 bis 30 K zu. Wie bei Argon und Krypton kann auch in HRTPD Desorption in diesem Bereich beobachtet werden.

Zunächst eine Abschätzung des Temperaturbereichs in dem man nach den Erfahrungen mit den anderen Gasen diesen Peak erwartet: Die Peaktemperaturen der Mono- und Multilage betragen 60 und 90 K. Für einzelne Atome berechnen sich daraus 30 und 60 K auf den Multilagen und der Monolage, sowie ein Verhältnis von 2.0. Im Experiment sind

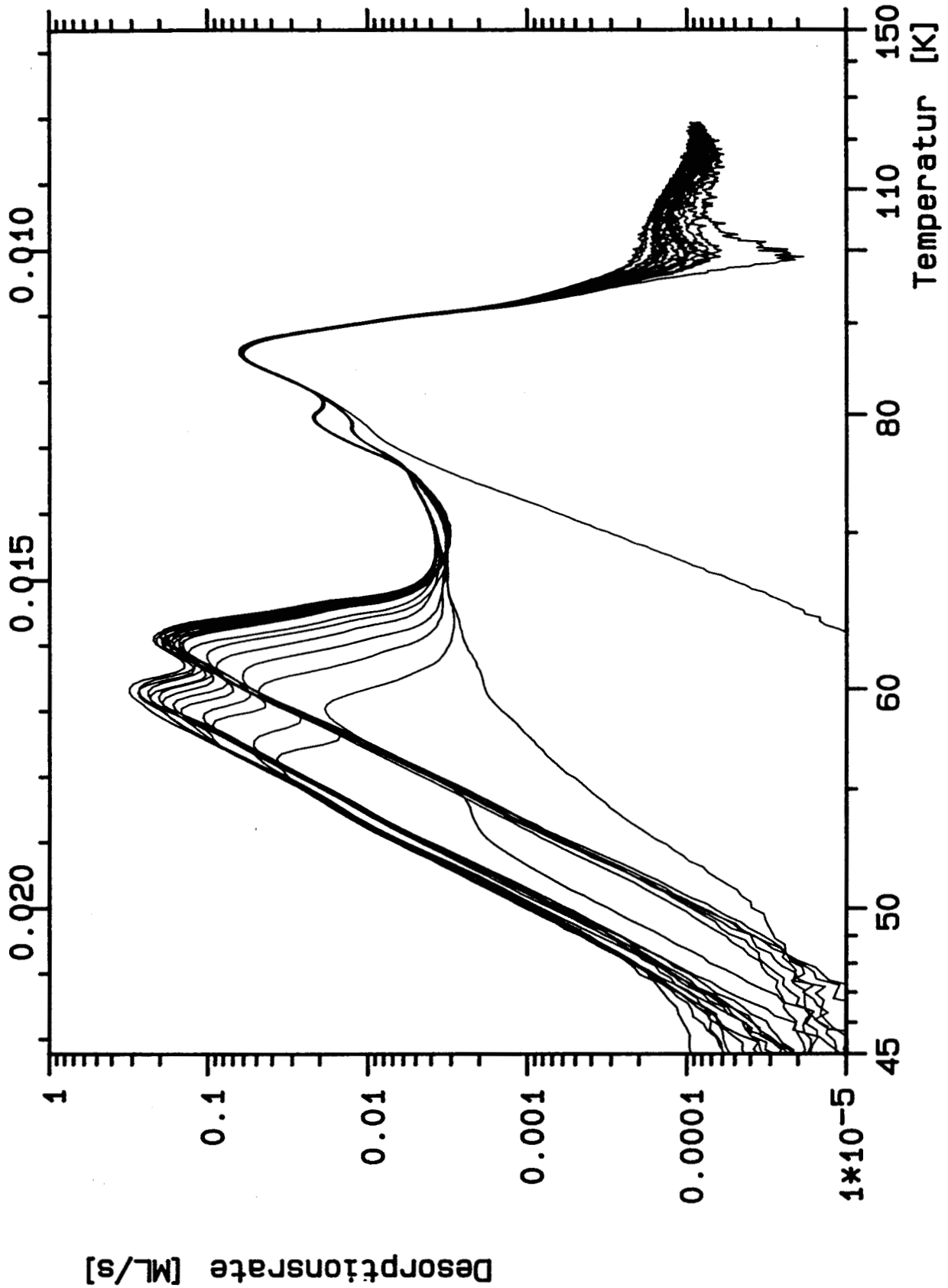


Abbildung V.B.116: Getemperte Xenon-TPD-Spektren auf der Öl-verschmutzten Probe C1. Die Startbedeckungen betragen bis zu 4.1 ML.

$\delta$  und  $\varepsilon$  sowohl auf der direkt adsorbierten Schicht (Abb.117) wie auf der getemperten Schicht (Abb.118) zu beobachten. Unabhängig von der Unterlage desorbiert  $\varepsilon$  bei 19 K und  $\delta$  bei 27 K, das Verhältnis ist 1.4.

Betrachten wir zunächst das Wachstumsverhalten auf der getemperten Schicht. Abb.119 zeigt den Verlauf der Summe von  $\delta$  und  $\varepsilon$ . Der Datensatz entspricht Abb.118 bzw. 116. Man kann mit Mühe eine Gerade durch die Punkte legen. Die Steigung der Summe beträgt  $6 \cdot 10^{-4}$  ML/ML oder, nach Berücksichtigung der notwendigen Dosis,  $9.5 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex. Nach Sättigung der 2. Monolage sättigt auch  $\delta$  und nur noch  $\varepsilon$  trägt zur Summe bei.

Auch eine ungetemperte Schicht zeigt bedeckungsproportionales Wachstum. In Abb.120 sind die Daten aus Abb.98 bzw. 115 aufgetragen. Die Gerade läßt sich hier perfekt anfitten. Als Steigung für die Summe ergibt sich  $10 \cdot 10^{-5}$  ML/Ex. Nach Sättigung der 1. Lage übernimmt  $\varepsilon$  die Hälfte der Summe, bei 3 ML scheint  $\delta$  gesättigt zu sein und ausschließlich  $\varepsilon$  liefert Beiträge.

Die Interpretation dieses Verhaltens kann wie bei Argon und Krypton erfolgen. Man geht von 3-dimensionalen Türmen aus, die beim Einsatz der Diffusion einzelner Atome abgeflacht werden. Da die Intensität der Substratreflexe dabei nicht abnimmt, sind die 'Täler' in der Xenonschicht vermutlich erheblich weniger tief.

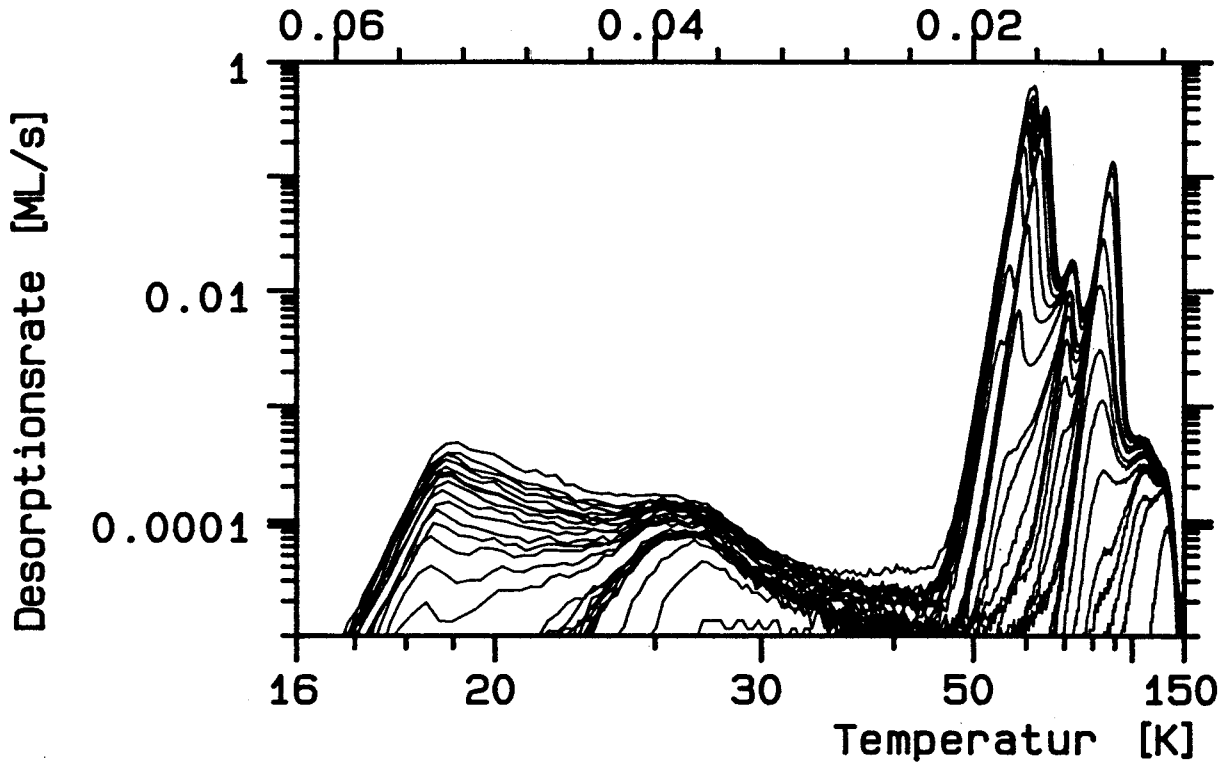


Abbildung V.B.117: Der gesamte Temperaturbereich der Desorption für die Spektren der Abb. V.B.98 (direkt adsorbiert). Die Tieftemperaturpeaks liegen bei 19 K ( $\epsilon$ ) und 27 K ( $\delta$ ).

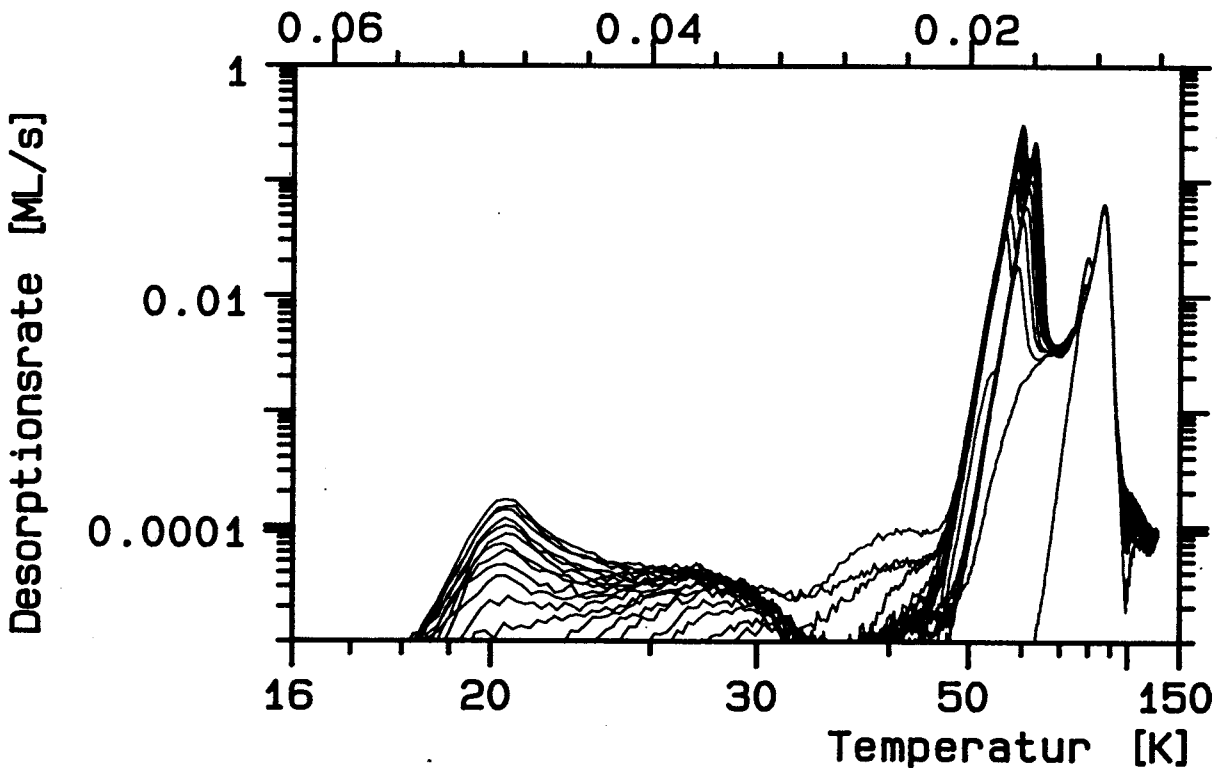


Abbildung V.B.118: Der gesamte Temperaturbereich für die Desorption der getemperten Spektren der Abb. V.B.116. Auch hier sind die Tieftemperaturpeaks  $\epsilon$  und  $\delta$  zu sehen.

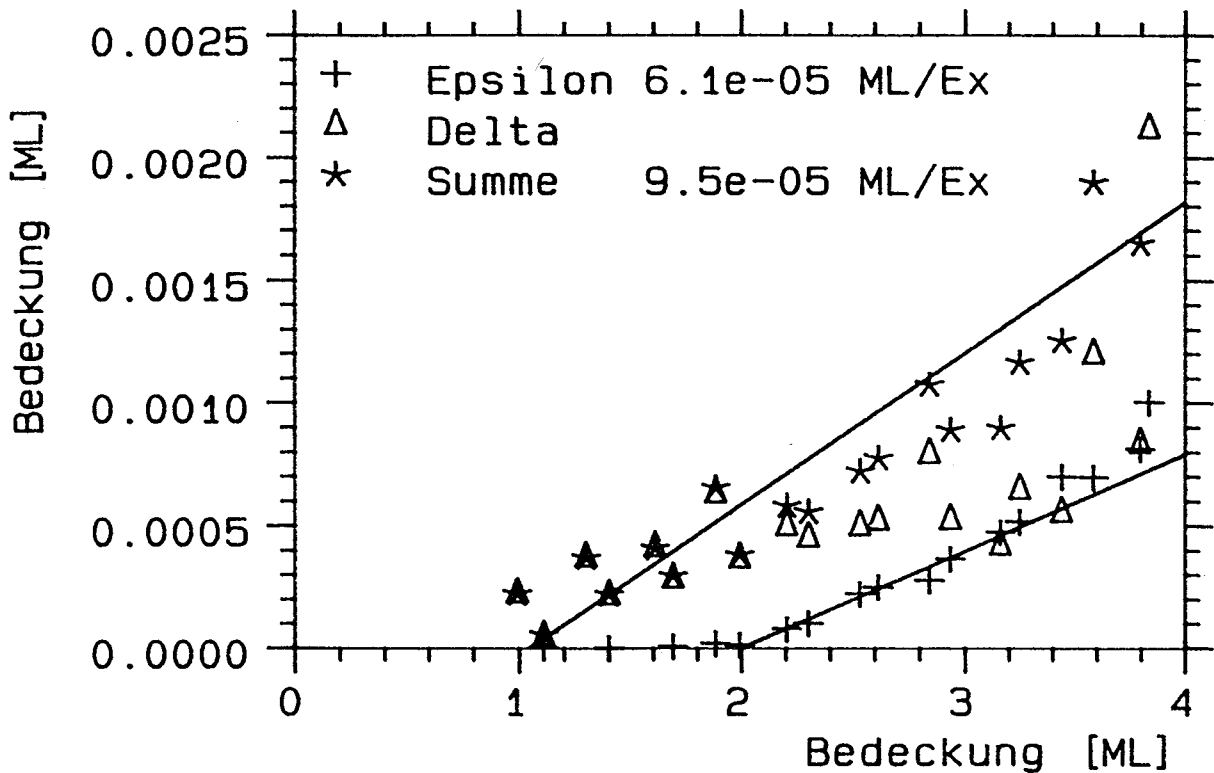


Abbildung V.B.119: In den Diffusionspeaks  $\delta$  und  $\epsilon$  desorbierende Intensität für die getemperten Xenon-TPD-Spektren der Abb. V.B. 118, aufgetragen gegen die Bedeckung in ML.

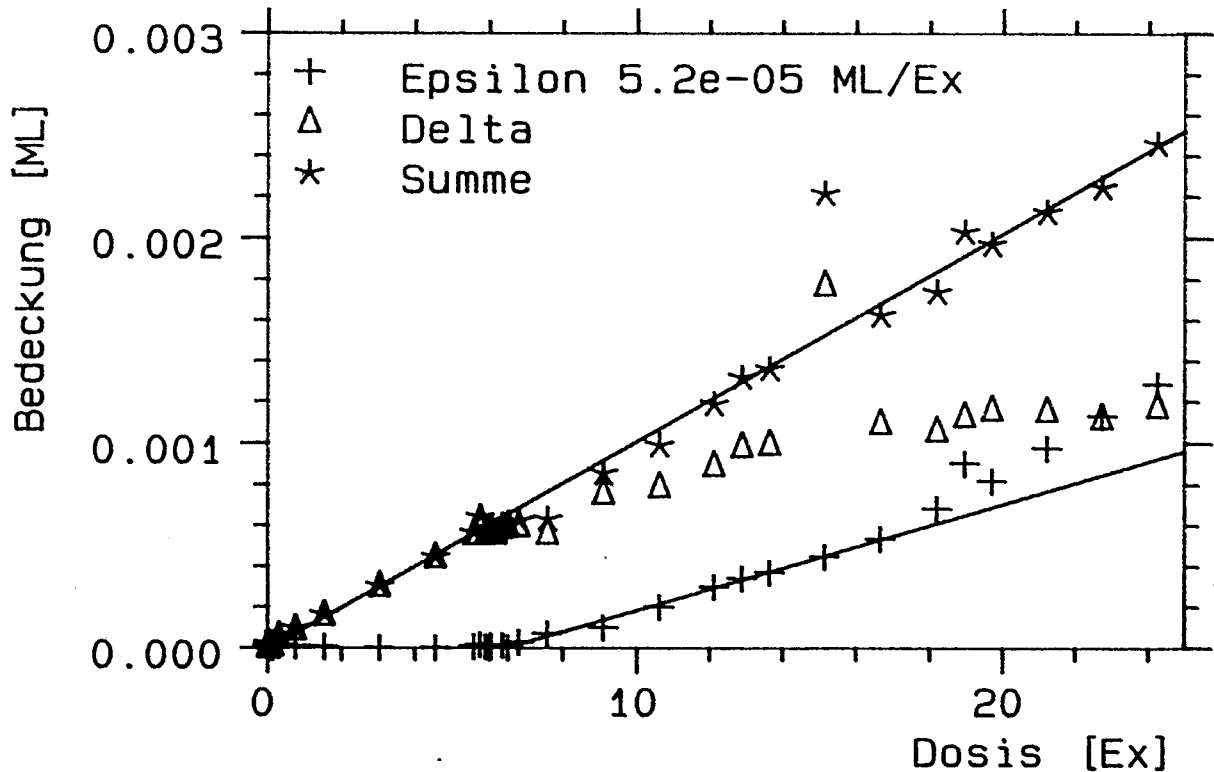


Abbildung V.B.120: In den Diffusionspeaks  $\delta$  und  $\epsilon$  desorbierende Intensität für die ungetemperten Xenon-TPD-Spektren der Abb. V.B. 117, hier aufgetragen gegen die Dosis.



## V.C Austauschprozesse zwischen den Adsorbatschichten

Im Zusammenhang mit dem Lagenwachstum von Neon wurden im vorigen Kapitel bereits Isotope eingesetzt, um zwischen einzelnen Lagen im Adsorbat zu unterscheiden. Schon bei der groben Betrachtung dieser Spektren wurde deutlich, daß sich die beiden Isotope während der Desorption entmischen und daß Austauschprozesse zwischen den Lagen stattfinden. Dieser Austausch soll im folgenden detaillierter untersucht werden.

Betrachten wir die Vorgänge, die in einer Adsorbatschicht auftreten können (Abb.1). Zur Vereinfachung nehmen wir epitaxiales Wachstum in der bereits adsorbierten Schicht an. Zunächst die Adsorption: Eine Substratoberfläche, die teilweise mit Adsorbat bedeckt sein soll, wird weiteren Gasatomen ausgesetzt. Wird die unbedeckte Oberfläche getroffen, so wird das Atom mit der Wahrscheinlichkeit  $s_0$  gebunden (a) oder mit  $1 - s_0$  reflektiert (b). Trifft das ankommende Atom ein adsorbiertes Atom, so bleibt es mit der Wahrscheinlichkeit  $s_1$  haften (c,d) oder es wird mit  $1 - s_1$  ein Atom in die 3D-Gasphase 'reflektiert' (e,f). Dabei müssen jedoch mehrere Kanäle unterschieden werden. Im Fall des Haftens kann dies auf der adsorbierten Lage geschehen ohne die restliche Konfiguration zu beeinflussen (c), oder der Prozeß kann mit einem Anheben eines Atoms aus der bereits adsorbierten Schicht verbunden sein (d). Falls das angehobene Atom in der 2. Lage verbleibt, was erst bei höheren Gesamtbedeckungen der Fall sein wird, kann der Prozeß durch Isotopenmarkierung der Lagen nachgewiesen werden. Die beiden möglichen Kanäle des Reflexionsfalls wurden bereits im Kapitel Adsorptionskinetik besprochen. Dort stand jedoch die Untersuchung der Isotopenverteilung in der 3D-Gasphase im Vordergrund. Der Prozeß f wurde mit AID (atom induced desorption) bezeichnet, er konnte bei hoher Gastemperatur (550 K) in geringem Umfang beobachtet werden. Aus der Sicht der auf der Oberfläche verbleibenden Atome spaltet er erneut in 2 Kanäle auf, da das stoßende Atom adsorbieren kann oder nicht. Ein ungebundener Endzustand für beide Atome ist jedoch aufgrund der dann hohen benötigten Anfangsenergie bei den hier verwendeten Gastemperaturen unwahrscheinlich. 'Nicht adsorbieren' kann also bedeuten, die Oberfläche unverändert zurückzulassen, abgesehen von Energie oder Impulstransfer (e), oder den Platz mit einem adsorbierten Atom zu tauschen, das in die 3D-Gasphase entweicht (f). Auch hier ist auf der Oberfläche durch Markierung der Schichten ein Nachweis möglich, jedoch nicht unabhängig vom diskutierten Prozeß d.

Ist auf dem Substrat bereits mehr als eine Monolage adsorbiert, so ergeben sich noch weitere Varianten (Abb.2). Sie sind jedoch alle auf das diskutierte Schema zurückzuführen. Hier interessiert in erster Linie inwieweit mit dem entsprechenden Prozeß eine Vermischung der Lagen verbunden ist. Dies ist die hier experimentell nachprüfbar Veränderung. Die Prozesse b, d, f und h bewirken eine Vermischung.

Bei der experimentellen Beobachtung treten noch weitere Komplikationen auf: Auch während der Desorption und im Temperaturbereich zwischen Adsorption und Desorp-

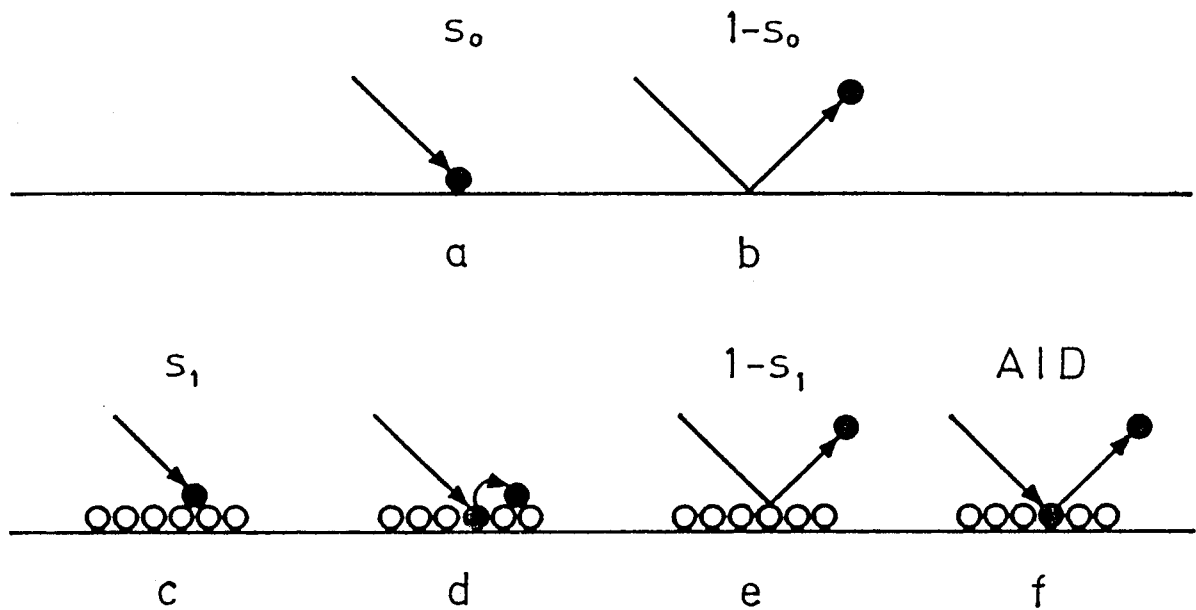


Abbildung V.C.1: Mögliche Prozesse beim Auftreffen eines Atoms auf eine unbedeckte (a,b) oder bedeckte (c-f) Oberfläche. Die Prozesse d und f führen zur Durchmischung der Schicht, die übrigen nicht.

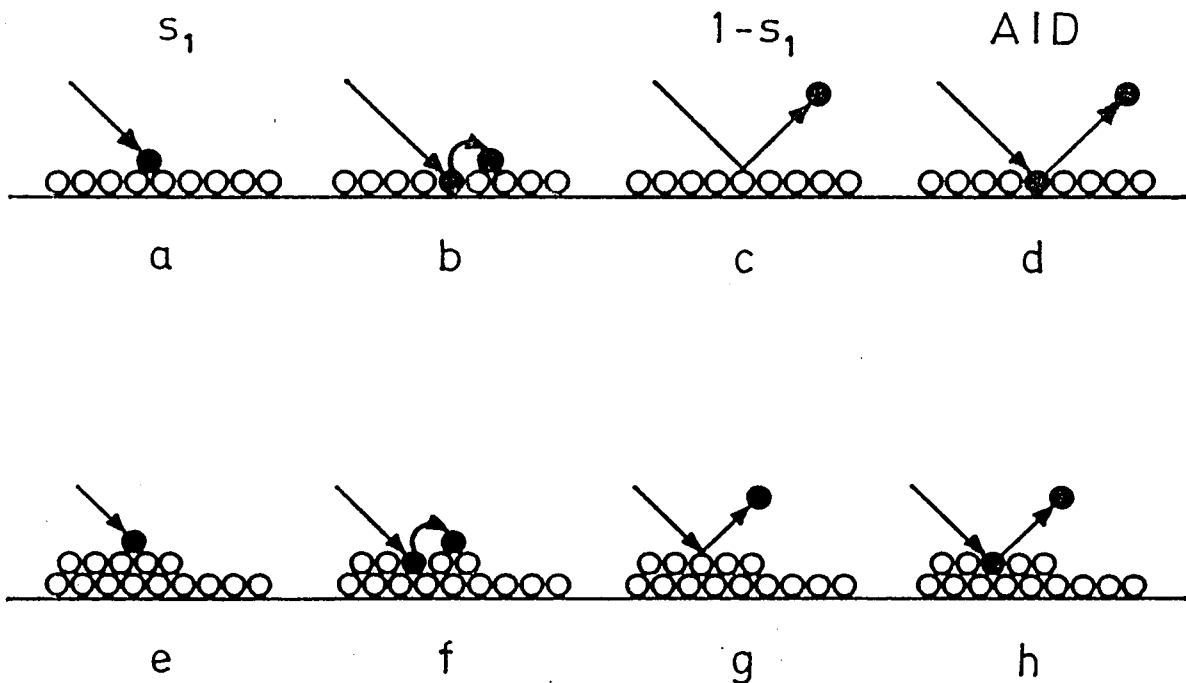
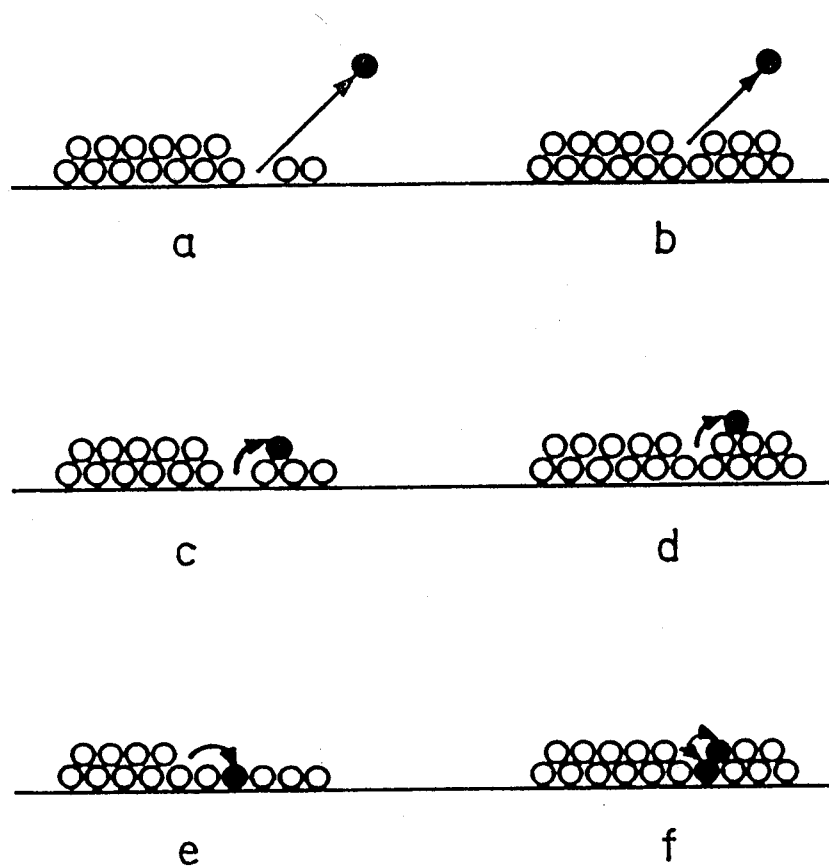


Abbildung V.C.2: Mögliche Prozesse beim Auftreffen eines Atoms auf eine mit einer (a-d) oder mehreren Lagen (e-h) bedeckte Oberfläche. Die Prozesse b und d bzw. f und h führen zur Durchmischung der ersten bzw. weiteren Lagen.



**Abbildung V.C.3:** Mögliche Schritte beim Desorptionsvorgang: Die Prozesse e (mit vorangehendem Schritt a oder c) und f tragen zur Durchmischung der ersten beiden Lagen bei.

tion kann Durchmischung der Lagen stattfinden (Abb.3). Die Prozesse a und b entsprechen der trivialen Desorption aus den beiden betrachteten Schichten. Sie bewirken keine Veränderung der restlichen Konfiguration. Beide hinterlassen jedoch eine Lücke in der entsprechenden Schicht. Diese Lücke kann auch entropiebedingt entstehen (c, d). Als Folge kann im Fall a bzw. c ein Atom aus der oberen Lage in diese Lücke eindringen (e). Schwieriger, da unwahrscheinlicher, wird es, sich einen Austausch im Fall b bzw. d vorzustellen. Dazu ist es notwendig, daß ein Atom der unteren Lage in die einzelne Lücke 'aufsteigt' und ein Atom der oberen Lage den freiwerdenden Platz einnimmt (f).

Alle Hoppingprozesse werden möglich, da es für die Atome nur notwendig ist, die Energiedifferenz zwischen den beiden Plätzen aufzubringen. Solange sie sich während des Vorgangs nicht erheblich von ihren nächsten Nachbarn entfernen, reicht dafür die Temperatur aus, die während der Desorption der 2. Lage herrscht. Summarisch betrachtet kann also Desorption aus der oberen oder der unteren Lage erfolgen, oder ein Lagenwechsel, dem hier unser Interesse gilt.

Experimentell gilt es zwischen der Vermischung der Lagen bei der Adsorption und bei der Desorption zu unterscheiden. Auf den ersten Blick scheint das unmöglich, da

kein Instrument zur Verfügung steht, das Auskunft über den Probenzustand zwischen Adsorption und Desorption gibt. Man kann jedoch den Einfluß eines der Austauschprozesse, den bei der Adsorption, so variieren, daß man durch Extrapolation auf seinen Gesamteinfluß schließen kann. Dies geschieht durch Variation der Gastemperatur:

Geht man davon aus, daß für den Austausch beim Auftreffen der Neonatome deren kinetische Energie maßgeblich ist, so liefert die Extrapolation zur Energie Null als restlichen Interlagenaustausch den Anteil des Desorptionsaustauschs. Die Gastemperatur kann im Experiment im Bereich von 30 bis 550 K variiert werden, sicher ausreichend um signifikante Ergebnisse zu erzielen.

### V.C.1 Meßprinzip und Schichtpräparation

Wie wird der Interlagenaustausch gemessen? Eine sehr aufwendige Präparation der Adsorbatschicht ist dazu notwendig. Zunächst werden ca. 1.5 ML  $\text{Ne}^{22}$  adsorbiert, die auf bekannte Weise zu einer Monolage getempert werden. Auf diese Schicht wird  $\text{Ne}^{20}$  mit ebenfalls ca. 1.5 ML aufgebracht. Auch diese Schicht wird wieder getempert. Die geschilderten ersten Schritte der Präparation gelten für alle hier betrachteten Schichten. Die folgenden Schritte variieren, um verschiedene Ausgangszustände in der 3. Lage zu erzielen. In jedem Fall wurden diese Lagen jedoch nicht mehr getempert, da der Unterschied in der Bindungsenergie dazu nicht mehr ausreicht.

**Tabelle V.C.1:** *Dosierschema der Isotope*

Typ	Lage					
	1	2	3 (%)	4 (%)	5	6
A	22	20	22(100)	22(100)	22	22
B1	22	20	20 (25)	22(100)	22	22
B2	22	20	22(100)	22 (50)	20	20
C	22	20	22(100)	20(100)	20	20
D	22	20	22 (50)	20(100)	20	20
E	22	20	22 (25)	20(100)	20	20
F	22	20	20(100)	20(100)	20	20

Abb.4 zeigt diesen Dosierverlauf in Einheiten der Bedeckung, wobei die Nulllinie dem Dosieren von  $\text{Ne}^{22}$  entspricht und  $\text{Ne}^{20}$  durch 1 dargestellt wird. Die Idee ist, die Konzentration in der 1. und 2. Lage jeweils bei deren Vollbedeckung zu messen und auf die Diffusion der 2. Lage in die 1. Lage zu schließen.

Bei der Auswertung ist die erste Monolage also der Detektor für den Interlagenaustausch, und wir müssen sicherstellen, daß ihre Anfangskonzentration durch keine der Veränderungen der höheren Lagen bei der Adsorption beeinflusst wird. Dies geschieht

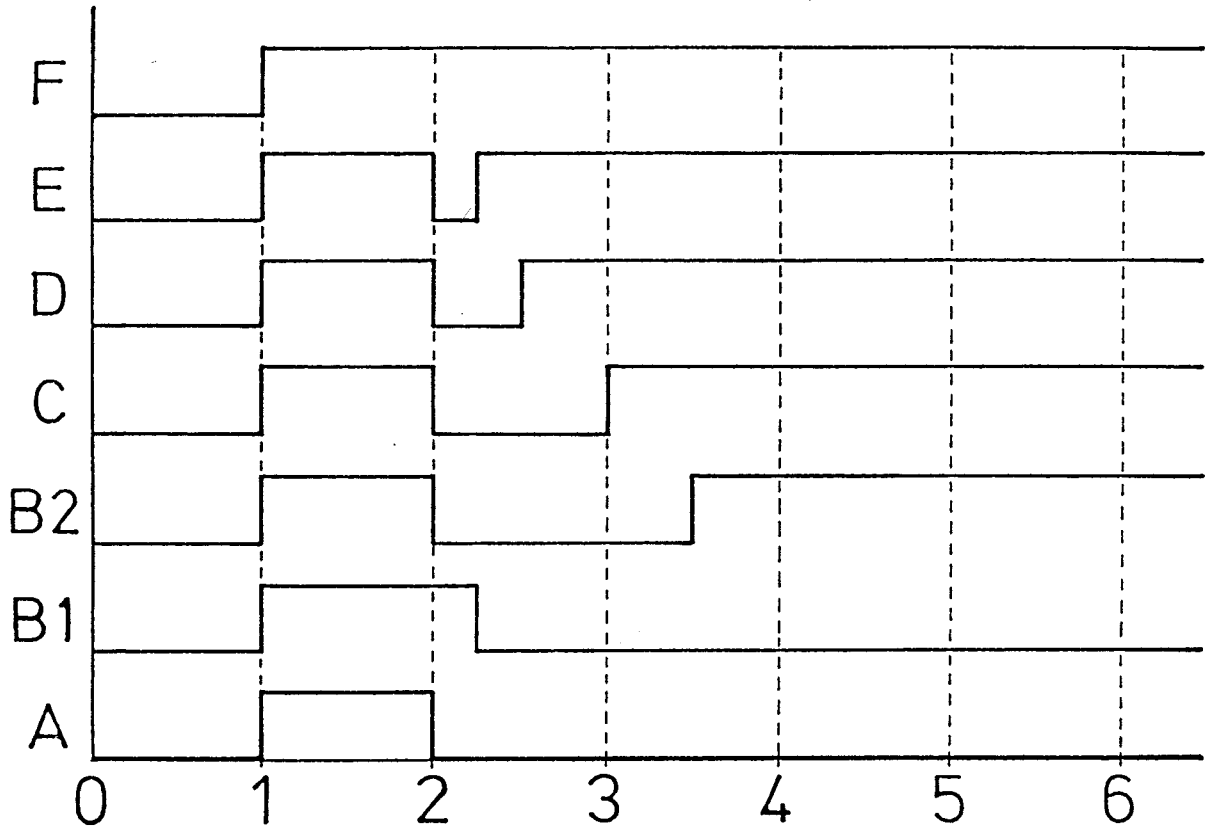


Abbildung V.C.4: Dosierverlauf zur Präparation der im Text beschriebenen Sandwichstrukturen. Auf der Ordinate ist die Konzentration von  $\text{Ne}^{20}$  im Dosiergas angetragen; "null" bedeutet also Dosieren von  $\text{Ne}^{22}$ .

dadurch, daß sie immer von der gleich präparierten 2. Lage bedeckt wird, die einen Beitrag zur Durchmischung bei der Adsorption leistet, der zwar von der Gastemperatur abhängen kann, aber nicht von der Konzentration in den höheren Lagen. Der Mischungsbeitrag während der Desorption ist natürlich ebenfalls konstant, nicht jedoch das Isotopenverhältnis in der 2. Lage. Das bedeutet, daß die Änderung der Konzentration in der 1. Lage stark davon abhängt, wie die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden untersten Lagen zu Beginn des Austauschs ist.

Für die folgenden Überlegungen ist es wichtig, inwieweit das Ratenverhältnis, mit dem die Desorption bei einer annähernd vollbedeckten Schicht beginnt, mit dem Bedeckungsverhältnis übereinstimmt.

Hier die Definition der Konzentration der Raten im Desorptionsfluß (Ratenverhältnis):

$$c = \frac{r^{20}}{r^{20} + r^{22}} \quad (\text{V.C.1})$$

Die Konzentration der gesamten Schicht ergibt sich zu

$$c_I = \frac{\int r^{20} dt}{\int r^{20} dt + \int r^{22} dt} \quad (\text{V.C.2})$$

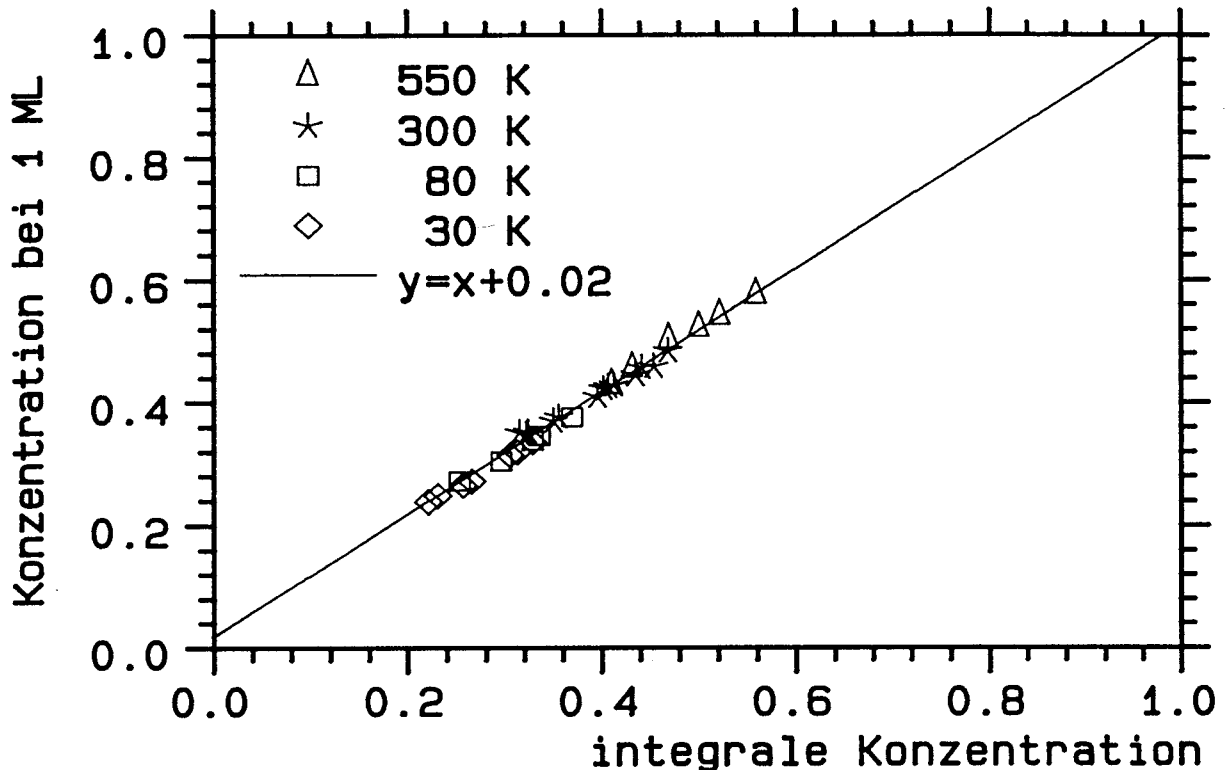


Abbildung V.C.5: Abb. V.C.5 zeigt, daß die Isotopenkonzentration  $c_I$  der ersten Lage bei Bedeckung  $\Theta = 1$  (Abszisse) in guter Näherung durch das Isotopenverhältnis  $c$  im Desorptionsfluß bei  $\Theta = 1$  (Ordinate) ersetzt werden kann.

Das Integral muß sich dabei über die entsprechende Schicht erstrecken, wobei sichergestellt werden muß, daß keine weiteren Kanäle vorhanden sind, die die Menge eines Isotopes beeinflussen.

Für die erste Monolage kann diese Bedingung erfüllt werden, da alle Atome die Lage nur durch Desorption verlassen. Man erwartet einen bedeckungsunabhängigen Konzentrationsverlauf, für den immer  $c = c_I$  gilt. Wie wir bei den bereits gezeigten Konzentrationsspektren gesehen haben, trifft diese Annahme nicht zu, da es einen Isotopeneffekt in der Desorptionsrate gibt; durch die Desorption findet also Entmischung statt. Der Effekt ist jedoch für die praktizierte Auswertung unbedeutend, wie man Abb.5 entnehmen kann. In ihr ist  $c$  gegen  $c_I$  aufgetragen, es ergibt sich eine Gerade mit der Steigung 1 und einem geringen Offset von 0.02.

Für die zweite und die höheren Monolagen besteht keine Möglichkeit, obige Näherung direkt nachzuprüfen, da das durch Desorptionsaustausch unverfälschte Integral nicht zur Verfügung steht. Eine Abschätzung ist allerdings möglich, indem die Entmischung in einer homogenen Schicht in der in Frage kommenden Lage untersucht wird. Solche 'Entmischungsexperimente' werden noch diskutiert und zeigen, daß die Näherung in den höheren Lagen eher besser ist.

## V.C.2 Konzentrationsverlauf innerhalb der Lagen

Betrachten wir zunächst die Originaldaten. Abb.6 zeigt das HRTPD-Spektrum nach Isotopen aufgeschlüsselt. Es handelt sich dabei um die Präparation C. Dem Summensignal kann man die bekannte Form leicht ansehen, die Raten der beiden Isotope sind jedoch in dieser Darstellung nicht mehr interpretierbar. Im folgenden wird daher ausschließlich die Darstellung der Konzentration im Desorptionsfluß (Ratenverhältnis) über der Bedeckung verwendet, wie sie in Abb.7 zu sehen ist. Man sollte dabei nicht aus den Augen verlieren, daß trotz der Bedeckungseichung der Abszisse, die einen gleichmäßigen Verlauf suggeriert, die Desorption mit exponentieller Temperaturabhängigkeit erfolgt. Es handelt sich nicht um isotherme Spektren! Konsequenzen ergeben sich daraus für die Bewertung des Bedeckungsbereichs um 1 ML, in dem die Raten sehr klein werden, der Quotient entsprechend unsicher. Starke Struktur in diesem Bereich ist also auf Meßfehler zurückzuführen.

In Abb.7 dargestellt sind die unteren 3 ML einer Gesamtbedeckung von ca. 7 ML dosiert in der Präparation F bei einer Gastemperatur von 550 K. Dieses Spektrum wurde für die einleitende Diskussion gewählt, da auf der Probe C3 nur bei 550 K gemessen wurde und die Rauigkeit der Probe sowie die Temperaturgradienten während der Desorption eine Rolle spielen.

Die Konzentration ist in keiner der dargestellten Lagen konstant. In der 1. Lage ist deutlich die Entmischung zu sehen, die die Konzentration der desorbierenden  $\text{Ne}^{20}$ -Atome von 0.58 auf 0.49 abnehmen läßt (Integraler Wert 0.55). Offensichtlich desorbiert  $\text{Ne}^{20}$  unter gleichen Bedingungen mit höherer Wahrscheinlichkeit als  $\text{Ne}^{22}$ . Nahe der Lagengrenze ist zunächst eine erhöhte Meßunsicherheit zu beobachten, sie wird von der in diesem Bereich geringen Rate mit allen damit verbundenen Meßproblemen verursacht. Bei 550 K Gastemperatur ist der Untergrund besonders kritisch, da aufgrund des geringen Haftfaktors auf der unbedeckten Oberfläche eine sehr hohe Dosis notwendig ist. Dieser Bereich der Spektren ist also wenig aussagekräftig und sollte nicht überinterpretiert werden.

Während der Desorption der 2. Lage verändert sich die Konzentration im Desorptionsstrom erheblich stärker. Eine Reihe von Effekten kommt dafür in Betracht:

- 1 Es kann gemischte Desorption von freiliegenden Flächen der 1. Lage und von den Inseln der 2. Lage erfolgen, deren Flächenanteile sich verschieben.
- 2 Auch in der 2. Lage kann Entmischung auftreten, wie anhand von im Gleichgewicht belegten Schichten noch gezeigt wird. Der Effekt ist jedoch geringer als in der 1. Lage, in der 3. Lage ist er fast nicht mehr nachweisbar.
- 3 Austausch zwischen den Lagen kann zu einem Angleichen der Konzentrationen führen.

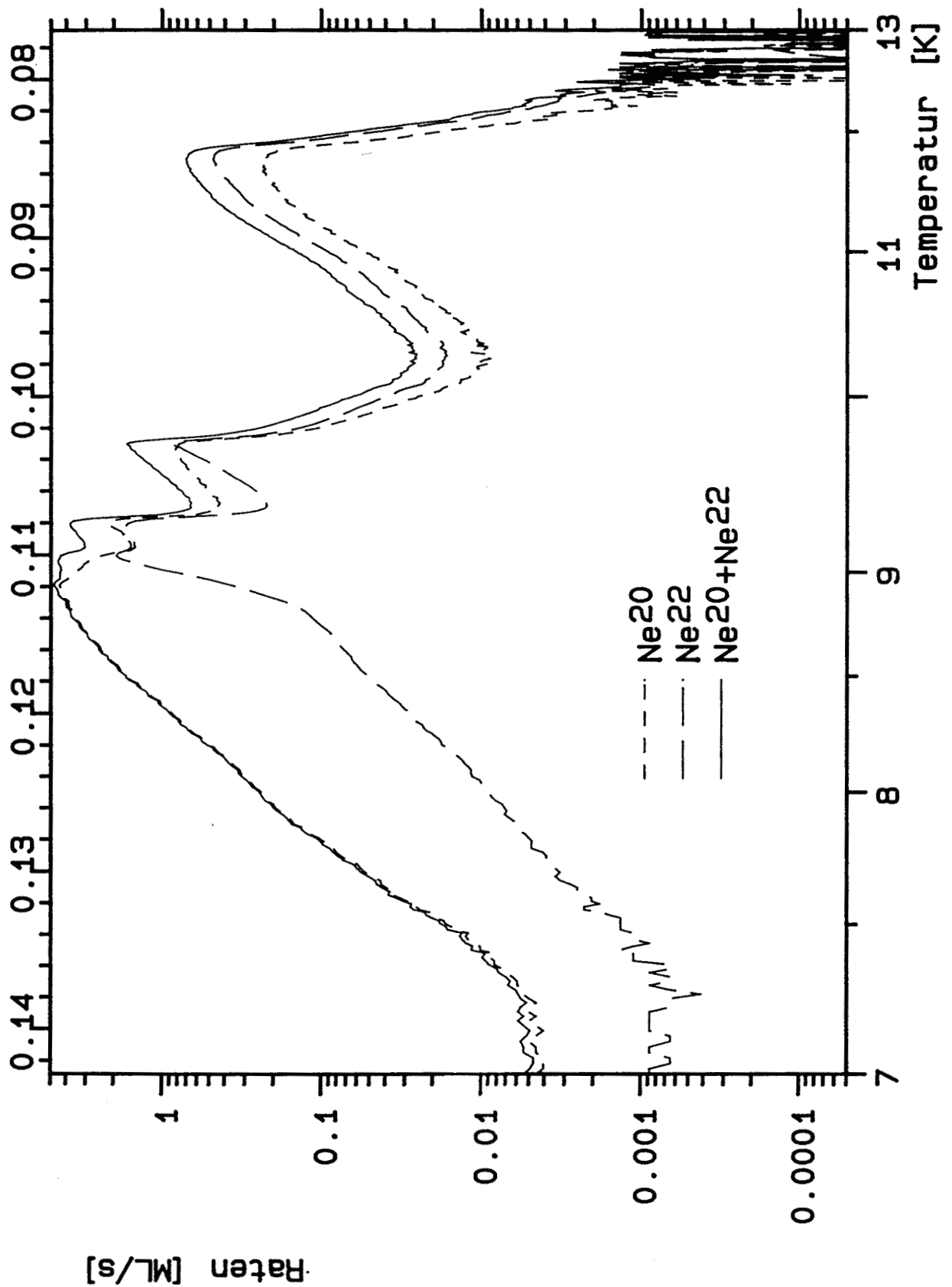


Abbildung V.C.6: Nach Isotopen aufgeschlüsseltes Neon-TPD-Spektrum einer Schicht nach Präparation C (also mit der Dosierfolge: 1.Lage Ne<sup>22</sup>, 2.Lage Ne<sup>20</sup>, 3.Lage Ne<sup>22</sup>, 4. und weitere Lagen Ne<sup>20</sup>).



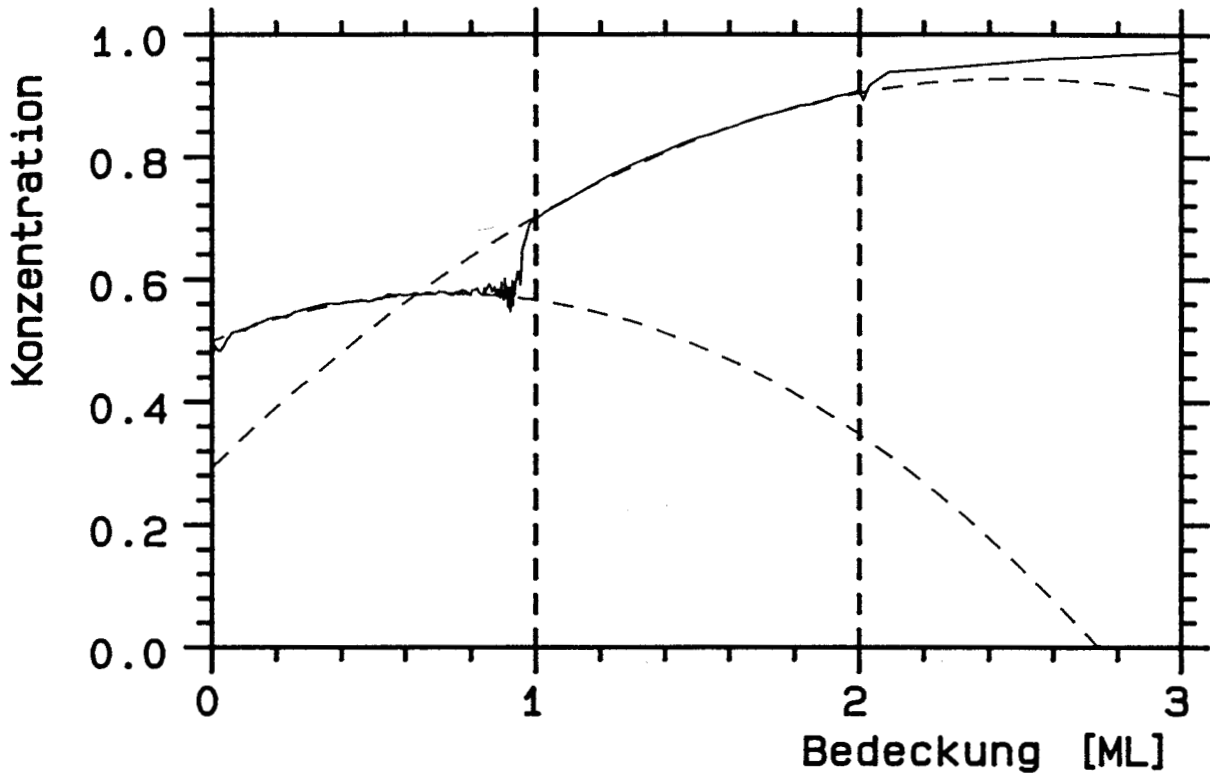


Abbildung V.C.7: Isotopenverhältnis im Desorptionsfluß als Funktion der Rest-Bedeckung für eine nach Methode F (s. Abb. 4) präparierte Schicht (Probe C3,  $T_{gas} = 550$  K) und die Fitparabeln, aus denen  $c(\Theta = 1, 2, \dots)$  gewonnen wurde.

Betrachten wir die Möglichkeit 1. Durch die flächenmäßig anteilige Desorption aus den beiden Lagen ergibt sich eine lineare Änderung der desorbierenden Konzentration, ohne daß sich die Zusammensetzungen der Schichten ändern. Mit der Abb.7 wäre das in Einklang, wenn man den eher parabolischen Verlauf entsprechend nähern würde. Damit wäre das Experiment bis auf den Sprung an der Lagengrenze ausreichend beschrieben, ohne daß es notwendig wäre, Interlagenaustausch anzunehmen.

Diese Erklärung steht jedoch im Widerspruch zum Verhältnis der Raten der 1. und 2. Monolage. Bei vorgegebener Temperatur kommt auf ca. 1000 Atome, die aus der 2. Lage desorbieren, 1 Atom aus der 1. Lage (z.B. Abb.B.2). Damit fällt diese Erklärung aus und kann lediglich für einen Restfehler in der Größenordnung  $10^{-3}$  verantwortlich gemacht werden.

Die Erklärung 2, die Entmischung, kann nicht so nachhaltig ausgeschlossen werden. In den Experimenten mit homogener Belegung ändert sich in beiden Lagen während der Desorption die Konzentration. Die Änderung hängt vom Absolutwert der Konzentration ab und scheint in erster Näherung durch

$$\Delta c = \varepsilon 4(c - c^2) \quad (\text{V.C.3})$$

beschreibbar zu sein. Für die 1. Lage gilt  $\varepsilon = -0.09$ , für die 2. Lage  $\varepsilon = -0.05$ . In obigem Beispiel beträgt die Änderung  $\Delta c = -0.2$ , eine alleinige Erklärung durch Entmischung ist daher nicht möglich. Im folgenden werden auch Konzentrationsänderungen mit anderem

Vorzeichen gezeigt, die diese Erklärung ganz ausschließen. Der entsprechende Beitrag ist im folgenden berücksichtigt.

Damit ist gezeigt, daß der Hauptanteil der Konzentrationsänderung durch Austausch mit der 1. Lage hervorgerufen wird, den Effekt, den wir untersuchen wollen. Die integrale Konzentration der Atome in der Schicht  $c_I$  sinkt mit der Konzentration im Desorptionsfluß  $c$  bei fallender Bedeckung, abgesehen von einer kleinen Korrektur durch Entmischung.

Bisher wurde die Konzentrationsänderung innerhalb der Lagen getrennt betrachtet. Intuitiv geht man davon aus, daß sich die Konzentration der oberen Lage bei sehr kleinen Bedeckungen an die Konzentration der gesättigten darunterliegenden Lage angleicht, daß sich also eine Art von Gleichverteilung einstellt. Wie man auf Abb.7 sehen kann, tritt dies nicht ein. Sowohl beim Übergang von der 3. auf die 2. Lage, als auch von der 2. auf die 1. Lage ist ein deutlicher Konzentrationssprung zu beobachten. Die quadratische Extrapolation der Konzentration über die meßtechnisch kritischen Bereiche kleiner Raten, wie sie in Abb.7 eingezeichnet ist und wie sie für die späteren Auswertungen Verwendung findet, ändert daran nichts.

Der Mechanismus, mit dem die Konzentrationen der beiden Lagen sich einander annähern, ist naturgemäß von großem Interesse. Da die kontinuierliche Konzentrationsänderung, zumindest in der 2. Lage, nicht mit der Änderung der für die Desorption in den Lagen zur Verfügung stehenden Fläche erklärt werden kann, sollen andere Modelle diskutiert werden. Die Austauschgeschwindigkeit spielt dabei eine große Rolle, da es sich um kein geschlossenes System handelt: die konkurrierende Desorption bestimmt den Zeitrahmen, der für den Austausch zur Verfügung steht. Aber auch die Fläche, auf der der Austausch stattfinden kann, ist von Bedeutung. Im folgenden werden einige naheliegende Modelle diskutiert.

Das Modell A geht davon aus, daß der Interlagenaustausch auf der gesamten Probe stattfinden kann. Die Prozesse b, d und f der Abb.3, die den Austausch im bedeckten Teil der Probe beschreiben, sollen also vergleichbare Wahrscheinlichkeiten aufweisen wie a, c und e. Nimmt man weiter an, daß dieser Austausch schnell verglichen mit der Desorption erfolgt, so stellt sich als triviales Ergebnis eine homogene Verteilung auf der gesamten Probe ein, zumindest innerhalb der beiden obersten Lagen. Sowohl Bedeckungskonzentration als auch Desorptionskonzentration sollten dann  $(c_1 + c_2)/2$  betragen, unabhängig von der Bedeckung. Im Experiment wird offensichtlich eine sich innerhalb einer Lage ändernde Konzentration beobachtet, womit die Gleichgewichtsversion dieses Modells ausscheidet.

Läßt man die Temperaturabhängigkeit des Austauschs zunächst außer acht, so kann man im Nichtgleichgewichtsfall eine einfache Differentialgleichung für die ausgetauschte Menge an  $\text{Ne}^{20}$ -Atomen aufstellen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta c = -\frac{1}{\tau} \Delta c \quad (\text{V.C.4})$$

Als Lösung ergibt sich ein exponentieller Zeitverlauf

$$\Delta c = K \exp(-t/\tau) \quad \text{Modell A} \quad (\text{V.C.5})$$

mit der Zeitkonstante  $\tau$ . Einen solchen exponentiellen Verlauf kann man in den verwendeten Abbildungen jedoch nicht erwarten, da die Konzentration gegen die Bedeckung dargestellt wird, in die die ebenfalls exponentiell temperaturabhängige Desorptionsrate eingeht. Bevor wir weitere Annahmen machen, um den korrekten Verlauf errechnen zu können, greifen wir auf Ergebnisse der Heizratenvariation aus Kapitel C4 vor. Sie werden zeigen, daß das beobachtete Verhalten unabhängig von der Zeitskala und auch von geringen Temperaturverschiebungen ist. Da sich die beteiligten Exponentialterme mit der Desorptionsenergie und der Austauschenergie sicher nicht wegheben werden, erwartet man eine Veränderung der ausgetauschten Menge bei Heizratenvariation. Ihr Fehlen spricht stark gegen das untersuchte Modell A.

Man muß also nach einem Modell suchen, das keine zusätzliche Zeitkonstante ins Spiel bringt. Machen wir aus dem Mangel des Modells A, dem Austausch im bedeckten Teil, eine Tugend und lassen ihn nur im offenliegenden Teil der Schicht zu. Der Prozeß  $f$  in Abb.3, der Platzwechsel zwischen 2 Atomen aus den kondensierten Phasen der beiden Schichten, soll also gegen  $e$ , das Auffüllen von Lücken in der unteren Schicht aus der 2D-Gasphase der oberen Schicht, sehr unwahrscheinlich sein. Eine weitere wichtige Annahme dieses Modells B betrifft den Entstehungsmechanismus der Löcher in der unteren Lage. Einer Temperatur sei eine feste Zahl von Fehlstellen zugeordnet. Änderungen der Heizrate sollen diesen Wert nicht beeinflussen, das Gleichgewicht an Fehlstellen stellt sich erheblich schneller ein als die Temperaturänderungen erfolgen.

Im Gleichgewichtsfall ergibt sich der gleiche Konzentrationsverlauf im Desorptionsstrom wie im Modell A: Für jedes Atom, das sich vom Rand des kondensierten Bereichs löst, wird ein Atom der unteren Lage freigelegt. Gleichgewicht bedeutet, daß die Durchmischung zwischen der vorher freien Schicht plus dem freigelegten Atom und dem Atom in der 2D-Gasphase perfekt ist. Da immer ein Atom aus jeder Lage der Mischung hinzugefügt wird, beträgt die Konzentration  $(c_1 + c_2)/2$ .

Läßt man die Gleichgewichtsannahme fallen, so kann man wieder eine Differentialgleichung aufstellen, die jetzt jedoch die Bedeckung als Parameter enthält und nicht die Zeit:

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \Delta c = K_1 \Delta c (1 - \Theta) \quad (\text{V.C.6})$$

Der Faktor  $1 - \Theta$  steht für die freie Fläche, die dazu proportional ist. Als Lösung ergibt sich:

$$\Delta c = K_2 \exp(K_1(\Theta - \Theta^2/2)) \quad \text{Modell B} \quad (\text{V.C.7})$$

Die Konzentration nähert sich also kontinuierlich dem Gleichgewichtswert, den sie allerdings bei  $\Theta = 0$  nicht erreicht. Abb.8 zeigt exemplarisch den Konzentrationsverlauf

für einige Werte von  $K_1$  zwischen 0.05 und 1.  $K_2$  wurde so gewählt, daß der Startpunkt immer bei einem Konzentrationsunterschied von 1 liegt. Durch geeignete Wahl der Koeffizienten ist es möglich, bei Bedeckung  $\Theta_2 = 0$  und  $\Theta_2 = 1$  der oberen Lage die Konzentrationsdifferenzen anzupassen. Der Verlauf  $\Theta_2 \rightarrow 0$  erfolgt jedoch mit einer Krümmung, die mit dem Experiment nicht übereinstimmt. Trotzdem kann man noch von einer vertretbaren Übereinstimmung sprechen.

Als letztes soll das Modell C diskutiert werden. Nicht mehr die gesamte unbedeckte Fläche soll zum Austausch beitragen, sondern nur ein sehr schmaler Rand an der Innenseite der freien Flächen, die in der gesättigten Schicht entstehen. Diese Annahme ist durch eine sehr geringe Verweilzeit der Atome in der 2D-Gasphase zu motivieren. Die Atome desorbieren praktisch vom Rand der kondensierten Phase. Auch in diesem Modell soll die Zahl der Löcher in der unteren Lage proportional zur Bedeckungsänderung sein, nicht zur Zeit.

Im Gleichgewichtsfall ergibt sich wieder konstante Konzentration. Jedes Atom, das sich vom Rande der kondensierten Phase löst, legt wieder ein Atom in der unteren Lage frei. Erfolgt der Austausch schnell gegen die Desorption, wobei in diesem Modell dafür weniger Zeit zur Verfügung steht, so ergibt sich die Mischungskonzentration von  $(c_1 + c_2)/2$  an der Austauschstelle. Da sich diese Zone über den gesamten Bereich der Probe schiebt, ist auch die integrale Konzentration mit diesem Wert identisch.

Geht man von einer Nichtgleichgewichtssituation aus, so ergibt sich die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \Delta c = -K_1 \Delta c \sqrt{(1 - \Theta)} \quad (\text{V.C.8})$$

Der Wurzelausdruck beschreibt dabei die Länge der Randlinie. Als Lösung ergibt sich:

$$\Delta c = K_2 \exp(-2/3 K_1 (1 - \Theta)^{3/2}) \quad \text{Modell C} \quad (\text{V.C.9})$$

Modell C beschreibt also ebenfalls eine kontinuierliche Annäherung an den Gleichgewichtswert, die für  $\Theta \rightarrow 0$  je nach Größe der Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  sehr weitgehend sein kann. Abb.9 zeigt den prinzipiellen Verlauf dieser Funktion. Für  $K_2 = 1$  sind verschiedene Werte von  $K_1$  zwischen 0.1 und 2 dargestellt. Wie bei Modell B ist es möglich Anfangs- und Endwert innerhalb der Lage durch geeignete Wahl von  $K_1$  und  $K_2$  anzupassen, die falsche Krümmung ist nicht korrigierbar. Die Modelle resultieren in einem recht ähnlichen Verlauf der Konzentrationsdifferenz.

Die beiden Modelle B und C sind also prinzipiell in der Lage, den Verlauf der Konzentration in der Gasphase zu nähern, auch wenn der exakte Verlauf nicht reproduziert werden kann. Das betrachtete Gleichgewicht während des Austauschs kann im Rahmen der getroffenen Annahmen ausgeschlossen werden. Bei beiden Modellen nähert sich jedoch die Konzentration dem Gleichgewicht mit abnehmender Geschwindigkeit, während im Experiment  $\partial/\partial \Theta \Delta c$  eher zunimmt. Dies kann seine Ursache in den Vereinfachungen

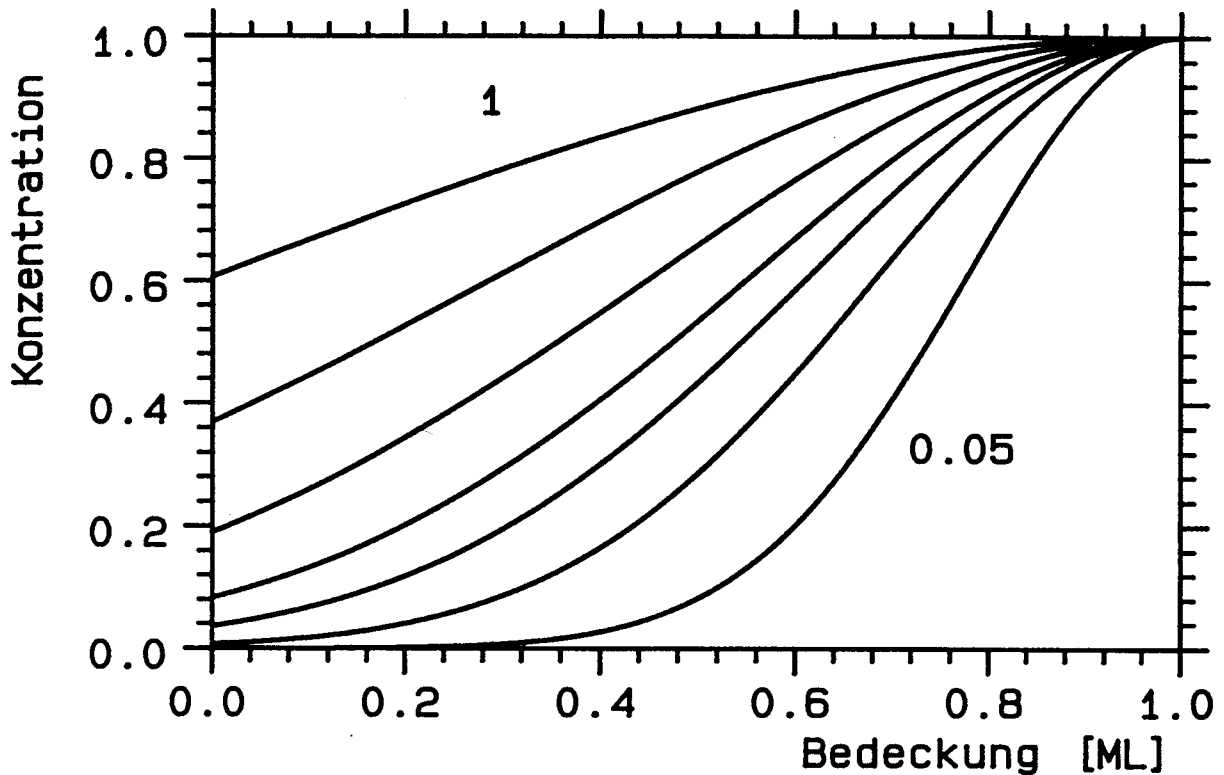


Abbildung V.C.8: Annäherung an die Gleichverteilung der Isotope in zwei Lagen im Modell B: Es ist der Konzentrationsunterschied zwischen den Lagen gegen die Rest-Bedeckung der oberen für verschiedene Werte von  $K_1$  aufgetragen.

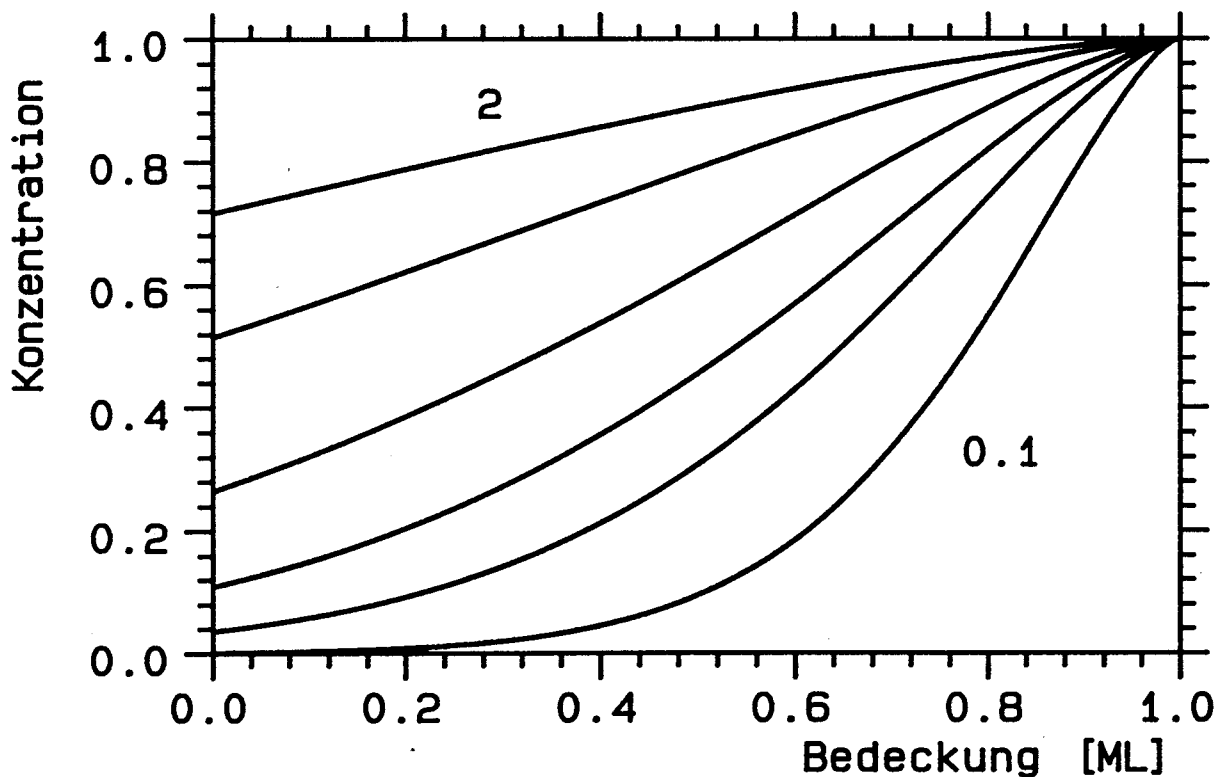


Abbildung V.C.9: Annäherung an die Gleichverteilung der Isotope in zwei Lagen im Modell C (Austausch am Rand von Inseln): Auftragung wie in Abb. 8.

haben, die bei beiden Modellen getroffen wurde: Beide Lagen wurden zu jedem Zeitpunkt mit homogener Konzentration angenommen.

Man kann die Modelle B und C jedoch auch dahingehend abwandeln, daß man eine bedeckungsunabhängige Konzentration im kondensierten Teil der oberen Lage annimmt, aber weiter eine homogene Konzentration in der unteren Lage, also effizienten Austausch. An den Gleichungen, die die desorbierende Konzentration beschreiben, ändert dies nichts, solange die Desorption aus der 2D-Gasphase erfolgt, in der auch der Austausch stattfindet. Die Bedeutung der Konstante  $K_1$  ändert sich dabei allerdings.

Schließlich kann man bei dem Modell C in beiden Lagen den horizontalen Austausch unterbinden. Die Konzentration der desorbierenden Atome ergibt sich dann als Konstante, die durch die vertikale Austauschrate zustandekommt. Dies steht in deutlichem Widerspruch zum beobachteten Konzentrationsverlauf, obwohl das Modell von der physikalischen Vorstellung her am realistischsten erscheint.

Im Fall eines vertikalen Gleichgewichts kann die Homogenität auch erhalten bleiben, wie obige Überlegungen zeigen, falls man den Austausch in lateraler Richtung als klein annimmt. Ohne das vertikale Gleichgewicht ist es zur Aufrechterhaltung der horizontal homogenen Konzentration jedoch notwendig, daß horizontales Gleichgewicht herrscht. Der Austausch zwischen der Mitte und den Rändern der kondensierten Phase muß also schnell im Vergleich zum vertikalen Austausch erfolgen. Diese Bedingung ist zwar möglich, aber nicht wahrscheinlich, da dazu der Transport einer sehr großen Zahl von Atomen notwendig ist, eventuell sogar über Terrassengrenzen.

Der Vergleich zwischen Experiment und Modellen schließt also Gleichgewicht im vertikalen Austausch aus und legt nahe, daß dieser nur im Bereich der einlagig bedeckten Oberfläche erfolgt. Ob der gesamte freie Bereich am Austausch teilnimmt, läßt sich anhand der untersuchten Modelle nicht entscheiden. Der horizontale Austausch scheint ebenfalls eine wesentliche Rolle zu spielen und ist vermutlich für die Abweichung vom Experiment verantwortlich.

Damit wird die Betrachtung der Details des Konzentrationsverlaufs abgeschlossen. Im folgenden wird die auf  $\Theta = 1$  ML und  $\Theta = 2$  ML extrapolierte Konzentration in der 2. Lage sowie die Konzentration in der 1. Lage bei  $\Theta = 1$  ML von Interesse sein.

### V.C.3 Austausch durch Stoß bei Adsorption

In Abb.10 ist ein Satz von Spektren bei 300 K Gastemperatur zu sehen, wie er zu Beginn des vorigen Kapitels beschrieben wurde. Von unten nach oben handelt es sich um die Präparationen A bis F (mit B1). Man kann deutlich den Einfluß der Präparationen auf die Konzentrationen der verschiedenen Lagen beobachten. Wichtig ist die Konzentration, die sich an der Grenze zwischen 2. und 3. Monolage einstellt. Der Konzentrationsverlauf in den höheren Lagen ist nur insofern wichtig, als er zum Einstellen der Konzentration in der 2. Lage notwendig ist.

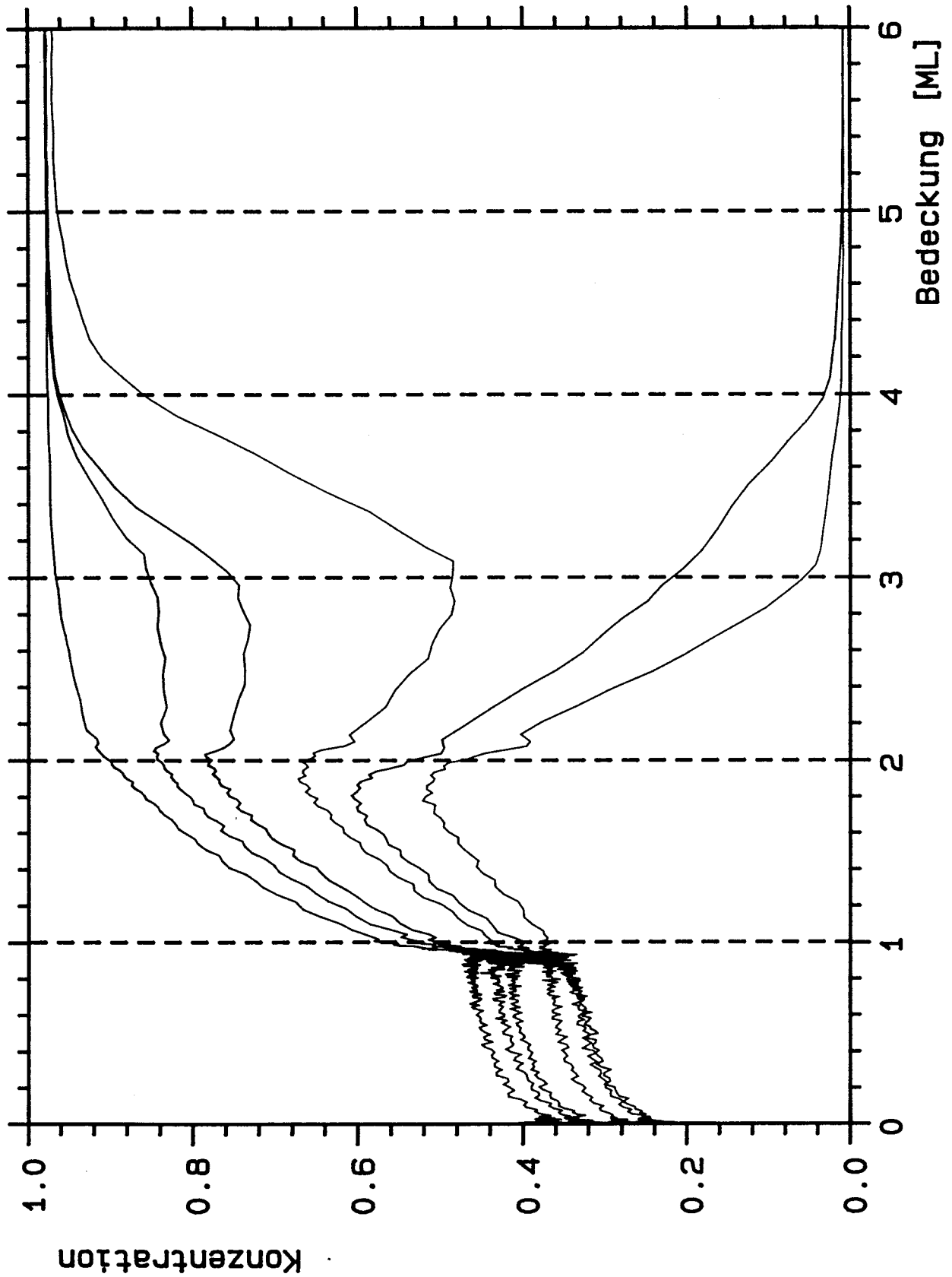


Abbildung V.C.10: Isotopenverhältnis in der Desorption für Schichten der Präparationen (von unten) A, B1, C, D, E und F (siehe Abb. 4). Die Gastemperatur betrug 300 K, die Spektren wurden auf Probe C1 gemessen.

Zunächst werden einige spezielle Konzentrationen definiert:

- $c_I$  = integrale Konz. der 1.Lg nach Desorption der 2.Lg
- $c_A$  = integrale Konz. der 1.Lg nach Adsorption beider Lg
- $c_0$  = auf 1 ML extrapol. Konz. im Desorptionsstrom der 1.Lg
- $c_1$  = auf 1 ML extrapol. Konz. im Desorptionsstrom der 2.Lg
- $c_2$  = auf 2 ML extrapol. Konz. im Desorptionsstrom der 2.Lg

Im folgenden wird angenommen, daß die Konzentration im Desorptionsstrom, bis auf eine Korrektur für die unterschiedliche Desorptionsrate der beiden Isotope, der Konzentration auf der Oberfläche entspricht. Der Ratenunterschied ist Ursache der Entmischung und aus dieser ermittelbar.

Aus obiger Definition ergibt sich mit dieser Annahme, daß für die 1. Lage zwei Möglichkeiten bestehen, die nach Gleichung V.C.2 definierte Konzentration auf der Oberfläche zum Zeitpunkt des Desorptionseinsatzes aus ihr zu bestimmen. Im wesentlichen, bis auf die Korrektur der Entmischung, muß gelten  $c_{I1} \simeq c_0$ . In Abb.5 wurde dies bereits nachgewiesen.

Für die 2. Lage gibt es nur eine Möglichkeit, die Konzentration zu Desorptionsbeginn gemäß V.C.2 zu ermitteln, indem man annimmt, daß  $c_{I2} \simeq c_2$  gilt. Diese Beziehung kann nicht überprüft werden, da dazu die Anteile der beiden Kanäle, die Veränderungen während der Desorption dieser Lage verursachen, bekannt sein müßten. Die Integration über die isotopenaufgelösten Raten liefert ein 'falsches' Integral, da die Menge des Austauschs mit der 1. Lage für jedes Isotop nicht bekannt ist. Da die Näherung für die 1. Lage, nach Einbeziehung des bekannten Offsets durch die Entmischung, perfekt ist, kann für die 2. Lage von einer vergleichbar guten Übereinstimmung ausgegangen werden.

Die Konzentration  $c_1$  schließlich ist ein Maß für die Konzentration der adsorbieren 2. Lage im Limit kleiner Bedeckungen. Die Näherung, daß die Konzentrationen im Desorptionsstrom und auf dem Substrat übereinstimmen, ist hier in Anbetracht der geringen Restmenge noch zwingender. Die Entmischungskorrektur muß allerdings auch hier berücksichtigt werden.

Trennen wir nun die Desorptions- und Adsorptionsanteile des Interlagenaustauschs. In Abb.11 ist die Desorptions-Konzentration in der 2. Lage bei Sättigungsbedeckung  $c_2$  an der Abszisse gegen die integrale Konzentration der 1. Lage  $c_I$  an der Ordinate aufgetragen. Für 300 K kann man die Meßwerte, die aus den Daten der Abb.10 gewonnen wurden, durch eine Gerade nähern, die bei ca.  $c_I = 0.08$  die  $c_2$ -Achse schneidet. Solange die Konzentration in der 2. Lage von der der 1. Lage abweicht, erwartet man durch den Interlagenaustausch während der Desorption ein Angleichen, das mit dem Konzentrationsunterschied zunimmt. Die Fitgerade entspricht einer solchen Variation, die durch die unterschiedlichen Präparationen in den höheren Lagen hervorgerufen wird. Die Konzentration in der 1. Lage ist dabei konstant, da zunächst nur während der Adsorption



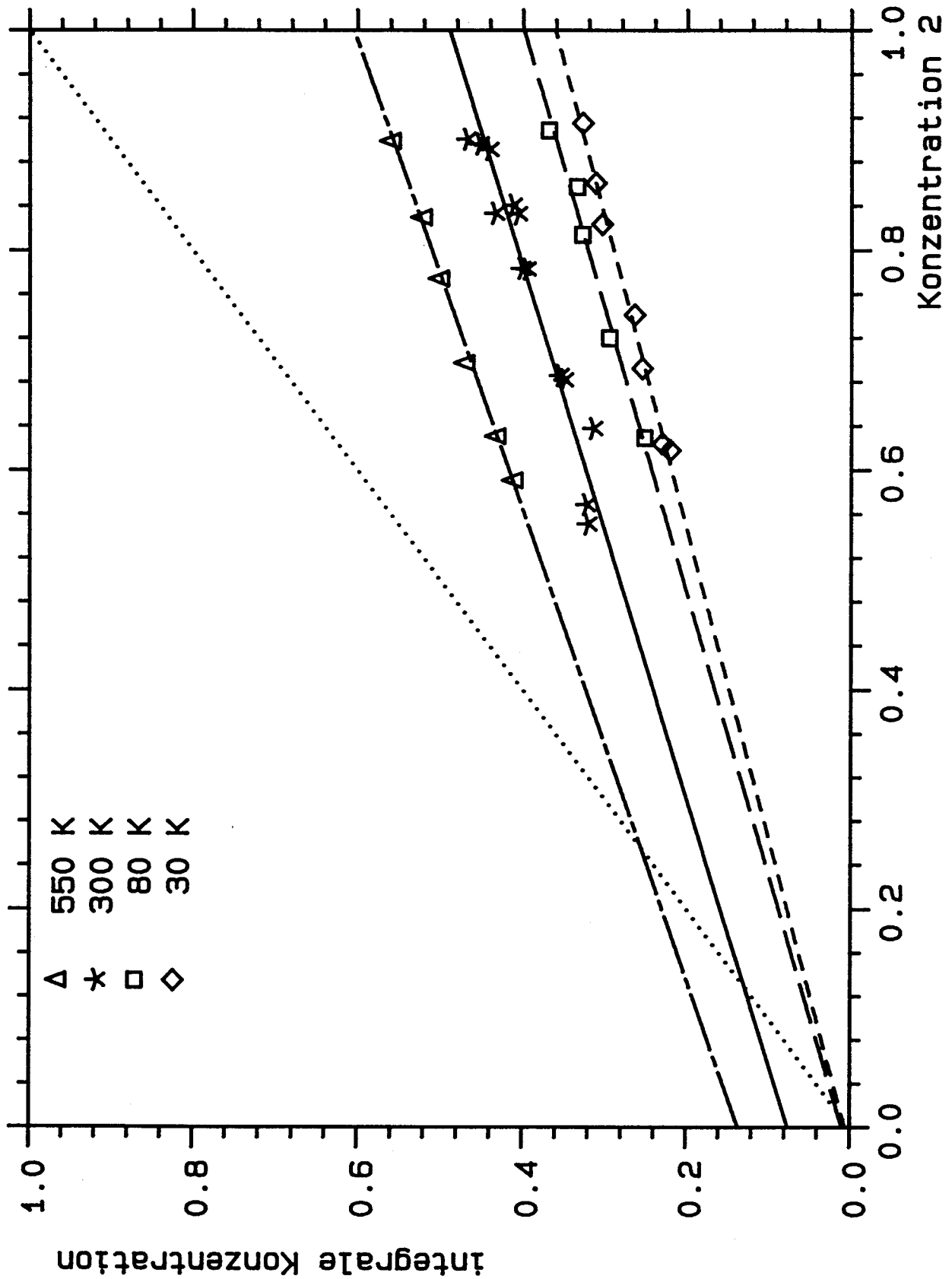


Abbildung V.C.11: Integrale Konzentration der ersten Lage gegen das Isotopenverhältnis in der Desorption zu Beginn der zweiten Lage. Die gezeigten Daten sind die der Abb. 10, 12, 13 und 14 (verschiedene Gastemperaturen).

eine Konzentrationsänderung in der 1. Lage erfolgt, die jedoch immer die gleiche ist, da die Gastemperatur konstant ist. Die Fitgerade enthält also einen konstanten Offset, der vom Austausch beim Stoß der Adsorption abhängt, und eine Steigung, die den Austausch während der Desorption beschreibt. In Kapitel C.4 wird diese Beziehung explizit abgeleitet.

Die eingezeichnete Diagonale ist der Ort, an dem der Desorptionsaustausch keine Rolle spielt, da beide Lagen gleiche Konzentration aufweisen. Ihr Schnittpunkt mit der Ausgleichsgeraden durch alle 300 K - Meßpunkte bei  $c_I = 0.13$  gibt die Konzentration  $c_A$  der 1. Lage vor der Desorption der 2. Lage wieder, also den Zustand, der sich nach der Adsorption durch Stoßaustausch einstellt.

Bei  $T_g = 300$  K werden also ca. 13 % der Atome der 1. Lage bei der Adsorption einer weiteren Lage durch Stoß ausgetauscht. In den Abb.12, 13 und 14 sind für die Gastemperaturen 30, 80 und 550 K die entsprechenden Datensätze dargestellt, teils mit der Präparation B2, teils ohne. Für 30 und 80 K ergibt sich nichts grundsätzlich neues. In Abb.14, bei 550 K, ist hingegen eine deutliche Zunahme der Schärfe des Lagenwechsels zu erkennen. Die Ursache dafür liegt in der veränderten Probenaufhängung, der Abstand der Heizdrähte wurde verringert. Dadurch wurden die Temperaturunterschiede auf der Probe reduziert. Der Lagenwechsel erfolgt jetzt in einem kleineren Temperaturintervall, also 'gleichzeitiger' auf der gesamten Probe.

In Abb.10, bei  $T_G = 300$  K auf der Probe C1, ist deutlich sichtbar, daß der Sprung in der Konzentration zwischen der 2. und 3. Lage um ca. 0.3 ML 'verschmiert' ist. Im Vergleich mit der Lagendarstellung der Summe der beiden Raten (Abb.15) kann man sehen, daß beim Wechsel von der 3. zur 2. Lage die Konzentration sich zum Teil erst ändert, wenn Desorption bereits eindeutig aus der 2. Lage erfolgt. Dieser Effekt fehlt auf der Probe C3 (Abb.14). Demgemäß ist die Flanke in der Lagendarstellung auf der Probe C3 (Abb.16) schärfer als auf C1 (Abb.15).

Die Resultate aus den verschiedenen Spektrensätzen der Abb.12, 13 und 14 wurden in Abb.11 bereits berücksichtigt. Die Unabhängigkeit des Interlagenaustauschs von der Gastemperatur dokumentiert sich in der näherungsweise Parallelität der Geraden. Hier eine Liste der Parameter, die bei den verschiedenen Gastemperaturen ermittelt wurden:

**Tabelle V.C.2: Isotopenaustausch bei unterschiedlichen Gastemperaturen I**

$T_{Gas}$	Offset	Steigung	Regress	Schnitt
30	0.006	0.355	0.995	0.0093
80	0.010	0.390	0.991	0.0158
300	0.079	0.413	0.967	0.1349
550	0.136	0.468	0.998	0.2563

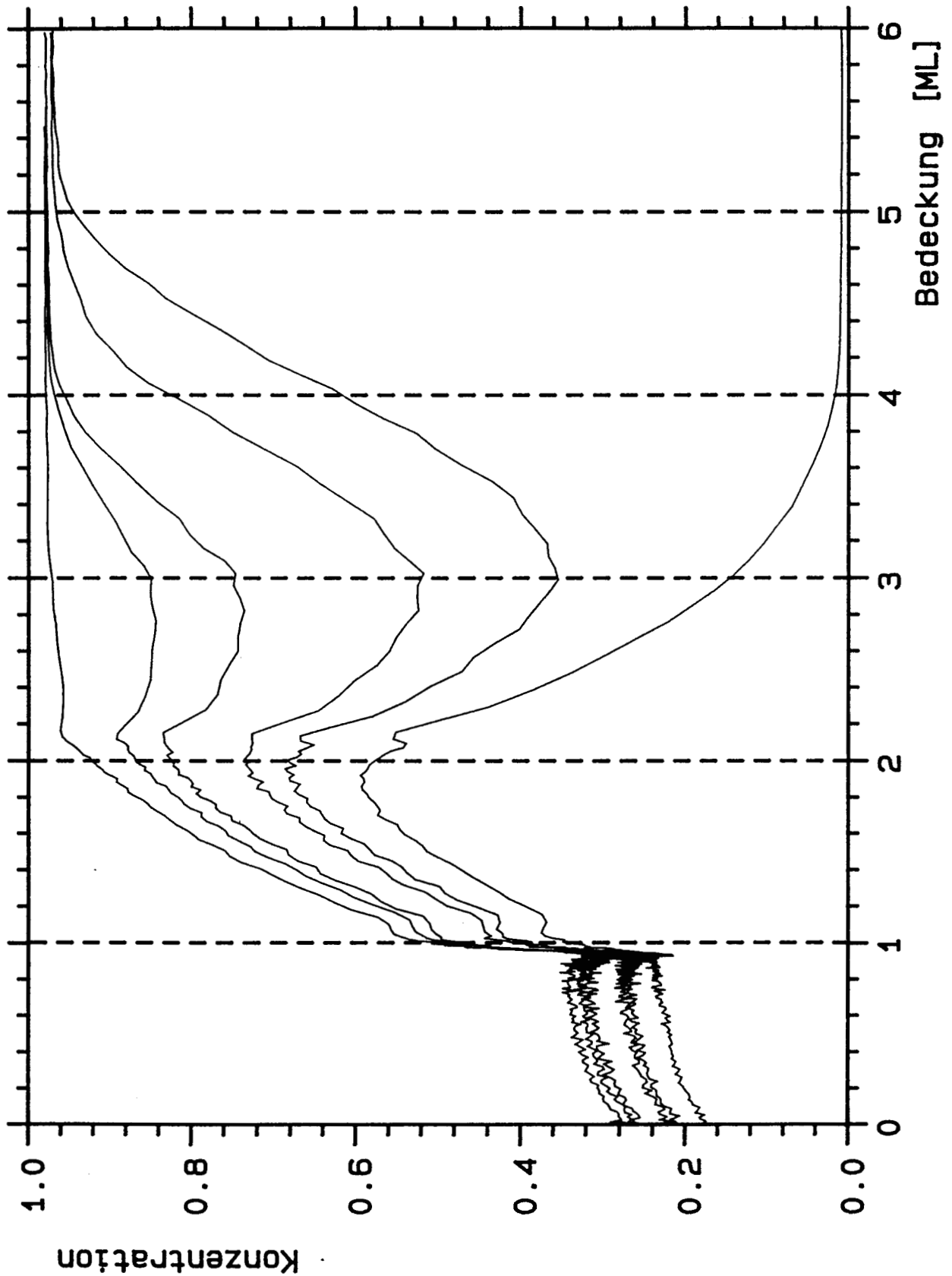


Abbildung V.C.12: Isotopenverhältnis in der Desorption für Schichten der Präparationen (von unten) A, B2, C, D, E und F (siehe Abb. 4). Die Gastemperatur betrug 30 K, die Spektren wurden auf Probe C1 gemessen.

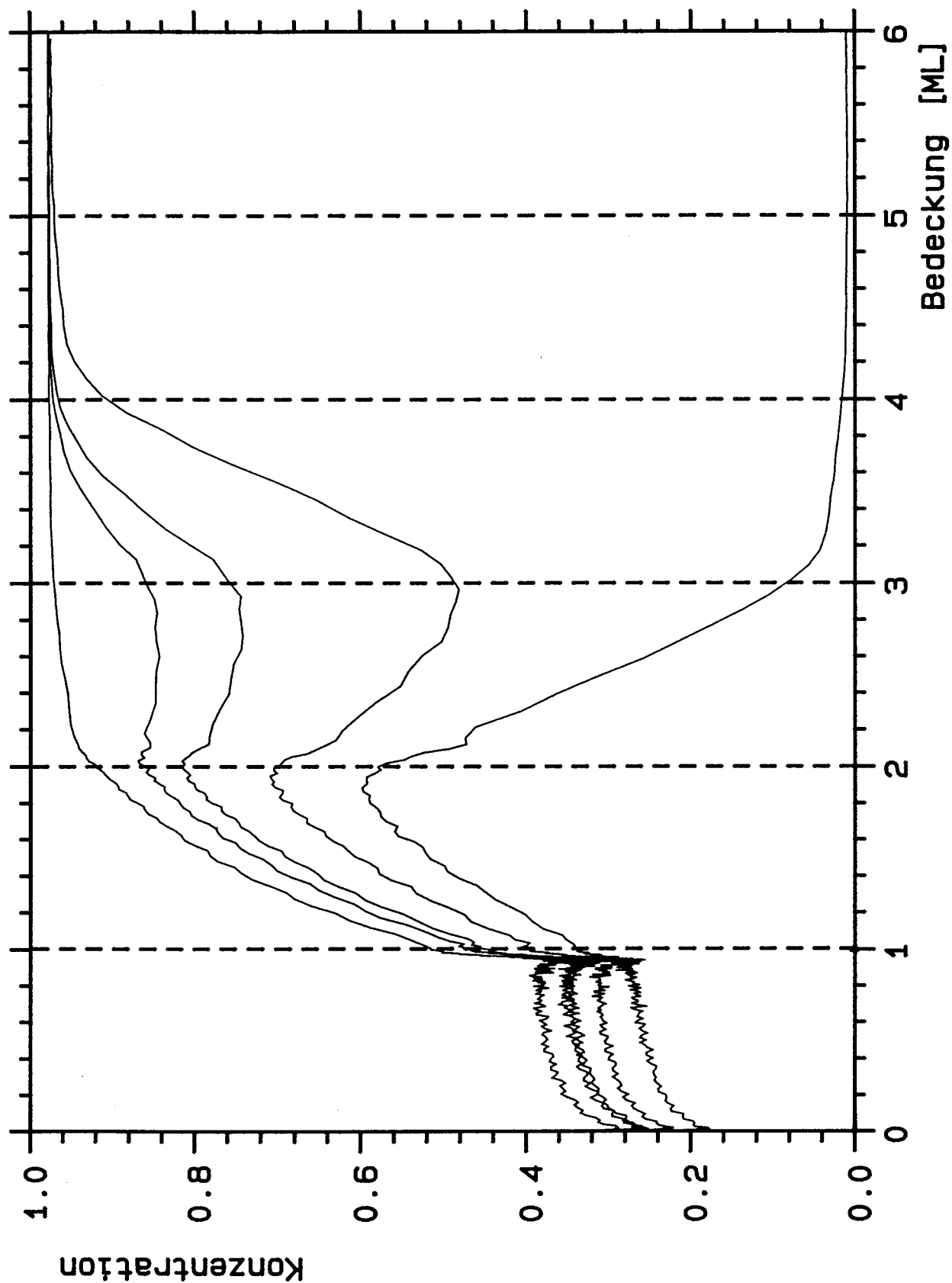


Abbildung V.C.13: Isotopenverhältnis in der Desorption für Schichten der Präparationen (von unten) A, C, D, E und F (siehe Abb. 4). Die Gastemperatur betrug 80 K, die Spektren wurden auf Probe C1 gemessen.

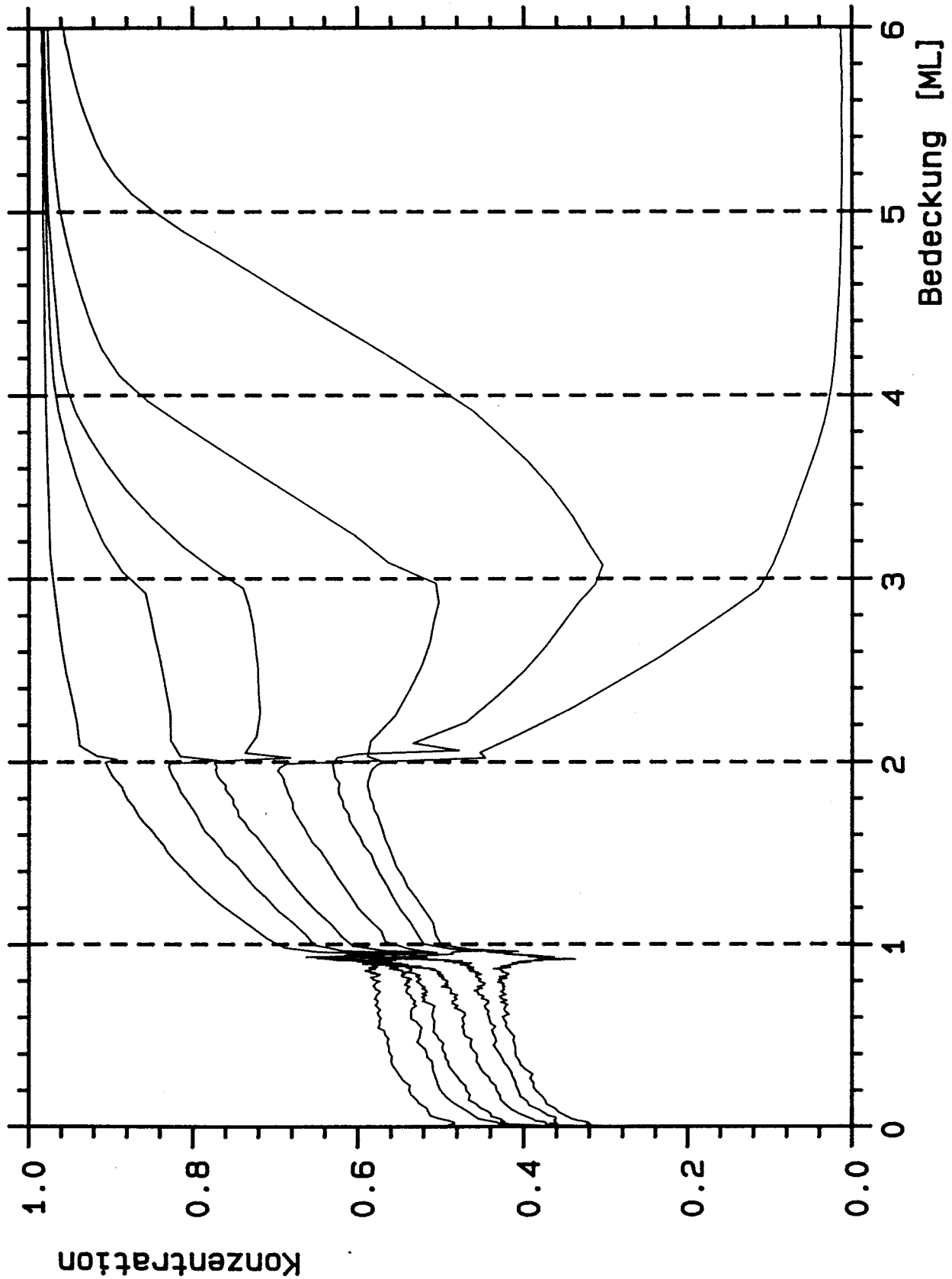


Abbildung V.C.14: Isotopenverhältnis in der Desorption für Schichten der Präparationen (von unten) A, B2, C, D, E und F (siehe Abb. 4). Die Gastemperatur betrug 550 K, die Spektren wurden auf Probe C3 gemessen.

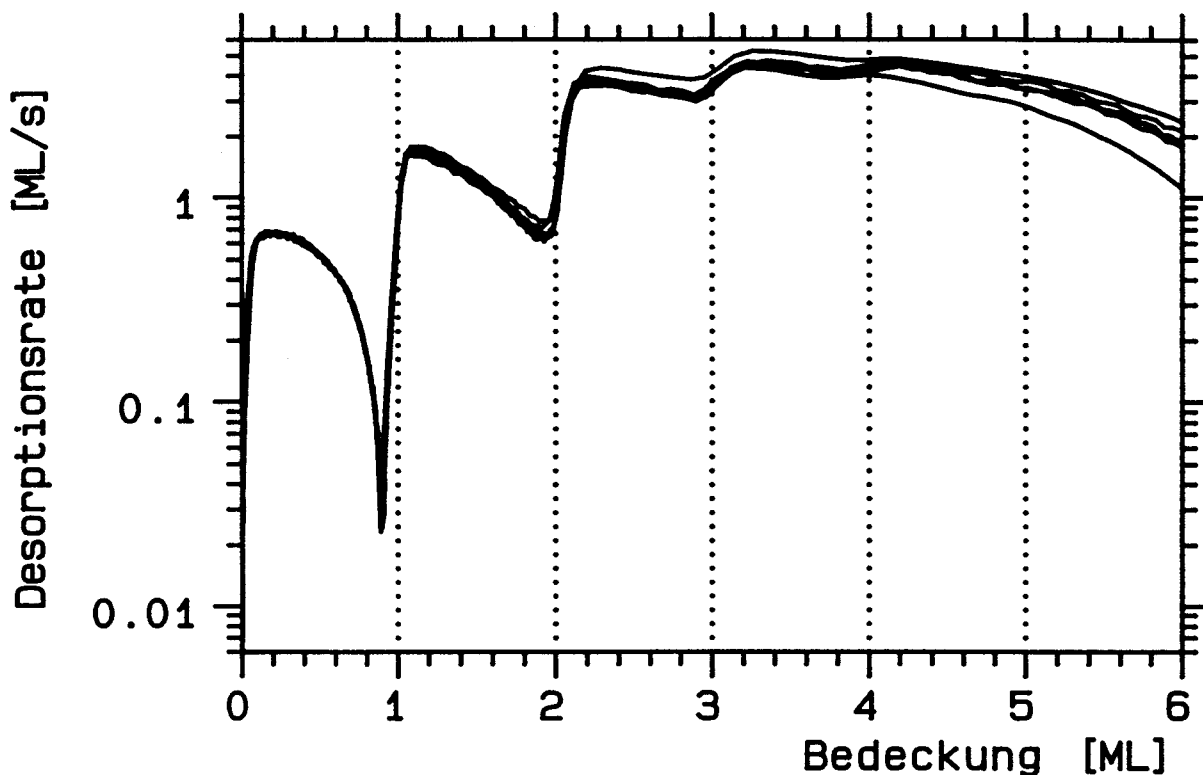


Abbildung V.C.15: Logendarstellung der Summe der Desorptionsraten der Isotope  $Ne^{20}$  und  $Ne^{22}$  für die in Abb. 10 bereits ausgewerteten Spektren, die auf Probe C1 bei  $T_{gas} = 300$  K gemessen wurden.

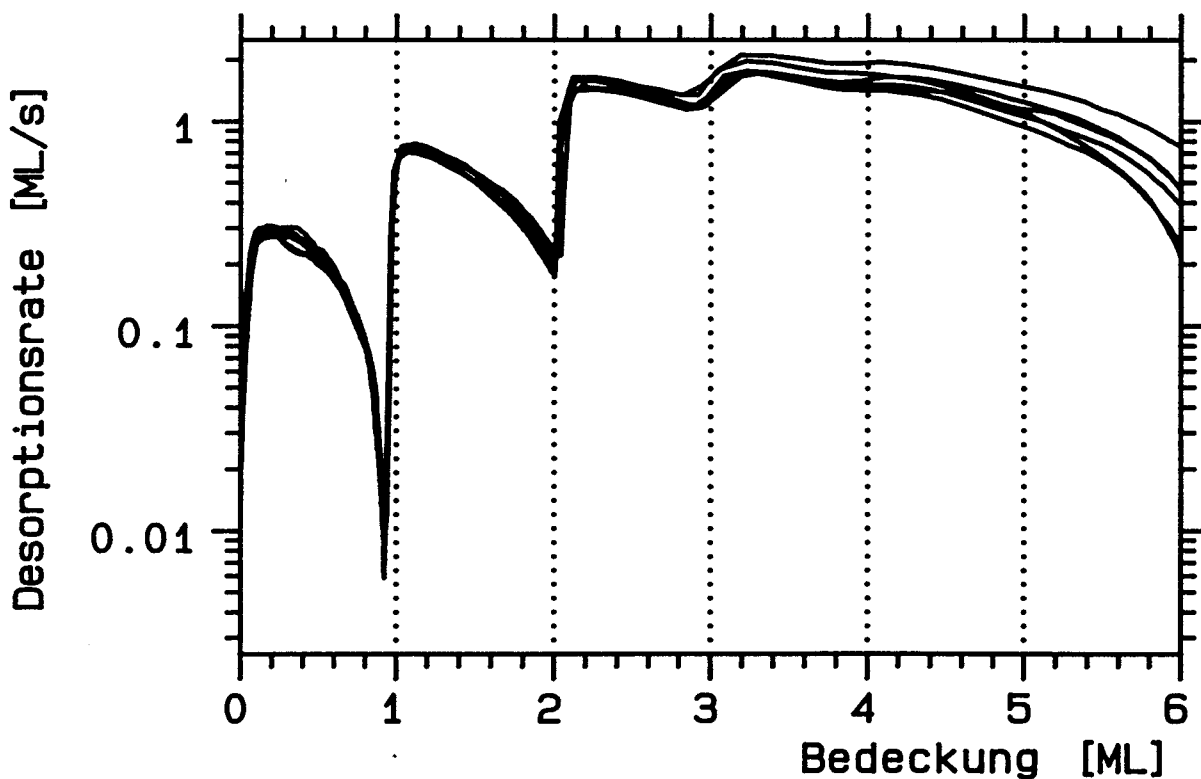


Abbildung V.C.16: Logendarstellung der Summe der Desorptionsraten der Isotope  $Ne^{20}$  und  $Ne^{22}$  für die in Abb. 14 bereits ausgewerteten Spektren (auf Probe C3 bei  $T_{gas} = 550$  K).

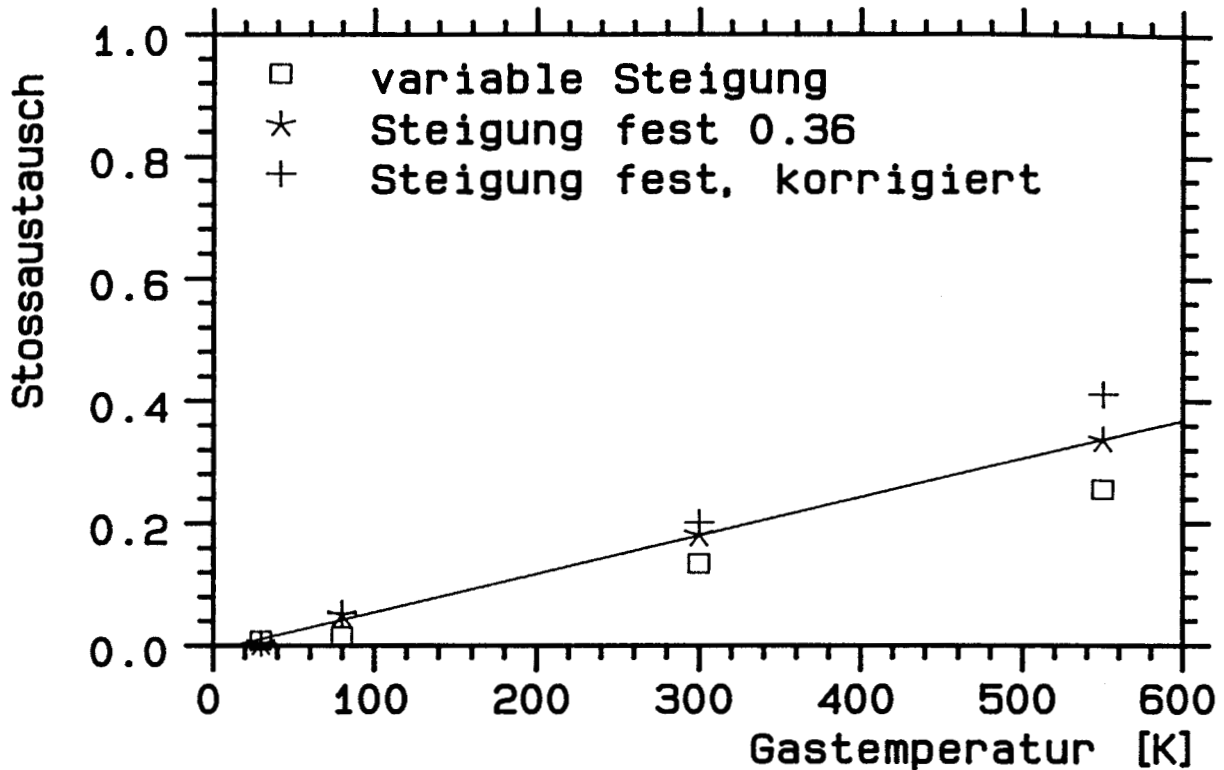


Abbildung V.C.17: Aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden von Abb. 10 mit der dort eingezeichneten Diagonalen ermittelter stoßinduzierter Austausch für verschiedene Gastemperaturen. Die Korrekturen sind im Text erläutert.

Setzt man voraus, daß der Desorptionsaustausch unabhängig vom Adsorptionsaustausch ist, so sollte sich bei allen Geraden die gleiche Steigung ergeben. In Abb.11 ist dies nur näherungsweise der Fall. Um eine größere statistische Gesamtheit zu erhalten, wurde daher die Steigung für alle Geraden gleich gewählt und der Schnittpunkt mit der Diagonalen unter dieser Randbedingung ermittelt. Die Steigung wurde auf 0.36 festgelegt, um auch für 30 K einen Schnittpunkt im Positiven zu erhalten. In der nachstehenden Tabelle 3 sind diese Werte zusammen mit einer Korrektur, die im folgenden besprochen wird, aufgelistet.

Tabelle V.C.3: Isotopenaustausch bei unterschiedlichen Gastemperaturen II

$T_{Gas}$	Schnitt bei Stg. 0.360	Korrigiert
30	0.004	0.004
80	0.052	0.053
300	0.182	0.201
550	0.337	0.411

Die Schnittpunkte sind in Abb.17 gegen die Gastemperatur aufgetragen. Geht man davon aus, daß bei  $T_G = 0$  K kein Austausch durch Stoß stattfinden kann, ergibt sich ein

weiterer Punkt. Diese Annahme ist untrivial, da es denkbar ist, daß für den Austausch die Energie beim Auftreffen maßgeblich ist, die sich im wesentlichen um die Desorptionsenergie von der kinetischen Energie der Gasteilchen unterscheidet. Sie beträgt für ein einzelnes Neonatom ca. 110 K. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit ist es möglich, durch alle unkorrigierten Punkte einschließlich des unverschobenen Nullpunkts eine Gerade zu legen.

Das Diagramm zeigt, in Abhängigkeit von der Gastemperatur, den Anteil der Atome, die durch das andere Isotop ersetzt wurden. Ist ein endlicher Anteil der Atome ausgetauscht, so ist es möglich, daß ein stoßendes Atom auf ein bereits ausgetauschtes Atom trifft, also auf ein Atom der gleichen Masse. Betrachten wir die Korrekturen, die unter der Annahme notwendig werden, daß, statistisch über die Substratoberfläche verteilt, das Äquivalent einer Monolage adsorbiert wird. Ist

$c_I$  = Konzentration des Isotops  $\text{Ne}^{20}$  in der Lage

$z$  = Zahl der Stöße in ML

$w$  = Wahrscheinlichkeit für Atom beim Stoß Platz zu tauschen

dann gilt für die Wahrscheinlichkeit  $u$ , daß beim Stoß unterschiedliche Isotope ihre Plätze tauschen:

$$u = w(1 - c_I(z)) \quad (\text{V.C.10})$$

$$c_I(z) = \int_0^z u dz' = \int_0^z w(1 - c_I(z')) dz' \quad (\text{V.C.11})$$

Mit dem Ergebnis der Integralgleichung

$$c_I(z) = 1 - \exp(-wz) \quad (\text{V.C.12})$$

ergibt sich:

$$w = -\ln(1 - c_I(1)) \quad (\text{V.C.13})$$

Bei einer Austauschwahrscheinlichkeit von  $w = 1$  resultiert also eine Konzentration von  $c_I = 0.63$ , falls die Zahl der Stöße gleich der Zahl der Plätze ist und kein Zusammenhang zwischen Stoßort und erfolgtem Austausch besteht.

Diese Bedingungen entsprechen jedoch nicht ganz dem Experiment. Durch die Präparation, Adsorption von 1.5 ML auf die 1. Lage und anschließendem Wegheizen der 3. Lage, wird mit jedem adsorbierten Atom auch ein Platz der Lage 1 verdeckt. Nimmt man an, der Adsorptionsort entspräche dem Auftreffort, so wäre bei einem Haftfaktor  $s_1$  nahe 1 eher sichergestellt, daß pro Adsorbatplatz genau ein Stoß erfolgt, Stöße mit Atomen in der 2. Lage würden abgefangen. Die Korrektur wäre dann obsolet. Die reale Situation liegt vermutlich zwischen diesen Extremen, in Abb.17 sind daher beide Punktserien eingezeichnet.



### V.C.4 Austausch während Desorption

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir gesehen, daß während der Desorption Austausch zwischen den Schichten erfolgt. Es wurde klar, daß sich keine Gleichgewichtsverteilung einstellt und daß der Austausch nur im freiliegenden Teil der Lagen erfolgt. Konsequenterweise konnte ein Sprung in der Konzentration festgestellt werden zwischen der 1. und 2. Lage. Im folgenden soll das Ausmaß des Austauschs betrachtet werden.

Welche integrale Konzentration  $c_I$  einer 1. Lage, die nach der Adsorption beider Lagen die Konzentration  $c_A$  aufwies und mit einer 2. Lage mit der Konzentration  $c_2$  bedeckt war, ergibt sich, wenn man annimmt, daß während der Desorption der Anteil  $\delta$  der Atome der unteren Lage ausgetauscht wird?

$$c_I = \frac{c_A + \delta c_2}{1 + \delta} = \frac{1}{1 + \delta} c_A + \frac{\delta}{1 + \delta} c_2 \quad (\text{V.C.14})$$

Betrachtet man  $c_I$  als Funktion von  $c_2$ , so ergibt sich eine Gerade. Sie ist identisch mit der im vorigen Kapitel in Abb.11 abgebildeten. Für ihre Steigung  $d$  ergibt sich:

$$d = \delta/(1 + \delta) \quad \text{oder} \quad \delta = d/(1 - d) \quad (\text{V.C.15})$$

Die Größe  $\delta$  ist jedoch nicht identisch mit der Zahl der Austauschvorgänge  $\alpha$ , sie entspricht der Zahl der Austauschvorgänge mit unterschiedlichen Isotopen. Das kann gemäß der Gleichung

$$\alpha = -\ln(1 - \delta) \quad (\text{V.C.16})$$

in Anlehnung an die Korrektur im vorigen Kapitel behoben werden. Damit ergibt sich:

$$\alpha = -\ln \frac{1 - 2d}{1 - d} \quad (\text{V.C.17})$$

Im Experiment (Abb.11) beobachten wir die Steigung  $d = 0.4$  (0.36..0.47), können also auf einen Austauschanteil von  $\alpha = 1.1$  schließen! Jedes Atom der unteren Lage wird also während der Desorption der oberen Lage im Rahmen der Meßgenauigkeit gerade 1 mal ausgetauscht, zum Teil allerdings mit einem Isotop gleichen Typs.

Geht man umgekehrt von einem Austausch von  $\alpha = 1$  aus, erwartet man für die Steigung  $d = 0.387$  und für die Zahl der ausgetauschten Atome mit unterschiedlicher Masse  $\delta = 0.632$ .

Bisher wurde der Austauschprozeß anhand der Konzentration in der unteren Lage betrachtet. Mit  $c_1$  stehen uns aber auch Informationen über das Isotopenverhältnis in der oberen Lage am Ende ihrer Desorption zur Verfügung. Man erwartet ein Angleichen der Konzentration während der Desorption. Es soll gelten:

$$\Delta c_1 = c_1 - c_I = \text{Konzentrationsunterschied bei } \Theta_2 = 0 \text{ ML}$$

$$\Delta c_2 = c_2 - c_A = \text{Konzentrationsunterschied bei } \Theta_2 = 1 \text{ ML}$$

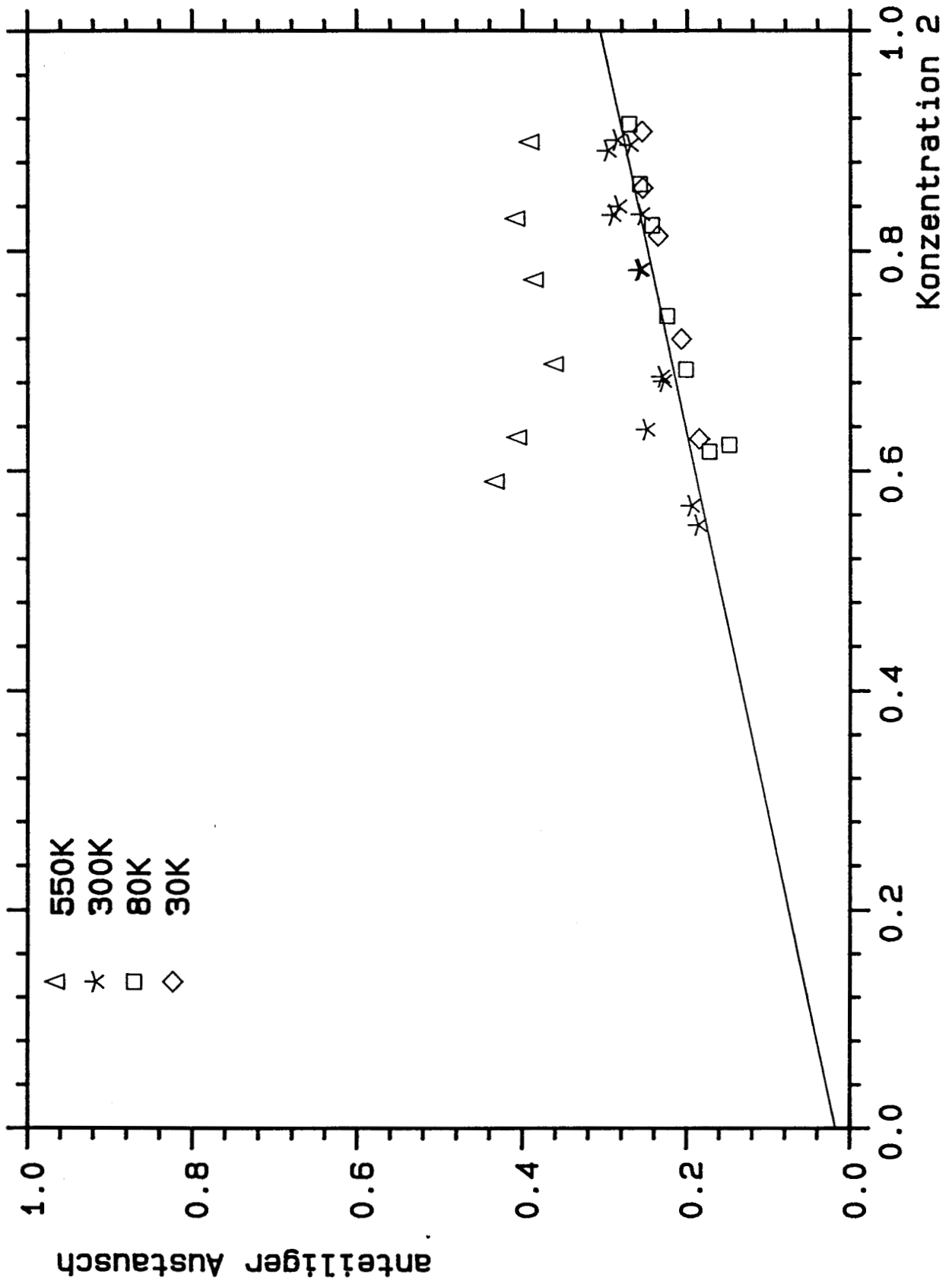


Abbildung V.C.18: Desorptionsanteil (während Desorption der 2.Lage) am Austausch mit der ersten Lage, gezeichnet gegen  $c_2$  (näheres im Text). Die Spektren mit  $T_{gas} = 550\text{ K}$  wurden auf einer anderen Probe gemessen.

Man erwartet  $\Delta c_1/\Delta c_2 = 1 - \delta = 0.368$ . In Abb.18 sind die entsprechenden Anteile als Funktion von  $c_2$  aufgetragen. Dabei fällt ins Auge, daß sich die Serie bei 550 K deutlich von den anderen Meßwerten unterscheidet. Sie wurde als einzige auf der Probe C3 aufgenommen. Diese Meßwerte sind mit  $\delta$  kompatibel, während auf der Probe C1 die Übereinstimmung eher schlecht ist. Zwei Erklärungen kommen in Betracht: a) Meßfehler auf der Probe C1 durch die bekannt höheren Temperaturgradienten und b) Unterschiede im Diffusionsverhalten der 2. Lage, die sich aufgrund der Konkurrenz zur Desorption sehr stark auswirken.

Der Fall b entspricht einem sensiblen stationären Zustand, der den Austausch des Randbereichs der Inseln mit deren Mitte oder das Hopping über Terrassengrenzen beinhalten könnte. Auf der Probe C3 deuten auch die übrigen Meßergebnisse auf verringerte Diffusion hin. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Konzentrationsänderungen der Lagen 1 und 2 muß nicht bestehen, da es sich aufgrund der Desorption um ein offenes System handelt. Die Voraussetzungen für die Erklärung a sind jedoch ebenfalls gegeben. Eine Unterscheidung kann daher anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden.

Im Zusammenhang mit den Modellen, die den Konzentrationsverlauf innerhalb einer Lage beschreiben, wurde bereits die Frage aufgeworfen, inwieweit ein Zusammenhang zwischen dem Desorptionsprozeß und einem der Tauschprozesse besteht. Im entkoppelten Fall erwartet man unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten von Desorption und Austausch. Um dies nachzuprüfen, wurde für eine der Präparationen die Heizrate variiert, wodurch sich auch die relevanten Temperaturen ändern.

In Abb.19 und 20 ist diese Heizratenvariation dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Präparation, in der zunächst eine getemperte Lage  $\text{Ne}^{20}$  bei  $T_g = 300$  K aufgebracht wird und anschließend ca. 6 ML  $\text{Ne}^{22}$ . Die Heizrate wurde in den üblichen 1-2-5-Schritten von 0.01 bis 1 K/s variiert. Das Lagenverhalten der Abb.19 ist davon nur insofern beeinflusst, als der Absolutwert der Desorptionsrate proportional zur Heizrate ist; im übrigen sind die Spektren parallelverschoben. Dargestellt ist die Summe der Raten von  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$ .

Das interessantere Bild ist Abb.20, auf dem die Konzentration im Desorptionsfluß zu sehen ist. Falls weder Stoß- noch Desorptionsaustausch auftritt, erwartet man eine Kurve, die bei Bedeckung 0 und Konzentration 1.0 beginnt, sich horizontal bis zu 1.0 ML fortsetzt, an der Lagengrenze nach Konzentration 0 springt und für die restlichen Lagen bei diesem Wert bleibt. Auch hier findet natürlich Stoßaustausch und Desorptionsaustausch statt, die 1. Lage hat daher im Mittel eine Konzentration von ca. 0.55 statt 1.0 und in der 2. Lage ist ein nichtverschwindender Anteil von  $\text{Ne}^{20}$ -Atomen sichtbar. Interessant ist, daß auch in der vollen 3. Lage noch deutlich  $\text{Ne}^{20}$ -Atome zu beobachten sind. Die Annahme, daß nur Austausch zwischen benachbarten Lagen auftritt, ist also insoweit falsch, als durch sukzessives Stoßaustauschen Atome auch in höhere Lagen 'verschleppt' werden. Für die bisherigen Überlegungen spielt dies keine Rolle. Zu beachten

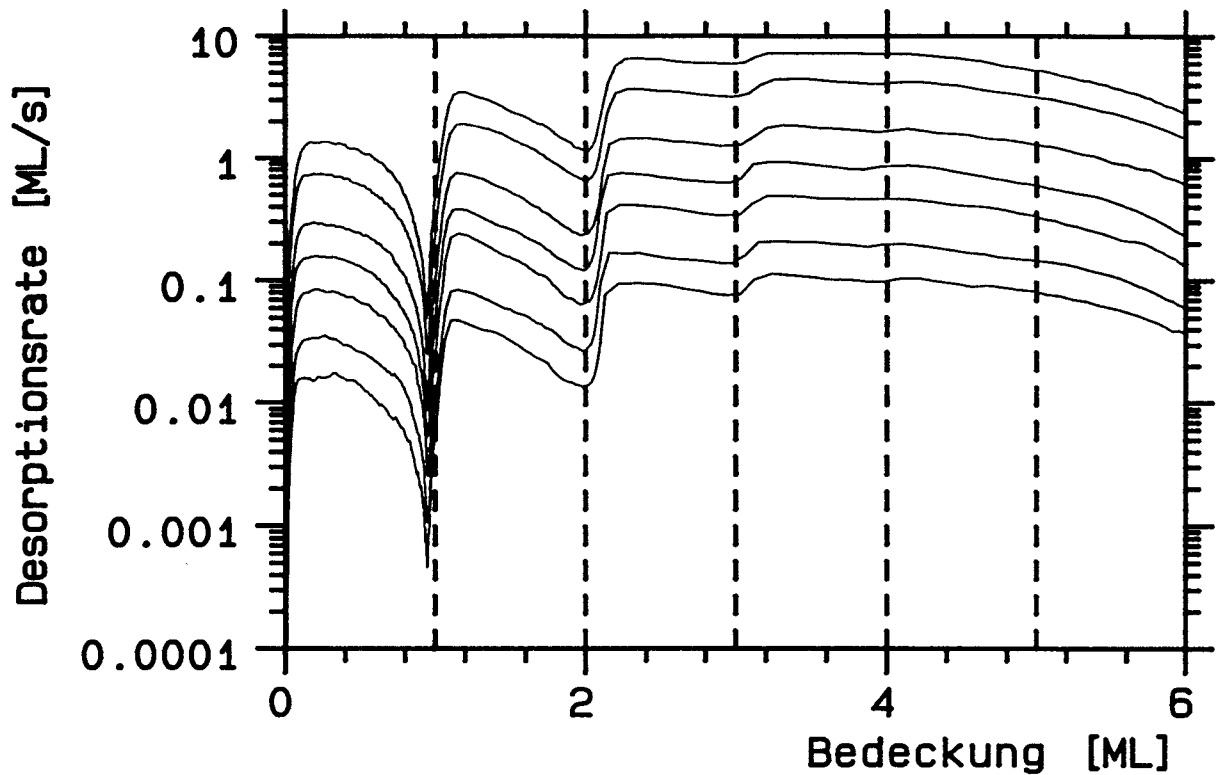


Abbildung V.C.19: Logendarstellung der Summe der Desorptionsraten der Isotope  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$  für heizratenvarierte Spektren (mit  $\beta = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$  und  $1 \text{ K/s}$ ).

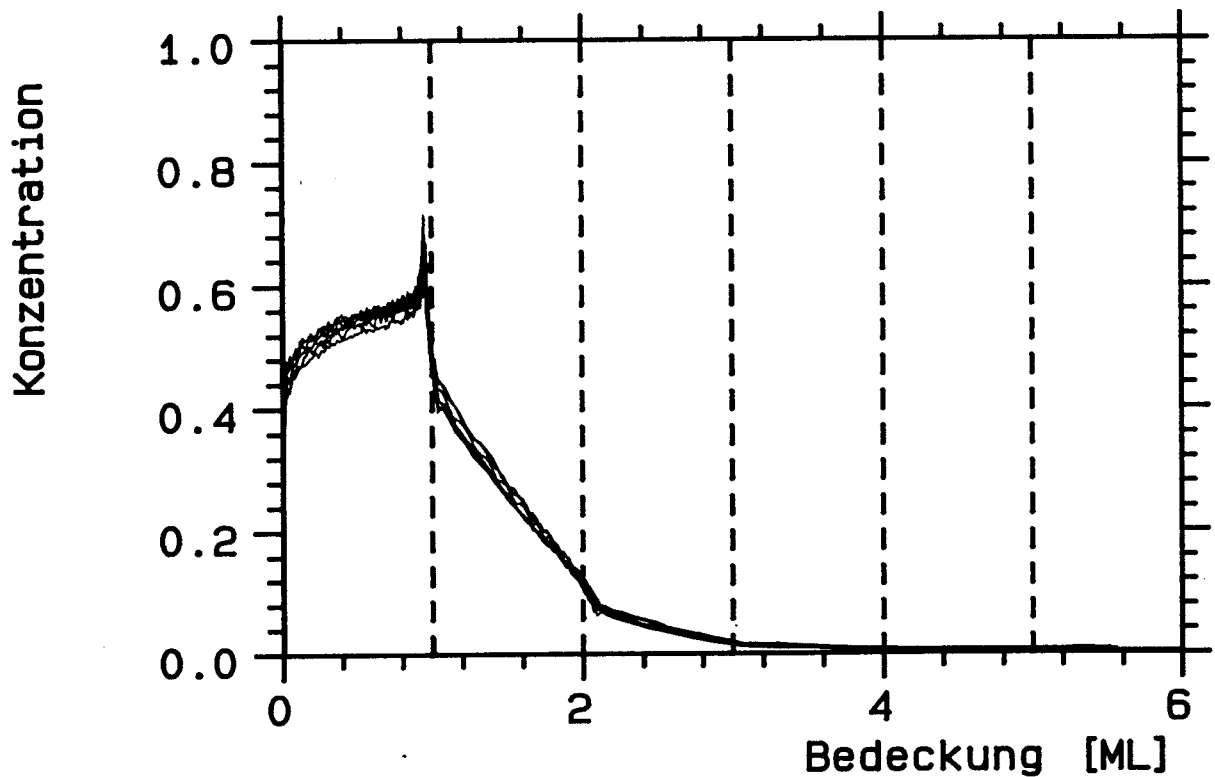


Abbildung V.C.20: Isotopenkonzentration im Desorptionsfluß für die im Abb. 19 gezeigten heizratenvarierte Spektren. Die Schicht wurde durch Tempern von  $1 \text{ ML Ne}^{20}$  und darauf Dosieren von  $6 \text{ ML Ne}^{22}$  hergestellt.

ist auch, daß die 2. Lage hier nicht getempert wurde, im Gegensatz zu den Austauschexperimenten der vorigen Gruppe. Bei diesen Spektren ist Austausch mit den höheren Lagen auch sichtbar, jedoch nur in der Präparation F, in der der Effekt erst in der 4. Lage auftritt. Die eigentlich interessantere Präparation A kann nicht ausgewertet werden, da Isotopenverunreinigungen des  $\text{Ne}^{20}$  als Grenzwert nicht  $c = 1$  ergeben, sondern  $c = 0.98$ .

In Abb.20 ist wieder sehr deutlich die Entmischung innerhalb der 1. Lage zu sehen. Auch die Inhomogenitäten der Schicht, die durch die Temperaturunterschiede hervorgerufen werden, äußern sich in Form der Verbreiterungen beim Lagenwechsel.

Der scharfe Anstieg der Konzentration nahe Vollbedeckung der 1. Lage in Abb.20 findet im Minimum der Raten statt, also im Bereich des Zwischenzustandes. Zum einen wirken sich hier Meßfehler stark aus, da aufgrund der relativ geringeren Rate der Untergrund eine Rolle spielt. Er kann nicht mehr, wie bei den Messungen mit nur einem Isotop, mittels des Kammerdrucks eliminiert werden, da dieser keine Information über die Isotopenzusammensetzung des Restgases enthält. Zum anderen setzt sich der Prozeß, der für die Desorption in diesem Bereich verantwortlich ist, aus einer Kompression der 1. Lage, Inselbildung in der 2. Lage und Desorption aus der 2. Lage zusammen. In Kapitel V.I wird dies noch diskutiert. Dieser Prozeß unterscheidet sich daher möglicherweise in seiner Isotopenspezifität von dem einfachen Desorptionsprozeß.

Die wesentliche Frage an die Heizratenvariation war, inwieweit durch Veränderung des Temperaturintervalls, in dem der Desorptionsaustausch stattfindet, gekoppelt mit der entsprechenden Zeitänderung, das Verhältnis von Austausch und Desorption verschoben wird. Eine Skalierung des Zeit- und Ratenmaßstabes um 2 Zehnerpotenzen hat jedoch innerhalb der Fehlergrenzen keinen Einfluß. Dies ist ein sehr erstaunliches Ergebnis. Man kann wohl kaum annehmen, daß die Raten der beteiligten Prozesse zufällig eine identische Temperaturabhängigkeit aufweisen, daß also alle beteiligten Aktivierungsenergien gleich sind. Die Invarianz bei Temperaturverschiebungen ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die beteiligten Prozesse so wechselseitig voneinander abhängig sind, daß einer der ratenbestimmende Schritt ist, dessen Temperaturabhängigkeit gemessen wird, und die anderen in ihren Raten temperaturunabhängig begrenzt sind.

### V.C.5 Einfluß der Readsorption

Bisher wurde ein wesentliches Detail des Meßverfahrens nicht berücksichtigt. Wie mehrfach diskutiert, tritt während der Messung Readsorption auf, d.h. ein Teil der desorbieren Atome (typisch 50 %) adsorbieren wieder auf der Probe. Solange die Readsorption in den gleichen Zustand führt, aus dem die Desorption erfolgte, spielt sie keine wesentliche Rolle, sie vergrößert nur scheinbar die Oberfläche. In dem hier durchgeführten Experiment kann jedoch zwischen den verschiedenen Adsorbierzuständen teilweise unterschieden werden. Es ist daher nichttrivial, die Frage nach einer Umordnung durch die Readsorption zu stellen, insbesondere nach einem Anteil am Interlagenaustausch. So wäre es z.B.

denkbar, daß Isotope, die aus den Inseln der 2. Lage desorbiert sind, in Löchern auf der 1. Lage adsorbieren, die durch Entropie hervorgerufen wurden. Auch das Herausschlagen von Atomen aus dieser Schicht gemäß Abb.3c ist denkbar.

Der bereits mehrfach beschrittene Weg zur Klärung des Readsorptionseinflusses wird auch hier angewandt: Der Abstand zwischen QMS und Substrat wird variiert und dadurch die Readsorption. Dieses Experiment stellt extreme Anforderungen an die Meßwertaufnahme. Durch den erhöhten Abstand sinkt die Signalamplitude und der Untergrund steigt. Anders als im Experiment mit einem Isotop ist es nicht mehr möglich, aus dem Kammerdruck, der mit einer Ionisationsröhre massenunspezifisch gemessen wird, auf den Untergrundanteil eines bestimmten Isotops zu schließen. Da außerdem der Quotient aus den Raten gebildet wird, wirken sich die Ungenauigkeiten im Bereich geringer Raten besonders stark aus. Die Spektren mit den größeren Abständen zum QMS sind bei kleinen Bedeckungen dementsprechend unpräzise.

Abb.21 zeigt 2 Sätze von Spektren nach allen Skalierungsprozeduren. Mit Readsorption von  $R = 0.1, 0.5$  und  $1.0$  werden die beiden Schichttypen A und F bei  $300\text{ K}$  Gastemperatur untersucht. Es gibt Abweichungen, die geringfügig den Rahmen der Meßgenauigkeit überschreiten: In dem Spektrensatz Typ F liegen die Kurven mit geringem  $R$  über den Kurven mit großem  $R$ . Beim Typ A liegen die Abweichungen eindeutig im Rahmen der Fehlergrenzen. Da durch Variation von  $R$  um den Faktor 10 keine wesentliche Änderung der Spektren verursacht wird, kann der Einfluß der Readsorption auf das Meßergebnis vernachlässigt werden.

Neben diesem meßtechnisch sehr erfreulichen Aspekt ist es interessant, sich mit dem physikalischen Gehalt näher auseinanderzusetzen. Wie ist es möglich, daß durch das Isotopengemisch, dem die Probe durch die Readsorption ausgesetzt ist, nur geringe Verschiebungen in der Konzentration hervorgerufen werden? Die Antwort scheint auf mikroskopischer Ebene nicht einfach. Betrachten wir die Lagen getrennt und beginnen mit den höheren Lagen:

Von der 4. Lage an aufwärts wurde bereits bei der Adsorption eine Schicht erzeugt, die im wesentlichen aus einem Isotop besteht. Readsorption kann daran nichts ändern. Die Unabhängigkeit der Konzentration auch der 3. Lage von der Readsorptionsrate ist daher nicht verwunderlich.

In der 2. Lage ändert sich das: Bei voller 3. Lage liegt die Konzentration bei ca.  $0.06$ , bei fast leerer 3. Lage bei  $0.45$ . Die Bindungsenergien der 2. und 3. Lage unterscheiden sich um ca.  $10\%$ , die Raten bei gleicher Temperatur also um etwa den Faktor 10. Man erwartet daher, daß nach vollständiger Desorption der 3. Lage auch etwa  $10\%$  der 2. Lage desorbiert sind. In den entstandenen Lücken sollten sich die readsorbierten Atome mit der Konzentration anordnen, die der 3. Lage entspricht. Der Austausch über die 2D-Gasphase wird dabei durch die 3D-Gasphase unterstützt, solange noch kein totales Gleichgewicht herrscht. Man erwartet also durch die Readsorption eine Verschmierung der Struktur in der Konzentrationsdarstellung. Die Messungen der Abb.21 Präparation

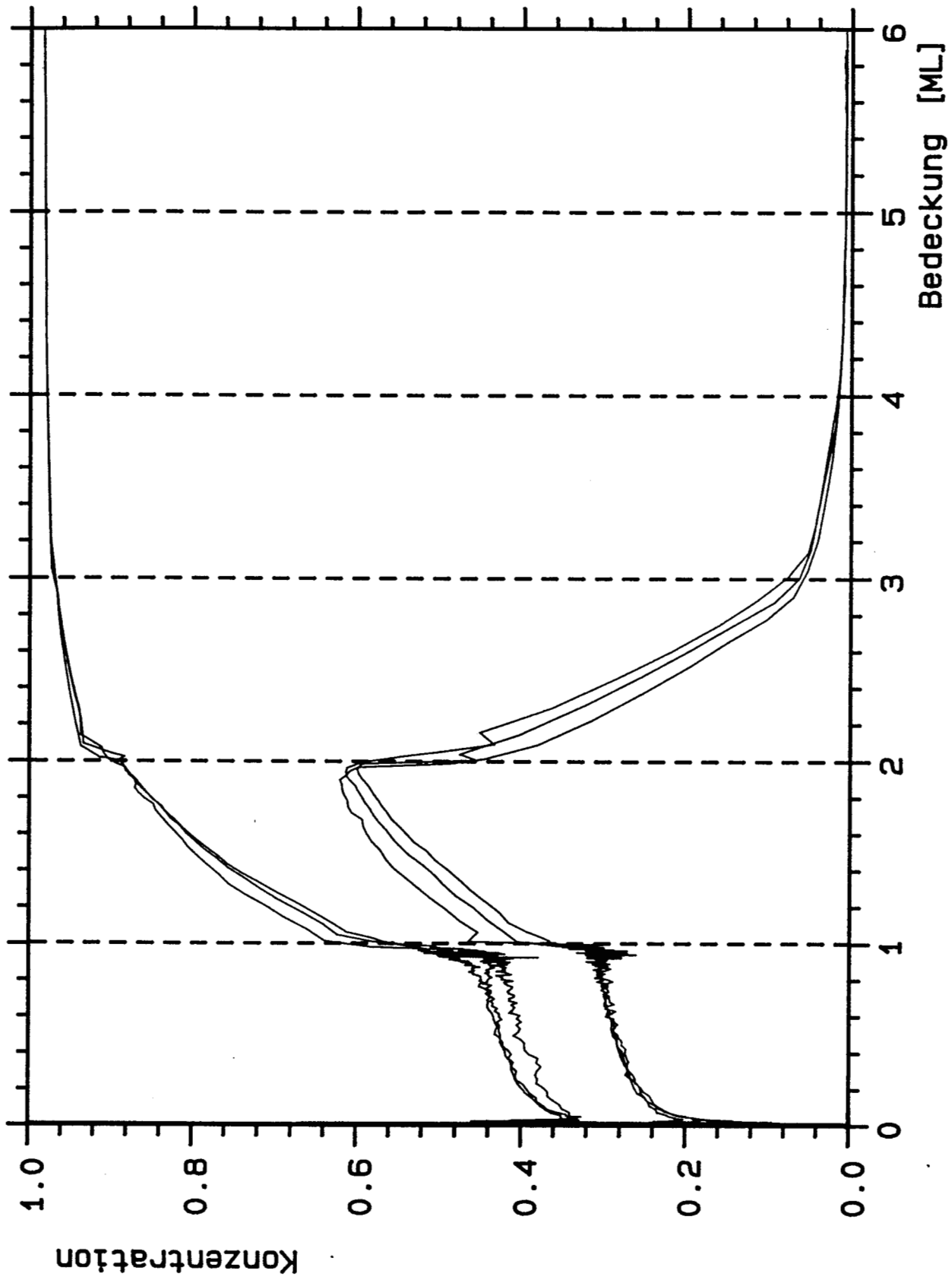


Abbildung V.C.21: Isotopenkonzentration der Desorptions für Spektren, bei denen mit dem Abstand die Readsorption verändert wurde. Unten: Präparation A, oben: F. Es ist für jeden Satz  $R = 1, 0.5$  und  $0.1$ .

F sind damit in Einklang: Mit sinkendem  $R$  steigt die Konzentration der 2. Lage und die Unstetigkeiten an den Lagengrenzen werden steiler und höher. Bei der Präparation A ist der Effekt jedoch nicht zu beobachten. Die Verschiebungen liegen noch im Bereich der meßtechnischen Unsicherheit.

Die Raten der Lage 1 und 2 unterscheiden sich um den Faktor 1:1000. Daher spielen hier nur die durch Entropieeffekte hervorgerufenen Löcher in der 1. Lage im Prozentbereich eine Rolle. Da in der 1. Lage keinerlei Readsorptions-bedingte Veränderungen zu beobachten sind, kann man schließen, daß das 2D-Gas in der 2. Lage durch den Readsorptionsanteil weder in seiner Zusammensetzung verändert wird, noch von der Readsorption Löcher in der 1. Lage erzeugt werden, die den Austausch verstärken würden.

Durch die Readsorption mit  $R = 0.5$  wird also vermutlich ein Beitrag zum Interlagenaustausch geleistet, der jedoch gering ist im Vergleich zu den übrigen Kanälen. In manchen Präparationen kann er nachgewiesen werden, in manchen nicht. Der Konzentrationsverlauf innerhalb der Lagen wird nicht beeinflußt, wie die Invarianz der Kurvenform der 1. Lage zeigt.

### V.C.6 Zusammenfassung der Austauschprozesse

Setzen wir die Ergebnissen der vorigen Kapitel zu einem Bild zusammen: Auf der gering bedeckten Oberfläche konnte, neben den bekannten Adsorptions- und Reflexionsvorgängen, im Kapitel Adsorption auch ein Austauschprozeß, der mit AID bezeichnet wurde, durch Messung der verbliebenen Atome nachgewiesen werden. Bei 550 K Gastemperatur wurde seine Größe grob zu 30 % abgeschätzt, d.h. jedes 3. adsorbierte Atom, solange es nicht in der kondensierten Phase durch NN seine Energie auf andere Weise abgeben kann, wird durch Energieübertrag vom stoßenden auf das gestoßene Atom wieder von der Oberfläche heruntergeschlagen.

Auf der bedeckten Oberfläche wurde der entsprechende Prozeß nicht durch Messung der verbliebenen Atome untersucht, sondern durch die Messung des Konzentrationsverlaufs. Eine Trennung zwischen dem Herunterschlagen von der Oberfläche und dem Anheben in die 2. Lage ist so nicht möglich. Die Summe der beiden Prozesse kann hingegen recht präzise bestimmt werden. Für ihre Häufigkeit in Abhängigkeit von der Gastemperatur ergibt sich ein linearer Zusammenhang, unter der (unkritischen) Annahme, daß jedes Atom der 1. Lage einmal getroffen wird. Der durch die Bindungsenergie verursachte Energieoffset spielt offenbar keine Rolle, wie man dem Schnittpunkt, der bei 0 K und nicht bei -110 K erfolgt, entnehmen kann. Man kann sich diesen Umstand plausibel machen: Die Bindungsenergie, die zunächst während des Stoßes zusätzlich zur Verfügung steht, muß im folgenden Schritt, dem Anheben des unteren Atomes, für dessen Bindungsenergie-differenz zur oberen Lage aufgebracht werden. Dieser Betrag wird zwar wieder frei, wenn das stoßende Atom dessen Platz einnimmt, da bis dahin jedoch dieses relaxiert sein kann, geht dieser Energieanteil verloren. Falls das gestoßene Atom nicht



nur in die nächste Lage gehoben wird, sondern desorbiert, wird der ursprünglich vorhandene Energiezuwachs wieder völlig aufgebraucht. Weiter bezieht sich die Abschätzung der Potentialtiefe von 110 K auf die Bindung eines einzelnen Neonatoms im Minimum der freien Energie an eine Neonschicht (Kapitel V.I). Der Stoß wird i.a. nicht diese optimalen Plätze treffen, wodurch auch die anfänglich zur Verfügung stehende Energie geringer ist. Beide Effekte reduzieren den Energieoffset.

Da eine Aufschlüsselung in die beiden Mechanismen nicht möglich ist, ist es auch nicht sinnvoll, aufwendige Modelle für die Einzelprozesse zu entwickeln. Trotzdem überrascht die Größenordnung des Stoß austauschs. Die Bindungsenergie eines in der kondensierten Phase gebundenen Neonatoms beträgt 410 K, wenn man von 6 lateralen Nachbarn in der Schicht ausgeht. Bei 410 K Gastemperatur beträgt die Wahrscheinlichkeit, ein Loch in der unteren Lage zu erzeugen lediglich 25 %. Verglichen mit den geschätzten 30 % AID in der fester gebundenen 1. Lage erscheint das wenig.

Welche Tendenz erwartet man aufgrund des im Kapitel IV diskutierten Modells? Die Bindungsenergie der Einzelatome sinkt gegenüber der vollen Monolage von 190 K auf 110 K. Das Massenverhältnis  $\mu$  wurde für den Stoß mit einem Cluster aus 3 Rutheniumatomen und 1 Neonatom zu 0.062 berechnet. Für den Stoß mit einem Cluster aus 4 Neonatomen ergibt sich  $\mu = 0.25$ . Die Grenztemperatur sinkt dadurch von 675 K auf 62 K. Das entspricht einer drastischen Steigerung der Wahrscheinlichkeit für AID. Ein anderes Bild ergibt sich jedoch, falls man nicht von Einzelatomen ausgeht, sondern die laterale Bindung mit berücksichtigt. Die Abschätzungen im Kapitel Adsorption bezogen sich auf Einzelatome, da die Bedeckung entsprechend niedrig ist. In der kondensierten Phase beträgt, bei 6 nächsten Nachbarn, die Bindungsenergie 410 K. Damit ergibt sich die Grenztemperatur zu 230 K. Weiter spielen beim Energieübertrag 'finite size' und ähnliche Effekte sicher eine erheblich größere Rolle als beim Stoß mit einem Einzelatom, wodurch die Grenze weiter angehoben wird. Das getroffene Atom kann z.B. seine Energie nach dem Stoß mit hoher Effizienz an die benachbarten Atome abgeben und muß nicht desorbieren. AID in der zweiten Lage muß also nicht effektiver erfolgen als in der ersten. Im Vergleich der Lagen besteht also kein Widerspruch, die Größenordnung der Effekte betreffend, falls man die untere Grenze des AID-Meßwerts von 10 % für die 1. Lage einsetzt.

Der Austausch zwischen den Lagen während der Desorption ist ein erheblich komplexerer Vorgang. Seine Analyse setzt Detailkenntnisse der Anordnung der Atome und der dreidimensionalen Potentiale voraus, die die Erfordernisse zur Erklärung der 'normalen' Desorption deutlich überschreiten. Einerseits liegt damit ein sehr empfindliches Instrument zur Untersuchung der Desorption vor, andererseits würde durch den Anspruch auf vollständiges Verständnis der Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Im folgenden wird der Versuch unternommen, ein Bild der Vorgänge zu zeichnen. Es wird sich zeigen, daß es sehr schwierig ist, eines zu finden, in das sich die Meßwerte widerspruchsfrei integrieren lassen.

Stellen wir uns eine mit 2 Lagen bedeckte Oberfläche vor. Durch Desorption aus der oberen Lage wird ein Teil der unteren freigelegt. Da es sich bei der unteren um die erheblich stärker gebundene 1. Lage handelt, spielt die direkte Desorption aus ihr keine Rolle. Die Entropie einer perfekten Schicht ist sehr gering, es entstehen daher Löcher, indem spontan Atome von der unteren in die obere Lage springen. Die gesprungenen Atome mischen sich mit den Atomen, die sich vom Rand der kondensierten Phase gelöst haben, und stehen im Austausch mit dem äußersten Rand der kondensierten Phase. Eine weitere Durchmischung erfolgt nicht, da innerhalb der kondensierten Phase Platztausch aus sterischen Gründen nicht in Frage kommt. Von den einzelnen, schnell diffundierenden Atomen auf dem 'freien' Teil der 1. Lage werden die entstandenen Löcher wieder aufgefüllt, was aus Entropiegründen neue Löcher entstehen läßt. Schreitet die Desorption, überwiegend auf dem Umweg über die nur einlagig bedeckte Fläche, voran, so wird schließlich die gesamte 1. Lage freigelegt. Im Mittel wird dabei jedes Atom der 1. Lage gerade 1 mal ausgetauscht!

Im Rahmen des hier beschriebenen Ablaufs ist dieser Wert unverständlich. '1' zeichnet sich zunächst nicht aus, sowohl größere als auch kleinere Werte sind denkbar. Insbesondere ist es verwunderlich, daß der Austausch unabhängig von der Zeitskala ist: Durch Veränderung der Heizrate und damit der Zeitskala um den Faktor 100 wird er nicht beeinflusst. Man erwartet, daß die Löcher in der 1. Lage im Gleichgewicht sind mit den Atomen der 2. Lage, daß also pro Zeiteinheit wesentlich mehr Löcher erzeugt und wieder aufgefüllt werden, als vorhanden sind. Dies ist scheinbar im Widerspruch zu der Unabhängigkeit der Rate im Zwischenzustand bei Heizratenvariation. Der Widerspruch läßt sich jedoch im Falle einer fehlenden 2. Lage lösen, da die Einzelatome auf der 1. Lage aufgrund ihrer sehr kleinen Bindungsenergie extrem schnell desorbieren, schneller als sie eines der wenigen Löcher finden. Der 'Rückweg' des Gleichgewichts fehlt also und die entropiebedingte Lochgeneration in der 1. Lage stoppt, sobald deren Zahl ausreicht. Durch Temperaturerhöhung wird der Vorgang wieder in Gang gesetzt, bis der Wert erreicht ist, der sich auch im Gleichgewichtsfall einstellen würde.

In Anwesenheit einer kondensierten 2. Lage kann man diese Argumentation jedoch nicht anwenden, solange man von einer 2D-Gasphase ausgeht. Diese sollte die Löcher auffüllen, was aus Entropiegründen zu ihrer Neugeneration führen müßte. Der stationäre Zustand sollte entweder (a) zu so schnellem Austausch führen, daß einerseits die Heizrate keine Rolle spielt, andererseits jedes Atom deutlich öfter als 1 mal ausgetauscht wird oder (b) zu einer Heizratenabhängigkeit, da Lochgeneration und Annihilation aller Voraussicht nach mit exponentiell temperaturabhängigen Raten erfolgen, deren Zeitkonstante sich von der Desorptionszeitkonstante unterscheidet. Die Gleichgewichtsversion (a) steht im Gegensatz zu der gemessenen Austauschhäufigkeit, die Heizratenabhängigkeit (b) kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Konsequenterweise muß man die Annahme einer 2D-Gasphase in Frage stellen, zumindest in Form einer Phase mit konstanter Dichte. — Die typischen Entfernungen auf einer Terrasse von maximal 200 mal 200 Atomen stellen

den Begriff Phase in jedem Fall in Frage. — Nimmt man an, daß die freie Diffusionslänge eines Atoms zwischen Ablösung vom Rand und Desorption in der Größenordnung von 1 Platz ist, daß also das Atom fast direkt vom Rand desorbiert, so wird die Koppelung zwischen Austausch und Desorption deutlich. Eine Steigerung der Desorptionsgeschwindigkeit führt direkt zu einer Steigerung der Austauschgeschwindigkeit, da nur dann im Randbereich der kondensierten Phase ein freies Atom vorhanden ist, wenn sich eines gelöst hat, welches kurz darauf desorbieren wird. Da die freie Weglänge natürlich nicht nur für das gelöste Atom gilt, sondern auch für das von der unteren Lage aufgestiegene Atom, kommt der horizontale Austausch auch auf der freien Fläche weitgehend zum Erliegen. Das Bild entspricht wieder dem Verschieben der Grenze der schrumpfenden kondensierten Phase über die gesamte 1. Lage, wie es bereits diskutiert wurde. Der Austausch erfolgt hier allerdings nicht mit der gesamten 1. Lage (horizontales Gleichgewicht), sondern ist auf die Atome am Rand beschränkt. Aus den diskutierten Gründen ist das mit den Daten nicht kompatibel (konstante Konzentration).

Da es nicht gelingt, die Daten mit dem Modell in Einklang zu bringen, kann man ein Wandern der kondensierten Phase, unabhängig vom Schrumpfen durch die Desorption, mit in die Überlegungen einbeziehen. Auch die Existenz von Terrassen kann den in den vorigen Kapiteln diskutierten Konzentrationsverlauf beeinflussen: Es wäre denkbar, daß der Austauschprozeß auf verschiedenen Terrassen unterschiedlich weit fortgeschritten ist und daher eine Mittelung über diese Terrassen beobachtet wird.

Es wird also deutlich, daß es nicht möglich ist, deduktiv ein schlüssiges Modell aufzustellen. Eine mikroskopische Simulation wäre in diesem Stadium sehr nützlich. Als Prüfstein für komplexe theoretische Modelle sind die Austauschexperimente offensichtlich sehr effizient.

## V.D Simulation der Desorption mittels analytischer Modelle

Selbst bei einfachen Modellen der Thermodesorption spielen mehrere Parameter, deren Zusammenwirken aufgrund der zugrundeliegenden Differentialgleichungen nicht einfach zu überschauen ist, eine Rolle für den Verlauf der Desorptionsrate. Ziel dieses Abschnitts ist es, dem Leser ein 'Gefühl' für die Differentialgleichungen zu vermitteln und einen Überblick zu geben, welche Phänomene in Einklang mit den Modellen zu erwarten sind, wo deren Ursachen in den Gleichungen zu suchen sind, und welche experimentell zu beobachtenden Eigenschaften eventuell im Widerspruch zu den üblichen Modellen stehen. Im Vordergrund steht dabei das mathematische Verhalten und nicht die physikalische Modellvorstellung und Interpretation.

Trotz des mathematischen Anspruchs soll die physikalische Motivation für die Verwendung der Modelle diskutiert werden:

In der Gruppe 1 sind die alten und sehr einfachen Modellvorstellungen zusammengefaßt. Ausgehend von der Arrhenius-Gleichung werden verschiedene Zusatzterme zum Vorfaktor und eine lineare Bedeckungsabhängigkeit diskutiert. Der Zweck dieser Modelle ist in erster Linie die Parametrisierung der Daten, einen Einblick in die Physik des Desorptionsprozesses kann man durch sie kaum erhalten. Daneben sollen sie den Einfluß der unterschiedlichen Zusatzterme auf den Verlauf der Rate verdeutlichen, der in den komplexeren Modellen zum Teil nicht mehr separierbar ist. Anschaulich kann man sich eine homogene Ansammlung von Atomen vorstellen, aus deren Mitte einzelne Atome statistisch verteilt desorbieren. Die mittlere Zahl der Nachbarn bestimmt dabei die Bindungsenergie ( $1e$ ) oder die mangelnde Zahl von freien Plätzen bewirkt einen Entropieterm ( $1b,1c$ ). Phänomene wie Diffusion oder Inselbildung werden ignoriert.

Dieses sehr einfache Bild wird durch die folgenden Modelle erweitert, indem zwei Phasen eingeführt werden, eine kondensierte und eine verdünnte Phase. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl von Problemen: Zwischen den Phasen kann Teilchenaustausch stattfinden, der für das zeitliche Verhalten bestimmend sein kann, oder aber so schnell erfolgen kann, daß immer Gleichgewicht zwischen den Phasen herrscht. Dabei spielt u.U. die Länge der Randlinie zwischen den beiden Phasen eine Rolle, die auf sehr komplexe Weise von Bedeckung und Temperatur abhängen kann. Die Dichte in der verdünnten Phase kann von der Temperatur abhängen, die Verteilung der Atome kann homogen sein oder es kann ein Gradient auftreten.

Modell 2 ignoriert all diese 'Feinheiten' und geht von der Desorption aus beiden Phasen jeweils gemäß einer Arrhenius-Gleichung aus. Thermodynamische Konsequenzen aus dem unbeschränkten Teilchenaustausch werden ebenfalls ignoriert.

Modell 3 berücksichtigt die endliche Geschwindigkeit, mit der Teilchen über die Randlinie ausgetauscht werden können. Die beiden Dichten sind deshalb von der Vorgeschichte abhängig und werden nicht mehr direkt von der Temperatur bestimmt. Sie sind auch

weiterhin räumlich konstant. Die thermodynamischen Randbedingungen verlieren an Bedeutung, da bei einem behinderten Teilchenaustausch das chemische Potential der beiden Phasen nicht mehr übereinstimmen muß.

Thermodynamisch korrekt ist das Modell 4. Der Teilchenaustausch wird jedoch als beliebig schnell angenommen, die Dichten in den beiden Phasen sind auch hier räumlich konstant.

Alle Modelle sind also nur in Teilen vereinbar mit der sicher bereits vereinfachten Vorstellung, die man sich vom Geschehen auf der Oberfläche machen kann und es ist notwendig, bei der Simulation die Vereinfachungen der jeweiligen Modelle nicht aus dem Auge zu verlieren.

Einen Bezug zum Experiment herzustellen ist nicht Sinn dieses Kapitels, er wird im Zusammenhang mit der Beschreibung der Meßwerte erfolgen.

Zunächst einige Definitionen, die im folgenden verwendet werden:

Desorptionsrate	$r$	ML/s
Bedeckung (1 = dichteste Adsorbatpackung je Lage)	$\Theta$	ML
Startbedeckung	$\Theta_S$	ML
Bedeckung in Phase $i$	$\Theta_i$	ML
Dichte (relativ zur dichtesten Adsorbatpackung)	$n_i$	1
Konstanter Anteil des Vorfaktors der Phase $i$	$k_i$	$s^{-1}$
Konstanter Anteil der Des.energie der Phase $i$	$E_i$	K
Bedeckungsabhängiger Anteil der Des.energie	$E_w$	K
Desorptionsordnung	$m$	1
Normierte Länge der Randlinie zwischen den Phasen	$f$	1
Ordnung der Randlinienabhängigkeit	$\xi$	1
Heizrate	$\beta$	K/s

$$r = -d\Theta/dt \quad (\text{V.D.1})$$

$$r_i = -d\Theta_i/dt$$

$$r = \Sigma r_i$$

$$\Theta = \Sigma \Theta_i$$

Zur Erzeugung der TPD-Spektren wurde ein Temperaturverlauf der Form  $T = T_0 + \beta t$  angenommen, bei den gerechneten ITPD-Spektren wurde als Einschwingkurve auf die konstante Endtemperatur ein parabolischer Anstieg verwendet. Die Differentialgleichungen wurden auf einer MicroVAX II gelöst. Sie wurden mittels eines schrittweisen-gesteuerten, mehrdimensionalen Runge-Kutta Verfahrens programmiert. In den Mehrphasenmodellen wurden Desorptionsbeiträge aus den beiden Phasen getrennt berechnet und am Schluß aufsummiert, auch die zweidimensionalen Verdampfungsraten zwischen den Phasen wurden explizit berechnet. Auf eine getrennte Darstellung der einzelnen Beiträge wurde jedoch verzichtet, da dies den Rahmen dieses Kapitels gesprengt hätte.

Bei jedem der folgenden Modelle werden, soweit sinnvoll, zunächst die verschiedenen Parameter bei unveränderter linearer Heizrate variiert, anschließend wird das Verhalten bei Heizratenvariation betrachtet und schließlich werden Besonderheiten der isothermen Desorption dargestellt.

### V.D.1 Eine homogene Phase

Die einfachste Ratengleichung lautet

$$r = \Theta^m k_0 \exp(-E_0/kT) \quad \text{Modell 1a} \quad (\text{V.D.2})$$

Abb.1 zeigt simulierte Desorptionsspektren mit  $E_0 = 1400$  K,  $k_0 = 10^{14}$  und variabler Ordnung  $m$  von 0 bis 2. Die Heizrate ist 1.0 K/s. Die Peaktemperatur ist unabhängig von der Ordnung, nicht jedoch die Bedeckung im Maximum. Abb.2 zeigt die gleichen Spektren in HRTPD-Auftragung. In dieser Auftragung sind Vorfaktor und Bindungsenergie direkt der Zeichnung zu entnehmen. Selbst bei der Ordnung 2 ist der Bereich, in dem die Ordnung Einfluß auf die Kurvenform nimmt, sehr klein im Verhältnis zu der im Experiment typisch zur Verfügung stehenden Dynamik von 5 Größenordnungen.

Variiert man die Startbedeckung, so hängt es von der Ordnung ab, wie sich die Rate verhält: Abb.3 zeigt für  $m = 0, 0.25$  und 1 die entsprechenden Spektren.  $m = 0$  bedeutet gemeinsame Anstiegsflanke und Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen mit steigender Startbedeckung;  $m = 1$  Verschiebung der Anstiegsflanke zu niedrigeren Temperaturen mit steigender Bedeckung, jedoch konstante Position des Maximums. Bei Zwischenwerte von  $m$  enthält auch der Ratenverlauf Anteile beider Extrema. Dieses Verhalten zeigt Übereinstimmung mit den im Kapitel Grundlagen beschriebenen Regeln von Readhead.

Abb.4 zeigt Desorption der Ordnung  $m = 0.25$  mit Variation der Heizrate  $\beta$  von 0.1 bis 10 K/s. Deutlich ist zu sehen, daß im Bereich geringer Desorptionsrate die Anstiegsflanke bei allen Heizraten zusammenfällt. Erst bei größeren prozentualen Änderungen der Bedeckung wirkt sich der Einfluß der Ordnung  $m$  aus. Die Bedeckung, bei der der Ordnungseinfluß in der Abbildung zu erkennen ist, liegt bei ca. 15 % der Startbedeckung. Aus Abb.3 kann man entnehmen, daß der Ordnungseinfluß im wesentlichen ab einer konstanten Temperatur unterhalb des Desorptionsmaximums einsetzt. Die Krümmung der Flanke setzt jeweils an der gleichen Stelle relativ zum Maximum ein, unabhängig von der Startbedeckung. Dies ist wichtig für die Bestimmung der Parameter aus der Flanke, da dadurch sichergestellt ist, daß auch bei kleineren Startbedeckungen ein Bereich existiert, in dem die Anstiegsflanke zur Parameterbestimmung herangezogen werden kann.

Bei allen Spektren ist es problemlos möglich, Bindungsenergie und Vorfaktor aus der Anstiegsflanke der Spektren zu extrahieren. Der Vorfaktor ist zwar mit einem Faktor gemäß der Bedeckungsabhängigkeit der Ordnung versehen, dies kann jedoch rechnerisch berücksichtigt werden.

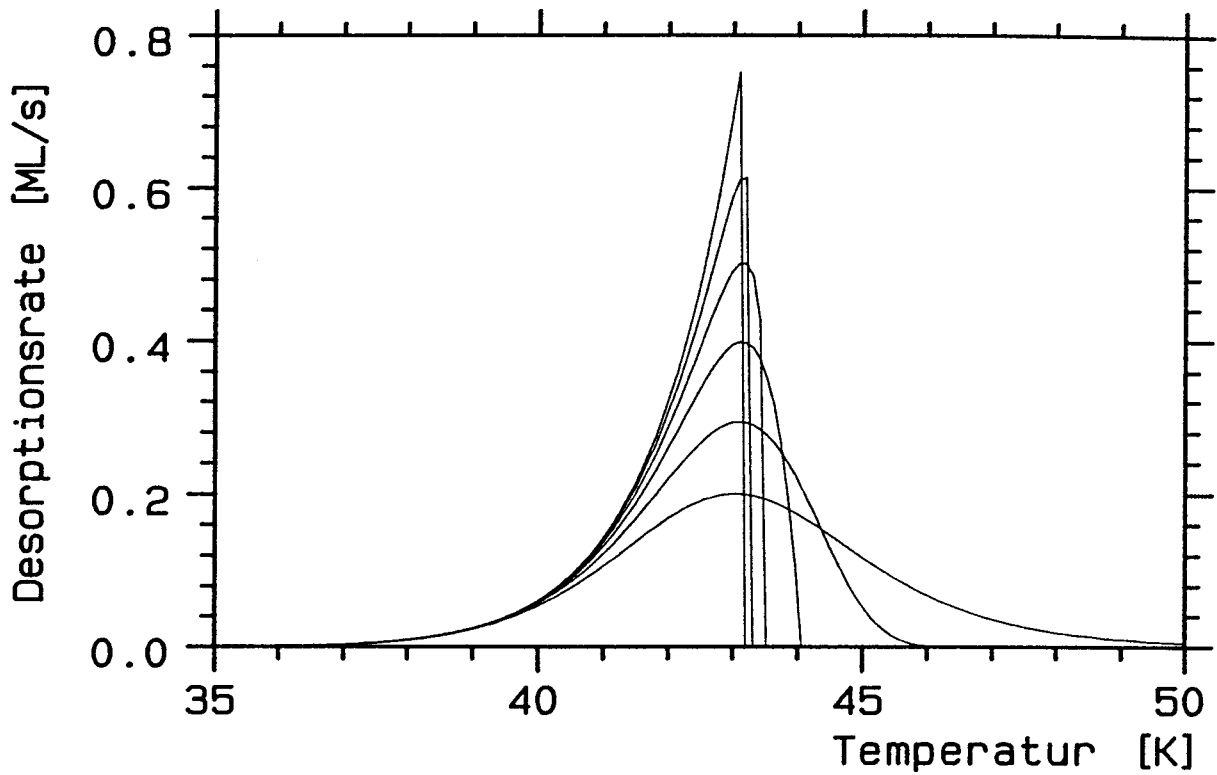


Abbildung V.D.1: Modell 1a mit  $E_0 = 1400$  K,  $k_0 = 10^{14} \text{s}^{-1}$ . Die Ordnung  $m$  beträgt von links nach rechts 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1 und 2; die Heizrate 1 K/s

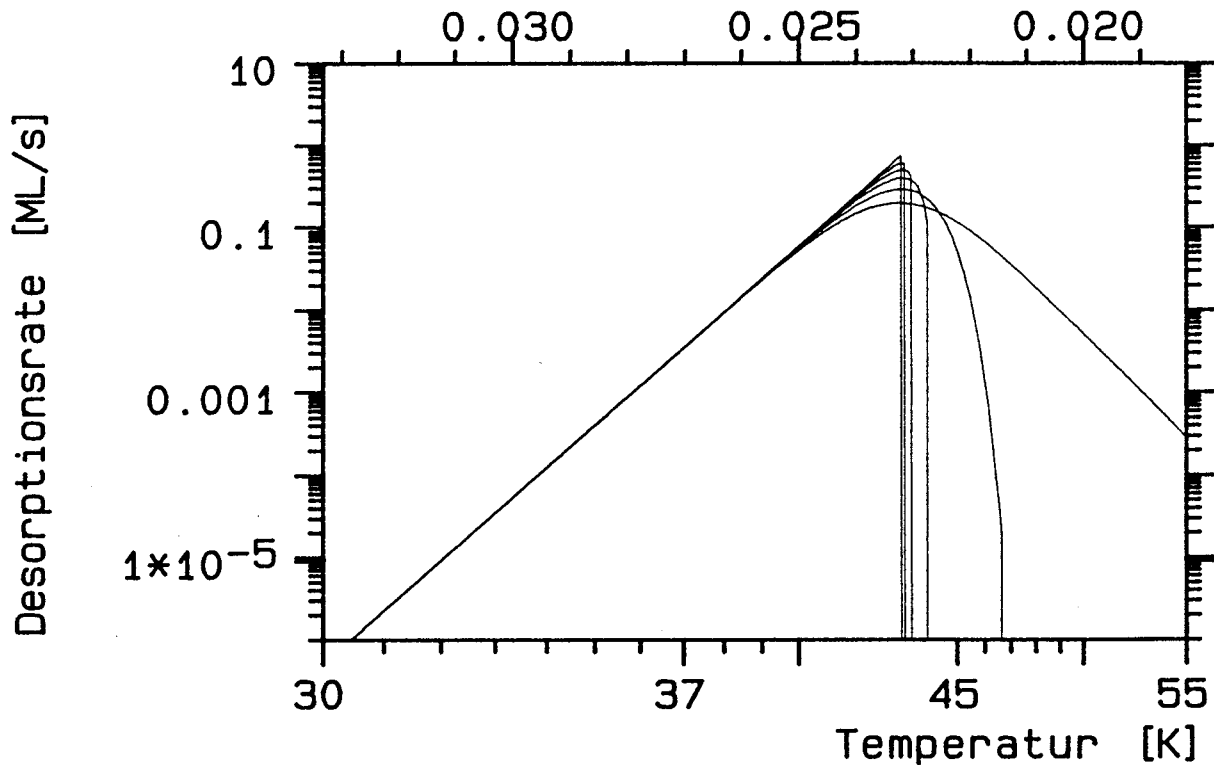


Abbildung V.D.2: Die in Abb. V.D.1 gezeigten Spektren in HRTPD- Darstellung. In dieser Darstellung sind Vorfaktor und Bindungsenergie direkt ablesbar.

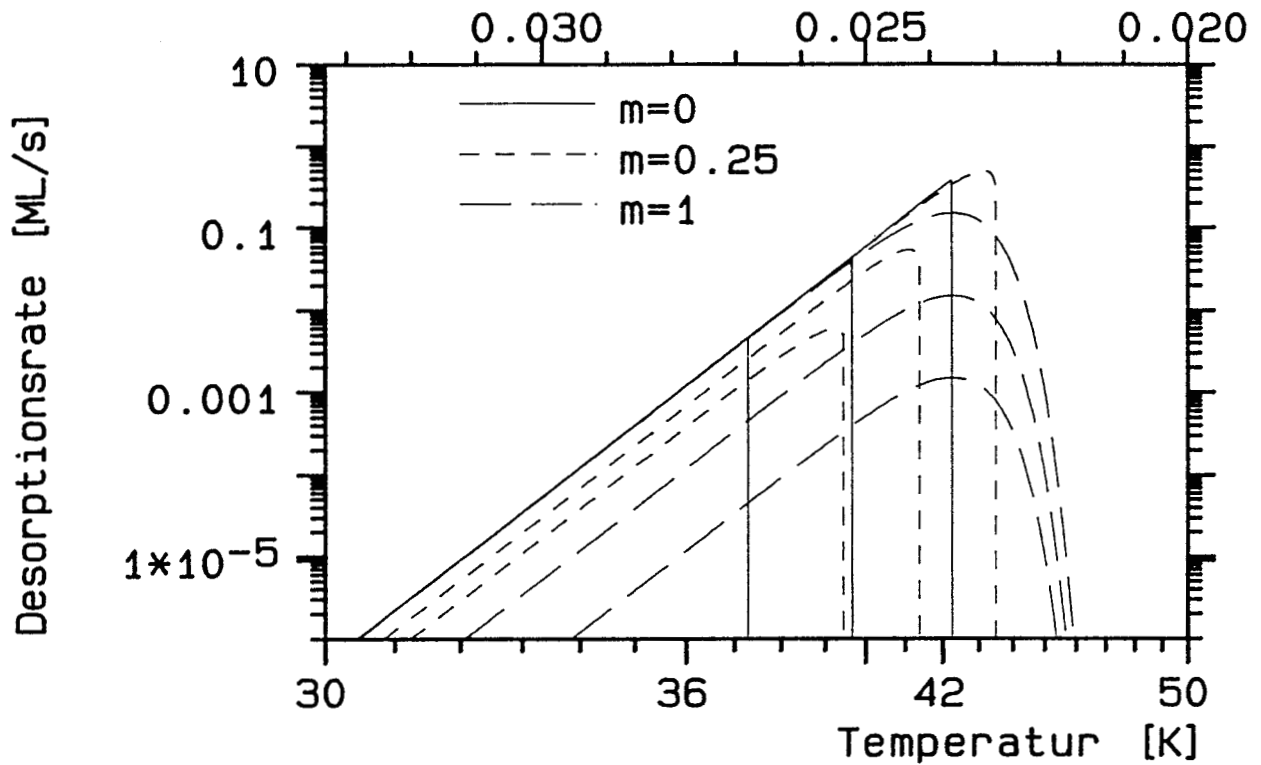


Abbildung V.D.3: Modell 1a mit variabler Startbedeckung. Die Parameter sind:  $E_0 = 1400$  K,  $k_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Für jede Ordnung sind die Startbedeckungen 0.01, 0.1 und 1 gezeigt

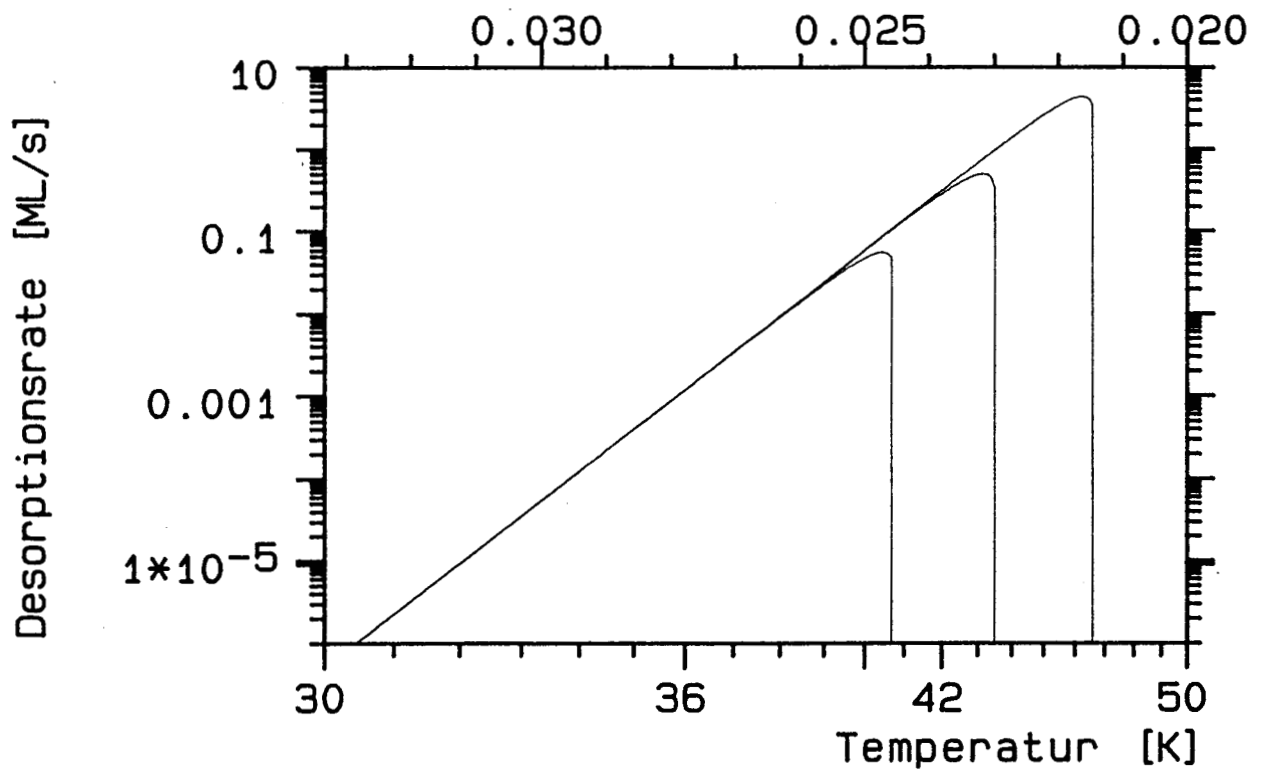


Abbildung V.D.4: Heizratenvariation bei Modell 1a mit der Ordnung  $m = 0.25$ . Von links nach rechts beträgt  $\beta = 0.1$  K/s, 1 K/s und 10 K/s. Die übrigen Parameter sind wie in Abb. V.D.1.



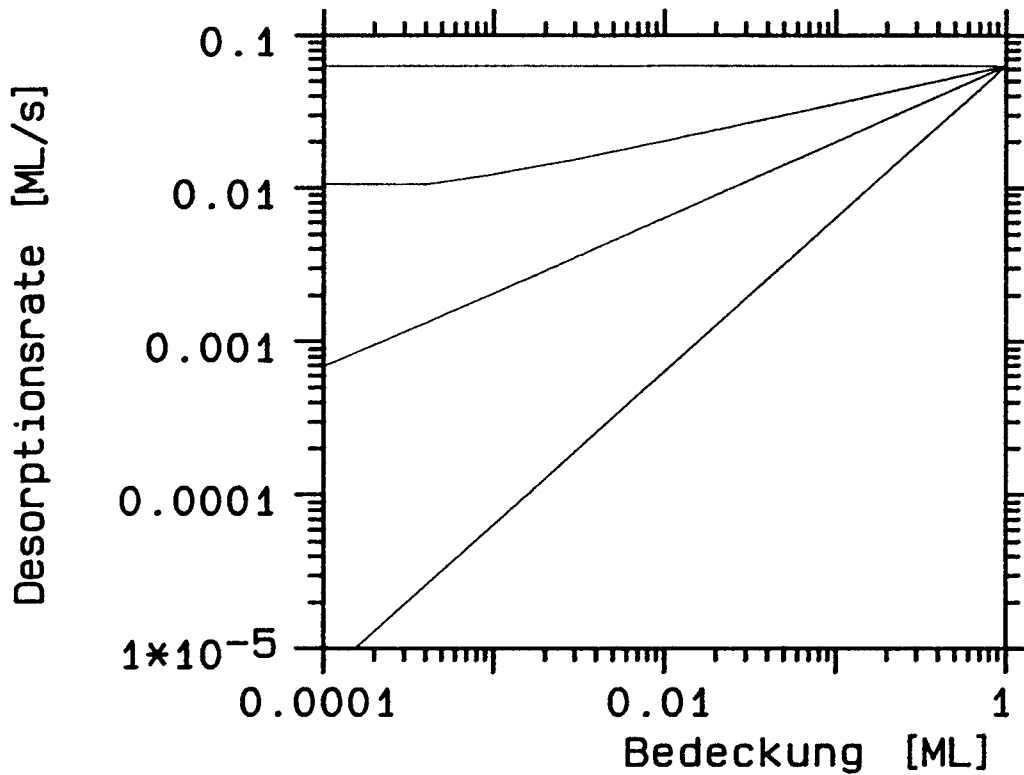


Abbildung V.D.5: ITPD-Spektren für das Modell 1a als Ordnungsplot. Die Parameter sind die von Abb. V.D.1, die Desorptionstemperatur 40 K. Es sind Spektren für die Ordnungen  $m = 0, 0.25, 0.5$  und 1 gezeigt.

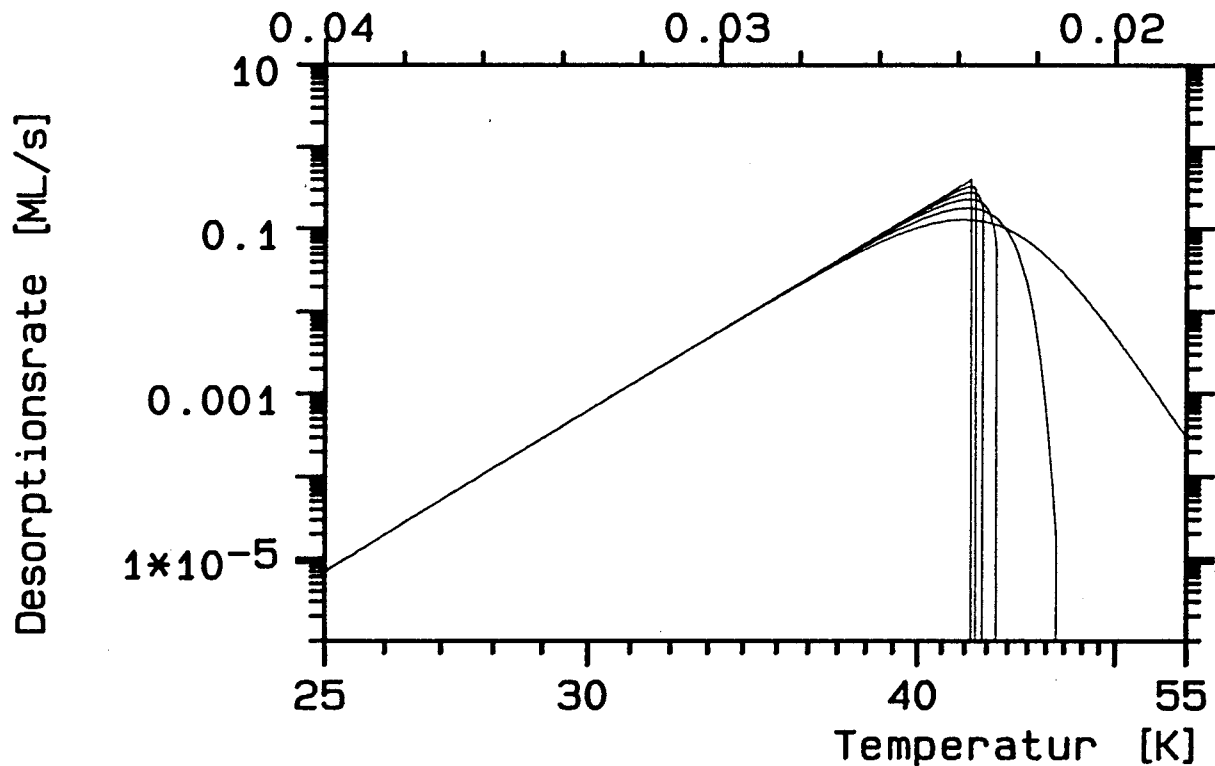


Abbildung V.D.6: Modell 1b für verschiedene Ordnungen  $m$  (von links nach rechts: 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2), ausgehend von Vollbedeckung. Weitere Parameter:  $E_0 = 1400$  K,  $k_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

Abb.5 zeigt einen Ordnungsplot von ITPD bei 40 K mit variierender Ordnung  $m$  von 0 bis 1. Das Abknicken bei der Ordnung 0.25 ist auf die rechtechnisch bedingte Auflösung der Kurve an dieser Stelle zurückzuführen. Die Ordnung  $m$  läßt sich leicht aus der Steigung der Kurven rückgewinnen.

Das nächste Modell enthält zusätzlich den Faktor  $1/(1 - \Theta)$ , der aus der Entropie des Gittergases abgeleitet wird. Er ist z.B. in Modellen von Nagai oder auch in Mehrphasenmodellen von Payne und Kreuzer zu finden:

$$r = \frac{\Theta^m}{1 - \Theta} k_0 \exp(-E_0/kT) \quad \text{Modell 1b} \quad (\text{V.D.3})$$

Der Verlauf der Rate (Abb.6) scheint sich auf den ersten Blick nicht wesentlich vom Modell 1a (Abb.2) zu unterscheiden. Wieder bleibt, unabhängig von der Ordnung, die Lage des Maximums konstant.

Die Variation der Startbedeckung bei  $m = 0.25$  zeigt ein unerwartetes Verhalten (Abb.7): Die Anstiegsflanke, die zur Bestimmung von  $K$  und  $E$  herangezogen werden soll, ist von der Startbedeckung abhängig! Der Vergleich von Abb.7 und Abb.3 zeigt eine Verringerung der so ermittelten Bindungsenergie um den Faktor 2. Dieser Effekt ist allerdings auf eine wirklich volle Schicht beschränkt. Bereits bei 1 % Lücken in der Schicht, also bei 0.99 ML, ergibt sich wieder ein gut zugänglicher Bereich, in dem  $E$  und  $K$  korrekt bestimmt werden können. Die Unterschiede zwischen Modell 1a und 1b beschränken sich damit auf einen Bedeckungsbereich um das Peakmaximum herum, in dem die Flanke ein atypisches Verhalten aufweist sowie auf einen konstanten Beitrag zum Vorfaktor. Mit sinkender Bedeckung wird der atypische Bereich sehr schnell kleiner.

Das Verhalten bei Heizratenvariation muß nach Vollbedeckung und Teilbedeckung aufgeschlüsselt werden (Abb.8). Bei  $\Theta_s = 1.0$  ML liegen die unterschiedlichen Anstiegsflanken nicht aufeinander! Dieser Effekt wird auch bei den komplizierteren Modellen nur durch diesen Faktor  $1/(1 - \Theta)$  hervorgerufen, und auch nur bei Vollbedeckung. Im Experiment sind Bedeckungen von exakt 1 ML nicht realisierbar, da die 2. Lage in diesen Fällen aus Entropiegründen mit besetzt würde. Eine Verkippung der Anstiegsflanken bei Heizratenvariation ist jedoch auch im Experiment zu beobachten. Der an sich als 'unphysikalischer Grenzfall' zu verstehende Effekt erlangt daher Bedeutung. Bei 0.5 ML liegen die Anstiegsflanken wieder übereinander, d.h. die Auswertung der Flankensteigung und die isostere Auswertung der Heizratenvariation liefern beide das gleiche, korrekte Ergebnis der Bindungsenergie.

In Abb.9 ist isotherme Desorption bei 40 K mit dem Modell 1b dargestellt. Die Ordnung wird von 0 bis 1 variiert. Der 'überschießende Peak' nahe der Vollbedeckung entsteht durch das Wechselspiel des Faktors  $1/(1 - \Theta)$  und dem in der Simulation angenommenen parabolischen Anstieg der Proben temperatur auf den isothermen Endwert, der den Peak nach oben begrenzt.

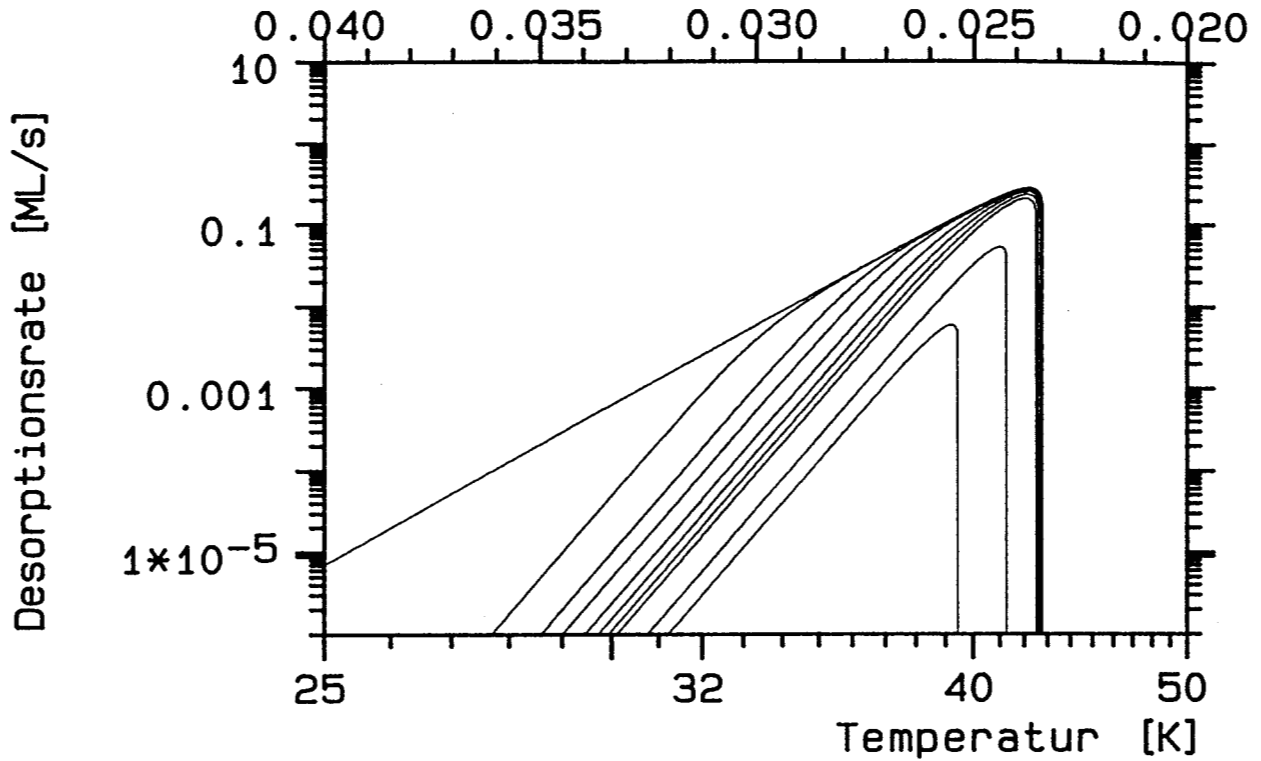


Abbildung V.D.7: Startbedeckungsabhängigkeit in Modell 1b mit  $m = 0.25$ . Dargestellt sind (von unten)  $\Theta_s = 0.01, 0.1, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 0.99$  und  $1$ . Man beachte das Abheben der Anstiegsflanke bei Vollbedeckung.

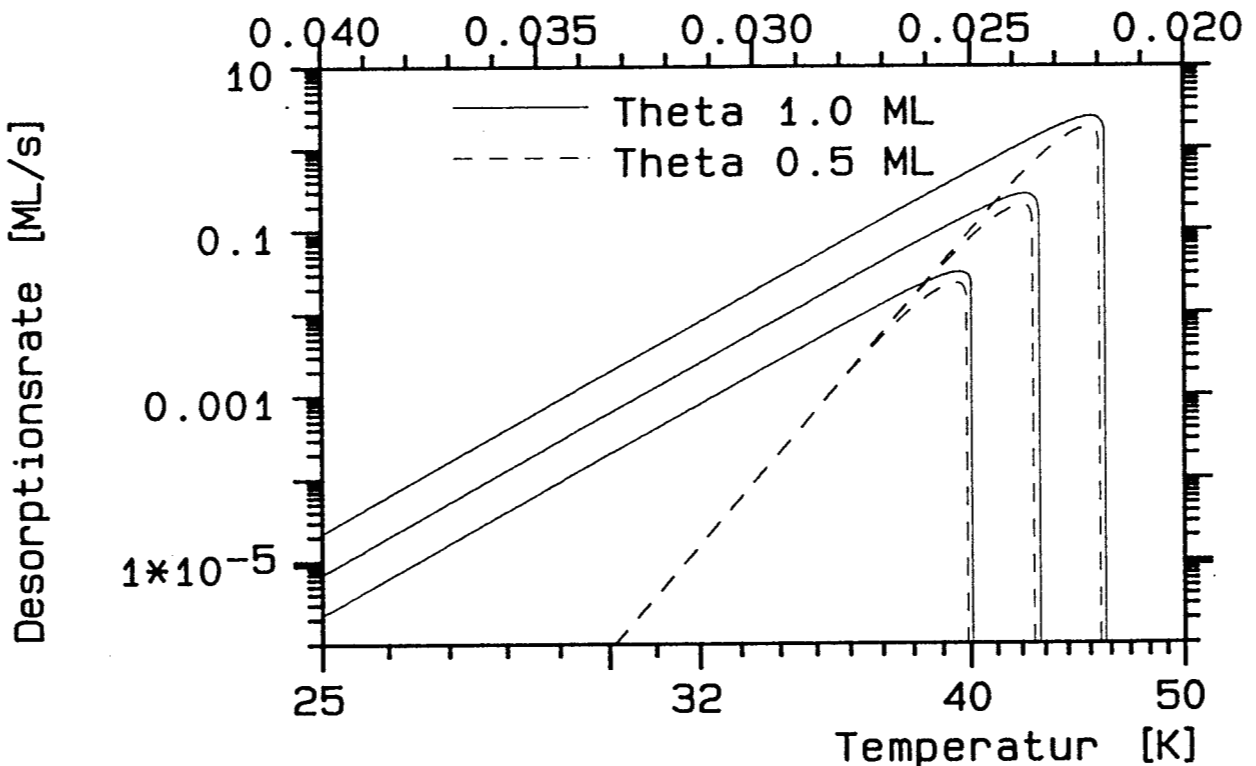


Abbildung V.D.8: Modell 1b mit variiertem Heizrate ( $0.1 \text{ K/s}$ ,  $1 \text{ K/s}$  und  $10 \text{ K/s}$ ). Es wurde  $m = 0.25$ ,  $E_0 = 1400 \text{ K}$  und  $k_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1}$  gewählt. Bei Vollbedeckung liegen die Anstiegsflanken für verschiedene  $\beta$  nicht mehr übereinander.

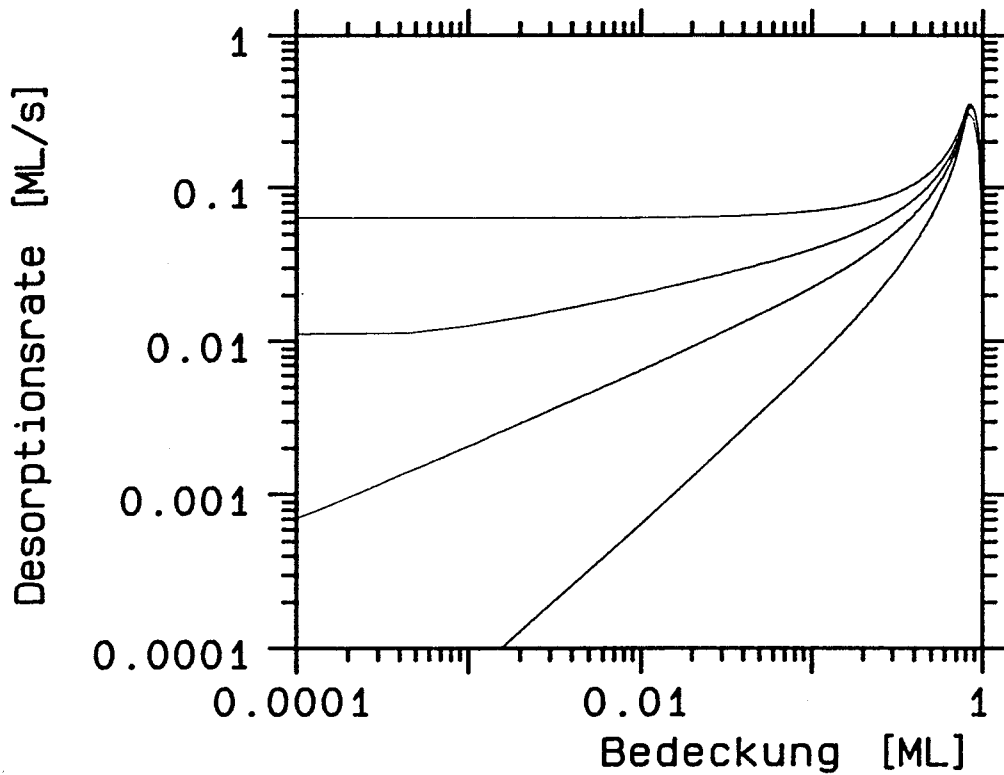


Abbildung V.D.9: Isotherme Desorption nach Modell 1b bei 40 K. Die Ordnung beträgt 0, 0.25, 0.5 bzw. 1. Die überschießende Rate entsteht durch den  $1/(1 - \Theta)$ -Term und den parabolischen Temperaturanstieg.

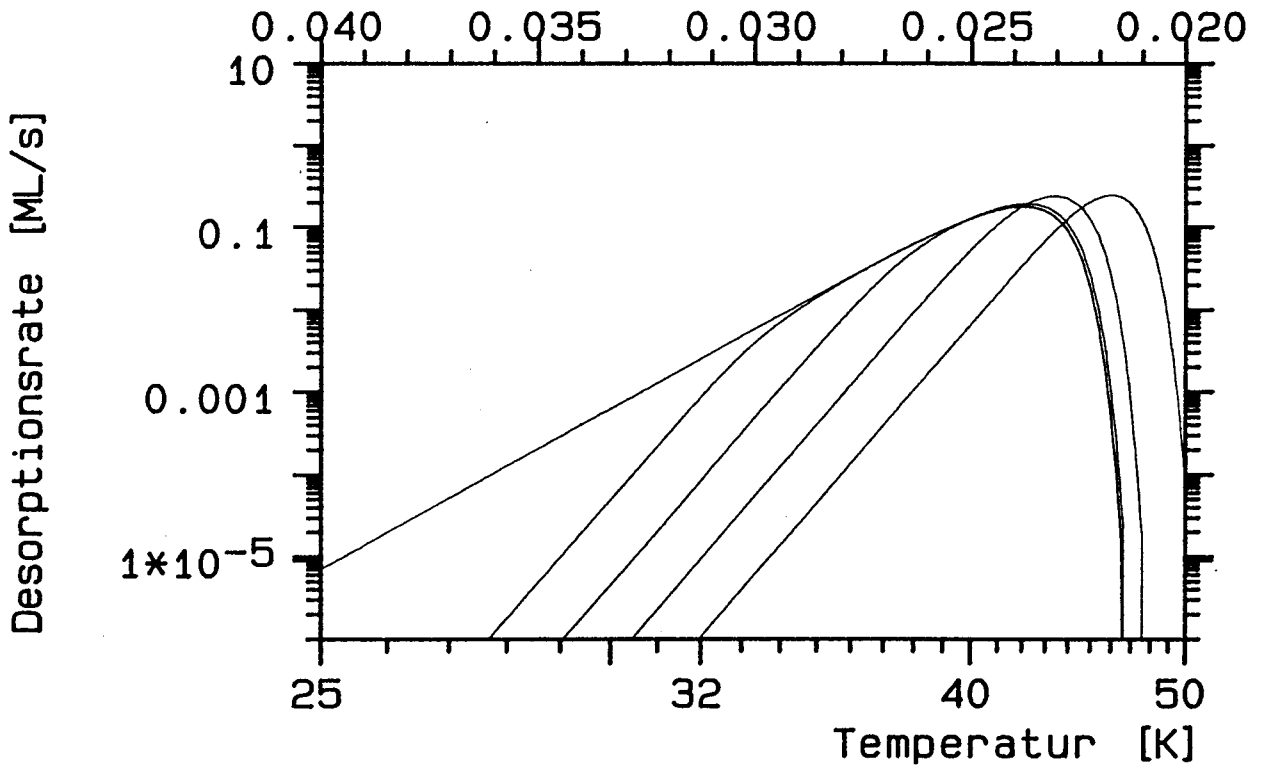


Abbildung V.D.10: Modell 1c für Desorption aus einer vollen Schicht und  $\alpha$ -Werte von 1, 0.99, 0.9, 0.5, 0.1 (von links). Die Heizrate ist  $\beta = 1\text{K/s}$ ,  $E_0 = 1400\text{ K}$ ,  $k_0 = 10^{14}\text{ s}^{-1}$ .

Der Einfluß des in 1b diskutierten Faktors auf die scheinbare Desorptionsenergie ist, verglichen mit dem Experiment, zu stark und auch auf Vollbedeckung beschränkt. Von Ibach et al. wurde ein Modell beschrieben, das den Einfluß reduziert:

$$r = \frac{\alpha\Theta}{1 - \alpha\Theta} k_0 \exp \frac{-E_0}{kT} \quad \text{Modell 1c} \quad (\text{V.D.4})$$

Die Variation des Parameters  $\alpha$  führt bei Modell 1c zu einer Verschiebung der Peaktemperatur, da das im Zähler stehende  $\alpha$  zum Vorfaktor zu rechnen ist (Abb.10). Für  $\alpha = 1$  ergibt sich das gleiche Ergebnis wie bei Modell 1b, bereits  $\alpha = 0.99$  führt zu einer Änderung des Verlaufs, der, wie zu erwarten, einer Reduktion der Startbedeckung gleicht.

Senkt man bei  $\alpha = 0.9$  zusätzlich die Startbedeckung, so ergeben sich die Spektren der Abb.11. Der gerade Teil der Anstiegsflanke spiegelt die korrekten Werte von Bindungsenergie und Vorfaktor wider. Auch Heizratenvariation bei  $\alpha = 0.9$  zeigt keine neuen Effekte (Abb.12). Es wird jedoch deutlich, wie breit in diesem Fall der Einflußbereich der 'Ordnung' auf die Steigung ist.

Bei isothermer Desorption (Abb.13) wird der mit sinkendem  $\alpha$  abnehmende Einfluß auf die Ordnung sichtbar. Der 'Überschießer' ist ab  $\alpha < 0.1$  vernachlässigbar und es bleibt der Beitrag von  $\alpha$  zum Vorfaktor, der sich in einer Parallelverschiebung äußert.

Nach der Diskussion verschiedener Bedeckungsabhängigkeiten des Vorfaktors, soll jetzt ein temperaturlinearer Beitrag zu  $k_0$  diskutiert werden:

$$r = \Theta^m kT k_0 * \exp(-E_0/kT) \quad \text{Modell 1d} \quad (\text{V.D.5})$$

Abb.14 zeigt Desorptionsspektren unterschiedlicher Startbedeckung für  $m = 0.25$ . Obwohl die Flanke im Prinzip leicht gekrümmt ist, ist der Effekt für die Ermittlung der Energie unwesentlich. Der Faktor  $kT$  verfälscht die Bindungsenergie um einen additiven Beitrag von ebenfalls  $kT$ , bei der gegebenen Desorptionstemperatur ergibt sich also  $1400 \text{ K} + 30 \text{ K}$  (Ableiten von  $\ln(r)$  nach  $1/kT$  zeigt dies). Geht man von Desorptionsraten in der Größenordnung von  $1 \text{ ML/s}$  aus, so beschränkt sich allgemein der Einfluß von  $kT$  auf die Bindungsenergie auf eine Erhöhung um ca. 2 %. Im Vorfaktor ist  $kT$  natürlich voll vertreten, die Variation über den Temperaturbereich, in dem nennenswerte Desorption erfolgt, ist jedoch extrem klein.

In Abb.15 sind bei variabler Heizrate und in Abb.16 bei isothermer Desorption wegen des geringen Einflusses auf die Bindungsenergie außer den Konsequenzen aus der Vorfaktoränderung keine Unterschiede gegenüber Modell 1a zu erkennen.

Als letztes einfaches Modell soll der Einfluß einer bedeckungslinearen Änderung der Bindungsenergie auf das Desorptionsverhalten diskutiert werden:

$$r = \Theta^m k_0 \exp[-E_0(1 + \delta\Theta)/kT] \quad \text{Modell 1e} \quad (\text{V.D.6})$$

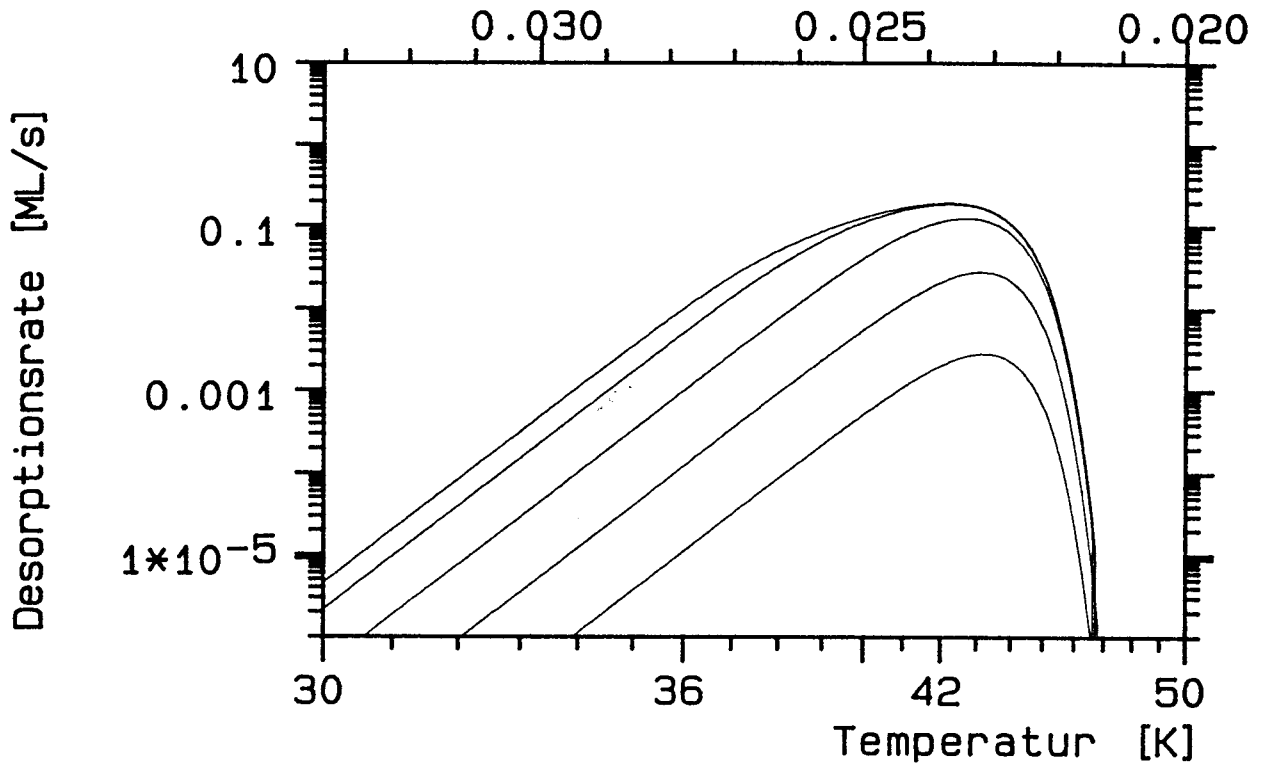


Abbildung V.D.11: Veränderung der Startbedeckung im Modell 1c ( $\alpha = 0.9$ ). Sie nimmt die Werte 1, 0.9, 0.5, 0.1 und 0.01 an; die übrigen Parameter sind identisch mit denen aus Abb. V.D.10.

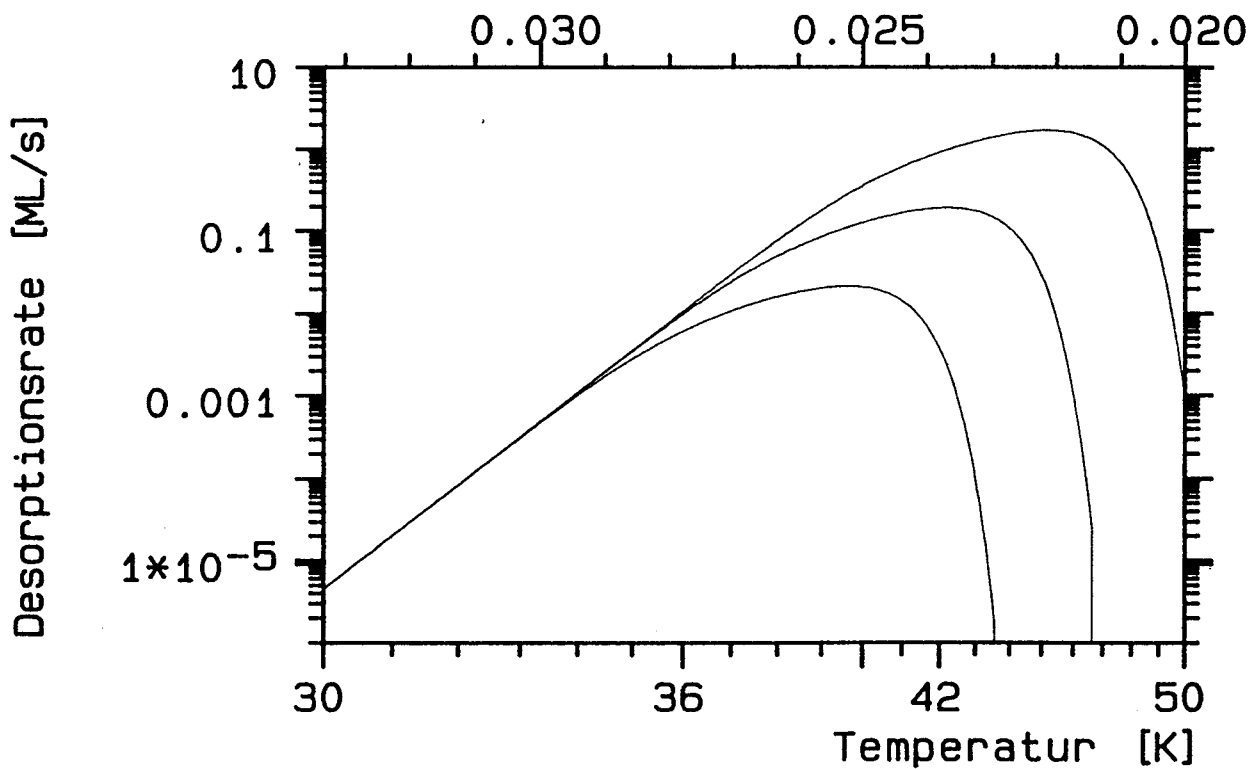


Abbildung V.D.12: Heizratenvariation im Modell 1c mit  $\alpha = 0.9$ . Gezeigt sind Spektren für die Heizraten 0.1 K/s, 1 K/s und 10 K/s.

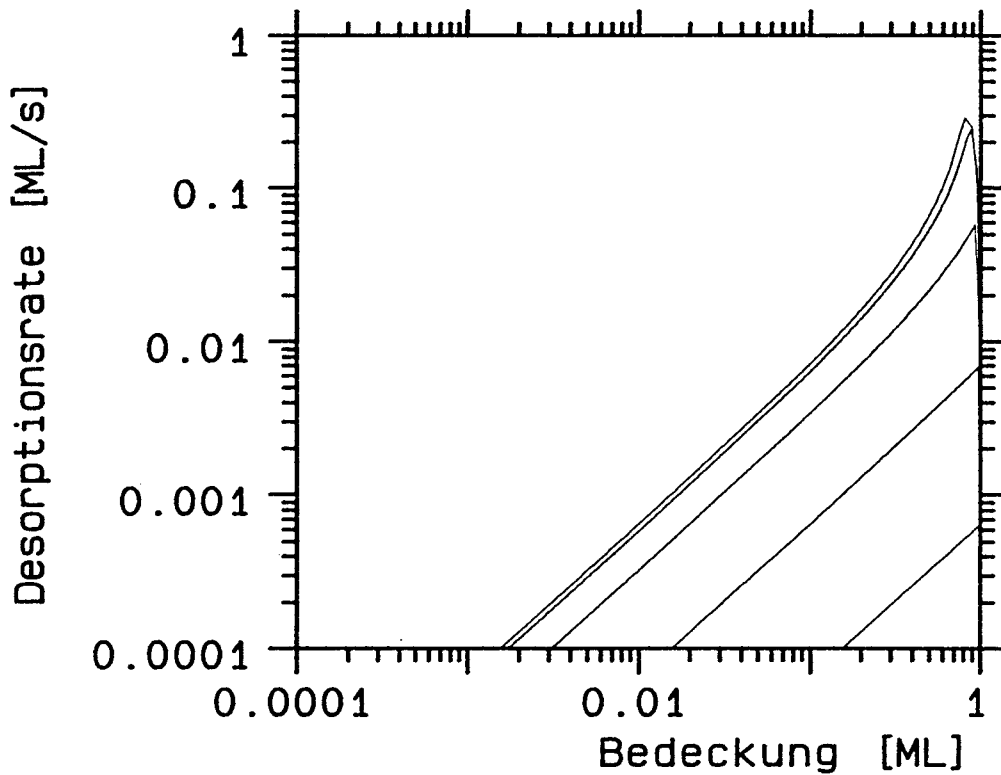


Abbildung V.D.13: Isotherme Spektren für das Modell 1c und verschiedene Werte von  $\alpha$  (1, 0.9, 0.5, 0.1, 0.01). Die Parallelverschiebung der Spektren ist dadurch zu begründen, daß die Rate direkt proportional zu  $\alpha$  ist.

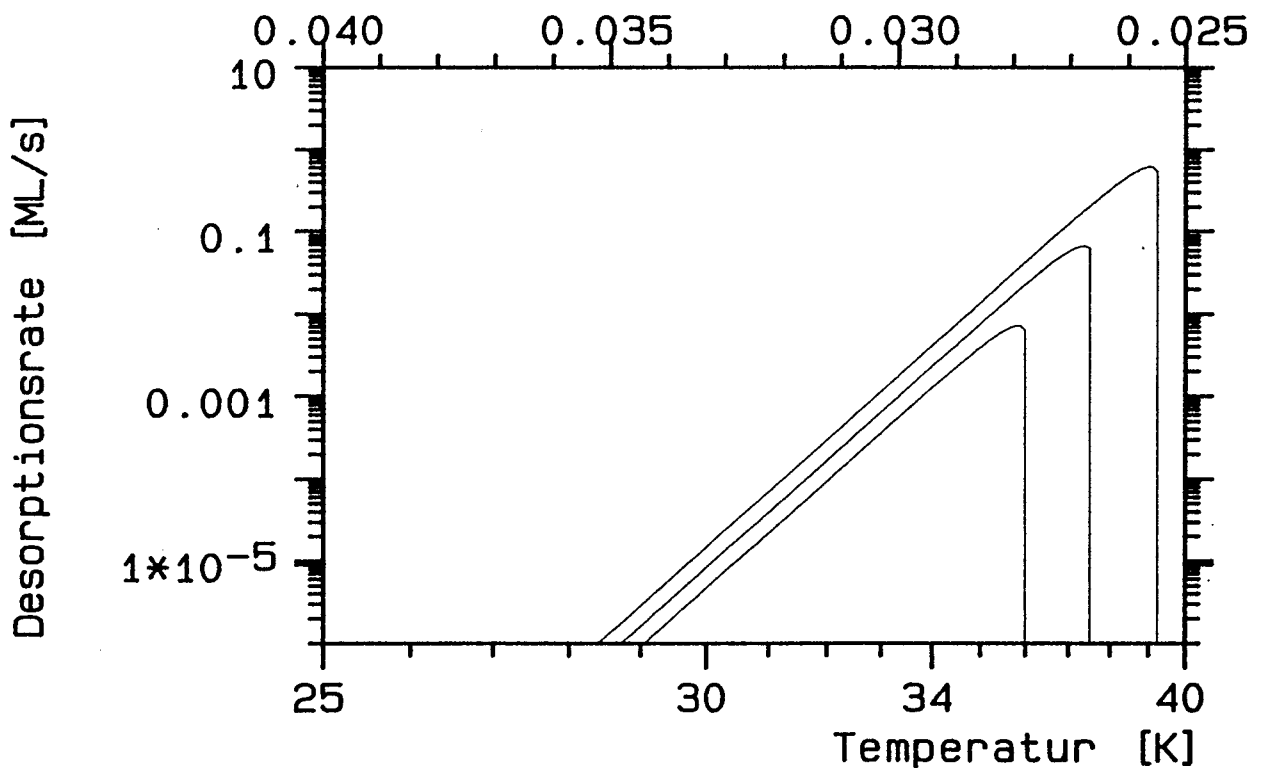


Abbildung V.D.14: Bedeckungsvariation für das Modell 1d mit den Parametern  $m = 0.25$ ,  $E_0 = 1400 \text{ K}$ ,  $k_{0*} = 10^{14} \text{ s}^{-1}/k_B \cdot 1\text{K}$  und  $\beta = 1 \text{ K/s}$ ; Startbedeckungen sind 0.01, 0.1 und 1. Der Faktor  $kT$  verschiebt die Bindungsenergie um etwa 30 K.

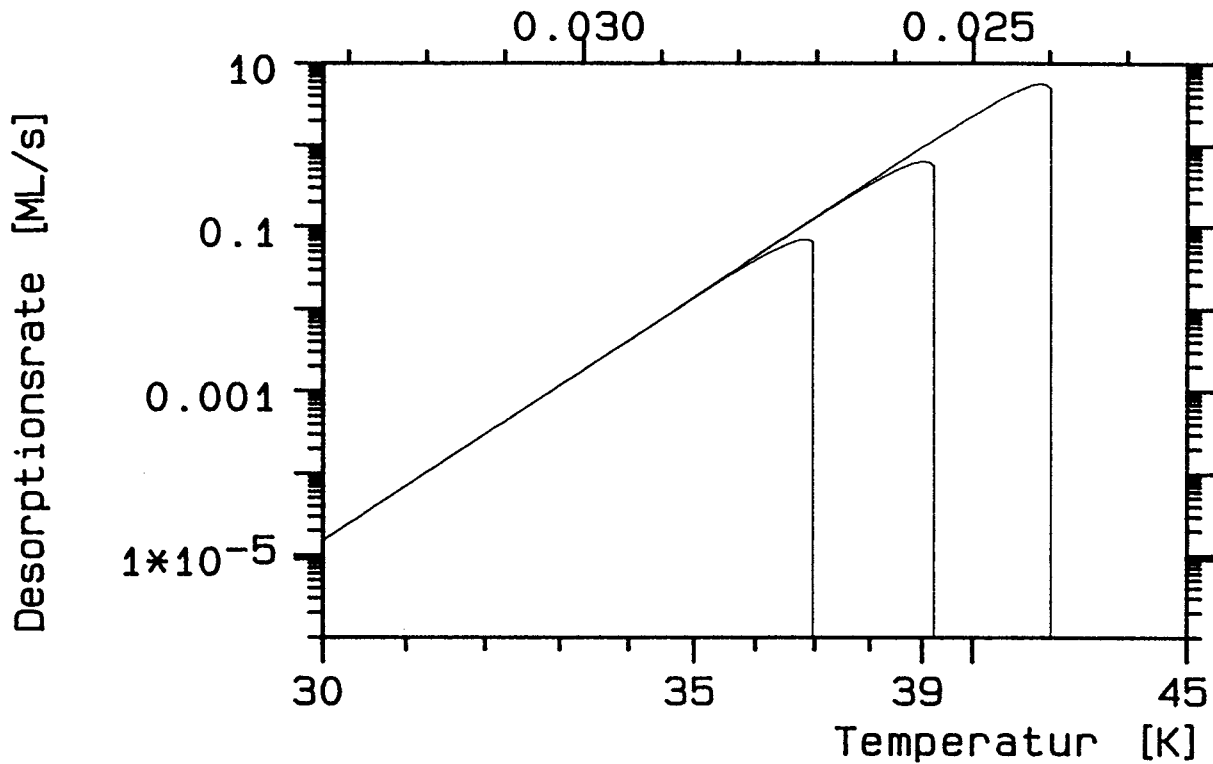


Abbildung V.D.15: Modell 1d bei variierter Heizrate ( $\beta = 0.1 \text{ K/s}$ ,  $1 \text{ K/s}$  und  $10 \text{ K/s}$ ,  $\Theta_s = 1$ ) und den Parametern aus Abb. V.D.14. Außer den durch den größeren effektiven Vorfaktor bedingten höheren Raten erkennt man keinen Unterschied zu Modell 1a (Abb. V.D.4).

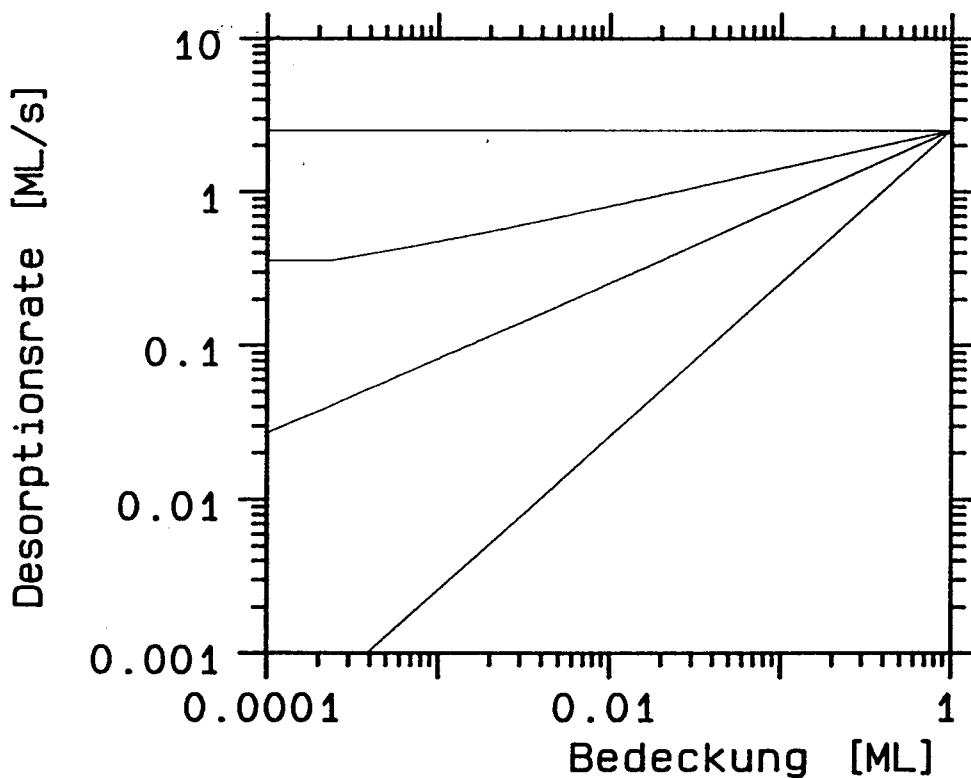


Abbildung V.D.16: Ordnungsplot für isotherme Desorption, Modell 1d. Die Parameter sind die aus Abb. V.D.14;  $T = 40 \text{ K}$ ;  $m = 0, 0.25, 0.5$  und  $1$ . Die Raten sind gegenüber Abb. V.D.5 (Modell 1a) um den Faktor 40 größer.



Abb.17 zeigt Spektren mit unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien. Von oben nach unten: 5 % repulsiver Beitrag, keine Wechselwirkung und 1, 3, 5, 10 und 20 % attraktive Wechselwirkung. Die Ordnung ist jeweils  $m = 0.25$ . Durch die unterschiedliche Desorptionsenergie werden einerseits die Spektren auf der Temperaturskala verschoben, andererseits ändert sich der Kurvenverlauf in der Nähe des Maximums stark. Bei repulsiver Wechselwirkung ergibt sich ein Verlauf, der Ähnlichkeit mit der Desorption bei höheren Ordnungen  $m$  hat. Bei attraktiver Wechselwirkung wird der Einfluß der Ordnung  $m = 0.25$  überkompensiert. Es tritt eine starke Mitkoppelung durch die bereits desorbierten Teilchen auf. Bestimmt man aus der Anstiegsflanke die Bindungsenergie, so ergibt sich jeweils die erwartete Summe aus Bindungsenergie und Wechselwirkungsenergie, also  $E_D = E_0(1 + \delta\Theta_S)$ .

Die Variation der Startbedeckung bei  $\delta = 0.05$  und  $m = 0.25$  ist in Abb.18 dargestellt.  $\Theta_S$  reicht von 0.01 ML bis 1.0 ML. Die ermittelte Desorptionsenergie ist identisch mit dem Wert  $E_D = E_0(1 + \delta\Theta_S)$ . Eine andere Eigenschaft, eine Art von Kompensationseffekt, ist jedoch sehr bemerkenswert: durch die Abnahme der Bindungsenergie steigt die Desorptionsrate zunächst mit sinkender Startbedeckung, in Abb.18 äußert sich das in einer Verschiebung der Flanke zu niedrigeren Temperaturen. Bei kleinen Startbedeckungen ändert sich die Energie nicht mehr wesentlich und es überwiegt, aufgrund der Ordnung  $m = 0.25$ , der gegenläufige Effekt der kleineren Zahl der Atome, der eine Verringerung der Rate mit steigendem  $\Theta_s$  bewirkt. Ab 0.1 ML kehrt sich die Drift der Flanke daher wieder um.

Variable Heizrate liefert ebenfalls das erwartete Ergebnis (Abb.19), die Anstiegsflanken fallen zusammen.

Bei isothermer Desorption ist ein kompliziertes Verhalten zu erkennen. In Abb.20 ist für unterschiedliche  $\delta$  die Rate als Ordnungsplot dargestellt.  $\delta$  reicht von  $-0.05$  über 0 bis 0.2. Ohne WW kann man der Kurve die Ordnung  $m = 0.25$  direkt entnehmen. Durch repulsive WW wird die Rate bei hohen Bedeckungen zunächst stark erhöht, um erst bei ca. 1 % ML das 'normale' Verhalten wieder anzunehmen. Der bei Bedeckungen unter 0.001 ML auftretende Knick ist auf nicht ausreichende Auflösung bei der Simulation zurückzuführen, der Zeitmaßstab variiert in dieser Abbildung durch die attraktive WW extrem. Bei attraktiver WW wird die Rate bei hohen Bedeckungen stark reduziert, bei 20 % WW um mehr als 2 Größenordnungen. Erst unter 1 % ML spielt dies keine Rolle mehr und  $m$  wird wieder sichtbar.

Auf eine sehr wichtige Eigenschaft eines solchen Systems sei hingewiesen: Durch die anfänglich sehr kleine Rate würde eine solche Schicht explosionsartig desorbieren, wenn die ursprüngliche Desorptionshemmung, die in einer geschlossenen Schicht durch eine attraktive Wechselwirkung von 20 % hervorgerufen wird, durch die beginnende Desorption aufgehoben wird.

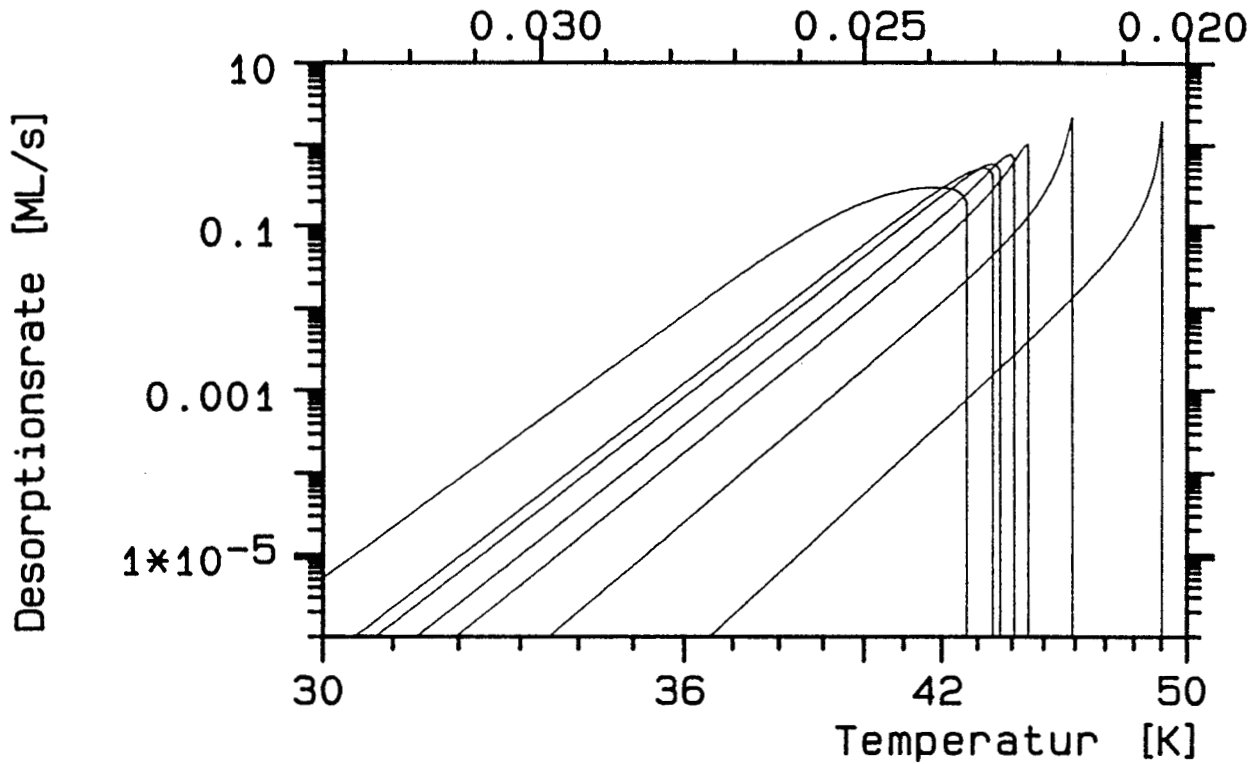


Abbildung V.D.17: Modell 1e (Adsorbatwechselwirkungen). Es ist  $m = 0.25$ ,  $k_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_0 = 1400 \text{ K}$ ,  $\beta = 1 \text{ K/s}$  und  $\Theta_S = 1$ . Der Wechselwirkungsparameter  $\delta$  beträgt  $-0.05, 0, +0.01, 0.03, 0.05, 0.1$  und  $0.2$ .

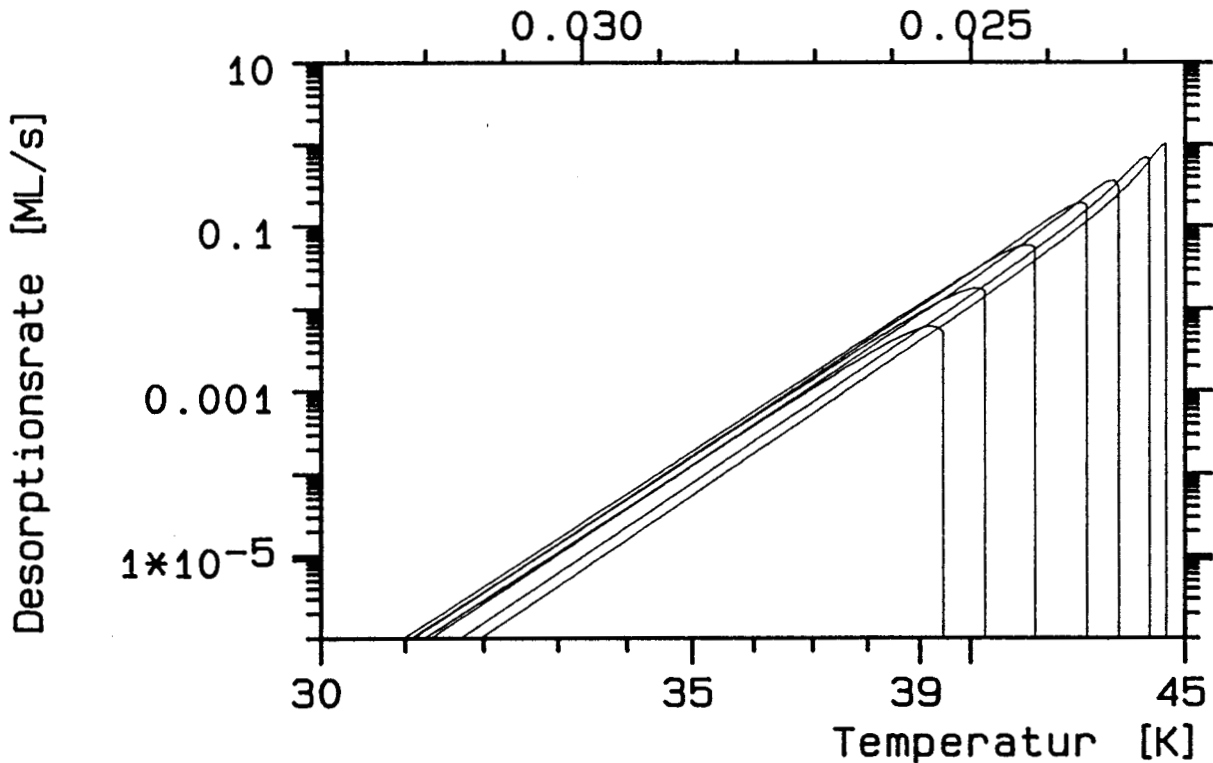


Abbildung V.D.18: Startbedeckungsabhängigkeit im Modell 1e: Gezeigt sind die Spektren für die Parameter aus Abb. V.D.17 mit  $\delta = +0.05$ . Die Startbedeckung beträgt  $0.01, 0.03, 0.1, 0.5, 0.5, 0.8$  und  $1$ .

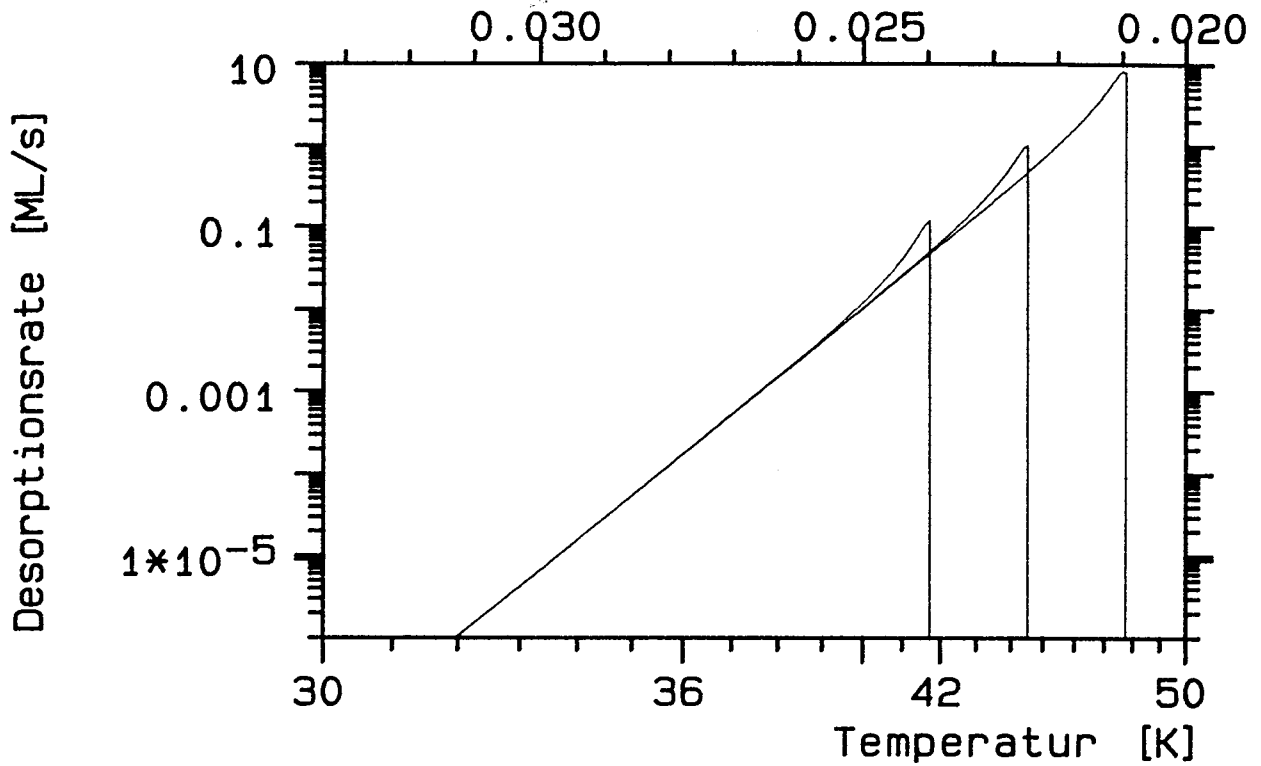


Abbildung V.D.19: Variation der Heizrate im Modell 1e. Die Parameter sind wie in Abb. V.D.17 mit  $\delta = 0.05$ ; die Heizrate  $\beta = 0.1 \text{ K/s}$ ,  $1 \text{ K/s}$  und  $10 \text{ K/s}$ .

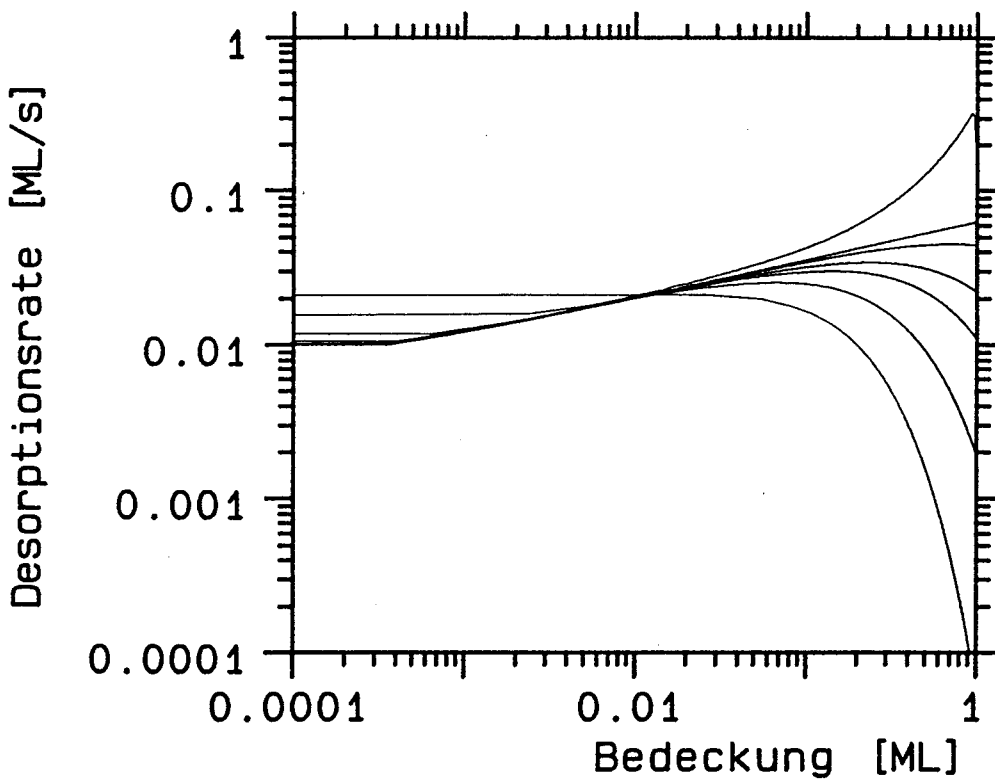


Abbildung V.D.20: Isotherme Desorption für das Modell 1e mit  $m = 0.25$ . Gezeigt sind die Ordnungsplots für  $\delta = -0.05, 0, +0.01, 0.03, 0.05, 0.1$  und  $0.2$ . Nähere Erläuterungen dazu im Text.

## V.D.2 Zwei Phasen mit unbeschränktem Austausch

Das nächst komplexere Modell, das betrachtet wird, ist Desorption aus 2 Phasen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Phase 1 sei kondensiert und habe die feste Dichte  $n_1 = 1$ , Phase 2 sei ein 2-dimensionales Gas mit der ebenfalls festen Dichte  $n_2 < n_1$ . Die Phase 2 nimmt immer die Fläche auf der Probe ein, die von der kondensierten Phase nicht belegt ist. Falls die kondensierte Phase fehlt, nimmt sie die gesamte Fläche ein, die Dichte  $n_2$  ist dann nicht mehr konstant.

Aufgrund des unbeschränkten Teilchenaustauschs zwischen den beiden Phasen muß deren chemisches Potential gleich sein. Auf dem Umweg über die 3-dimensionale Gasphase kann man aus der Gleichgewichtsbedingung zwischen der Phase 1 und Phase 2 auf Gleichheit der flächennormierten Desorptionsraten  $\Theta_1/n_1$  und  $\Theta_2/n_2$  schließen, zumindest wenn der Haftfaktor der beiden Phasen gleich ist. Da diese Bedingung für alle Temperaturen zutreffen muß, kann sie nur durch Gleichheit von Desorptionsenergie und Vorfaktor sichergestellt werden (abgesehen von Haftfaktor und Dichte  $n_2$ ). Gleiche Energie in beiden Phasen macht jedoch keinen Sinn. Die Ursache dieses 'Paradoxons' liegt in der Annahme temperaturunabhängiger Dichten in den beiden Phasen. In einem ausreichend kleinen Temperaturintervall, das nicht zu nahe am kritischen Punkt des 2D-Gases liegt, ist das Konstanthalten der Dichte physikalisch sinnvoll. Da die Aufhebung dieser Bedingung die Übersichtlichkeit des Modells zunichte macht, wird in dem folgenden Modell diese Näherung verwendet. Im Modell 4 werden die variablen Dichten sowie die chemischen Potentiale korrekt berücksichtigt.

Die beiden Desorptionsraten aus der kondensierten und der 2-dimensionalen gasförmigen Phase in die 3-dimensionale Gasphase lauten:

$$r_{13} = \Theta_1 k_1 \exp(-E_1/kT) \quad \text{Modell 2(V.D.7)}$$

$$r_{23} = \Theta_2 k_2 \exp(-E_2/kT)$$

Eine weitere Gleichung ist gegeben durch die Fläche, die die beiden Phasen auf der Probe einnehmen:

$$A = A_1 + A_2 = \Theta_1/n_1 + \Theta_2/n_2 \quad \text{(V.D.8)}$$

In Abb.21 ist die Gesamtrate  $\Theta = \Theta_1 + \Theta_2$  bei variiertem Vorfaktor der Phase 2 aufgetragen. Die Bindungsenergie der Phase 1 beträgt 1400 K, die der Phase 2 1300 K, die jeweiligen Dichten  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 0.1$ , sowie der Vorfaktor der Phase 1  $k_1 = 10^{14}$ . Von links nach rechts sind folgende Werte für  $k_2$  verwendet:  $10^{15}$ ,  $10^{14}$ ,  $10^{13}$  und  $10^{12}$ . Dies ist zu einer sehr starken Abnahme des Haftfaktors der 2D-Gasphase äquivalent. Da die Startbedeckung 1 ML ist, wirken sich Änderungen in  $k_2$  erst bei höheren Temperaturen aus, da nahe  $\Theta_S = 1$  die Phase 2 zu geringen Anteil an der Fläche hat. Die Kurve mit  $k_2 = 10^{12}$  weist eine deutliche Doppelpeakstruktur auf. Ursache ist die, aufgrund

des Vorfaktors, erst bei hohen Temperaturen einsetzende Desorption aus Phase 2 (das Haftfaktorverhältnis beträgt in diesem Fall 0.01).

In Abb.22 ist die Dichte der Phase 2 verändert. Von links nach rechts:  $n_2 = 0.5$ , 0.1 und 0.01. Der Ratenverlauf wird dadurch ähnlich beeinflusst wie durch die Variation von  $k_2$ . Im Fall der geringen Dichte  $n_2 = 0.01$  nähert sich der Kurvenverlauf dem einphasigen Modell. Wie bei der Variation des Vorfaktors  $k_2$  in Abb.21, tritt bei einem Teil der Spektren in Anschluß an einen konkaven Verlauf der Rate eine Spitze auf. Beide Effekte werden durch den bei diesen Kurven schneller wachsenden Beitrag der Desorption aus der 2D-Phase hervorgerufen, der die zu ihrer Bedeckung proportionale Ratenabnahme der kondensierten Phase überkompensiert.

Unterschiedliche Bindungsenergien der Phase 2 sind in Abb.23 dargestellt. Von tieferen zu höheren Temperaturen wurde mit  $E_2 = 800, 1000, 1200, 1300, 1400$  und 1600 K gerechnet ( $E_1 = 1400$  K). Im Fall der kleineren Bindungsenergien ist bereits bei niedrigen Temperaturen ein starker Einfluß der Phase 2 sichtbar, der wie in den beiden letzten Abbildungen einen konkaven Verlauf mit einer Spitze bewirkt. Ähnlich wie in Falle einer starken attraktiven WW ergibt sich ein Mitkoppeln der Rate dadurch, daß die Fläche der Phase 2, aus der überwiegend die Desorption erfolgt, vergrößert wird. Die Anstiegsflanke wird dann stark gekrümmt und läßt keine einfachen Rückschlüsse auf die Modellparameter mehr zu. Die höheren Bindungsenergien sind natürlich physikalisch nicht motivierbar, der bei 1600 K auftretende Doppelpack ist daher irrelevant.

Was bedeutet dies bei geringeren Startbedeckungen? Abb.24 zeigt 0.01 ML bis 1 ML. Ab  $\Theta_S < 0.1$  ML ist das Verhalten reine 1. Ordnung, da nur die 2. Phase vorkommt. Die aus der Flanke ermittelte Desorptionsenergie ist bei diesen Startbedeckungen identisch mit  $E_2$ . Bei  $\Theta = 1$  ML ergibt sich als Energie  $E_1$  und für Bedeckungen zwischen 0.1 und 1 ML ein anteiliger Zwischenwert. Das Verlassen des Zweiphasengebiets zeigt sich in den Kurven durch einen Knick.

Wie wirkt sich Heizratenvariation (Abb.25) im Gleichgewichtsfall aus? Die Bindungsenergie der zweiten Phase wurde so gewählt, daß sich bei  $\beta = 1$  K/s ein annähernd linearer Verlauf ergibt. Bei 0.01 K/s ist deutlich zu sehen, daß durch Verlangsamung der Heizrate die niedrigere Bindungsenergie der Phase 2 eine Anhebung der Rate über den Wert bei 1 K/s hervorruft. Umgekehrt knickt bei 10 K/s die Rate nahe dem Maximum ab. Trotzdem ermittelt man aus dem unbeeinflussten Teil der Anstiegsflanke immer noch die korrekten Desorptionsparameter bei Startbedeckung. Isostere Auswertung ergibt nahe der Startbedeckung das gleiche Ergebnis, danach wird der Verlauf der Bindungsenergie gemäß der Änderung der Phasenanteile ermittelt.

In Abb.26 ist ITPD bei 40 K dargestellt. Deutlich ist hier zu erkennen, wie die verschiedenen Phasen zur Desorption beitragen.  $n_2$  ist von 0.01 bis 0.5 variiert. Das Koexistenzgebiet reicht jeweils von  $\Theta_S = 1$  ML bis zu der Geraden, die Desorption aus Phase 2 gemäß 1. Ordnung beschreibt. Im Koexistenzgebiet kann man der Darstellung keine sinnvolle Ordnung entnehmen.

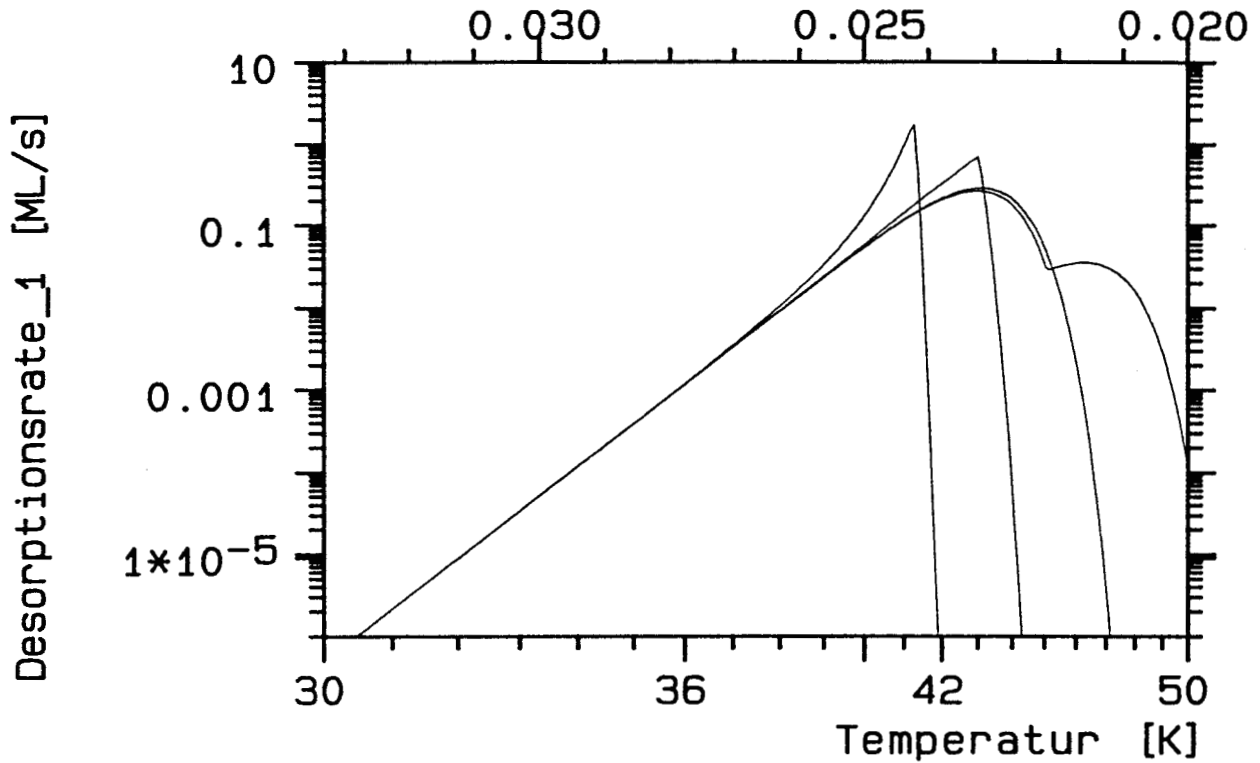


Abbildung V.D.21: Das 2-Phasen-Modell 2 für verschiedene Vorfaktoren  $k_2$ . Dichten, Bindungsenergien und Vorfaktoren der beiden Phasen sind:  $n_1 = 1$ ,  $E_1 = 1400$  K,  $k_1 = 10^{14}$  und  $n_2 = 0.1$ ,  $E_2 = 1300$  K,  $k_2 = 10^{15}, 10^{14}, 10^{160}, 10^{12}$  (von links).

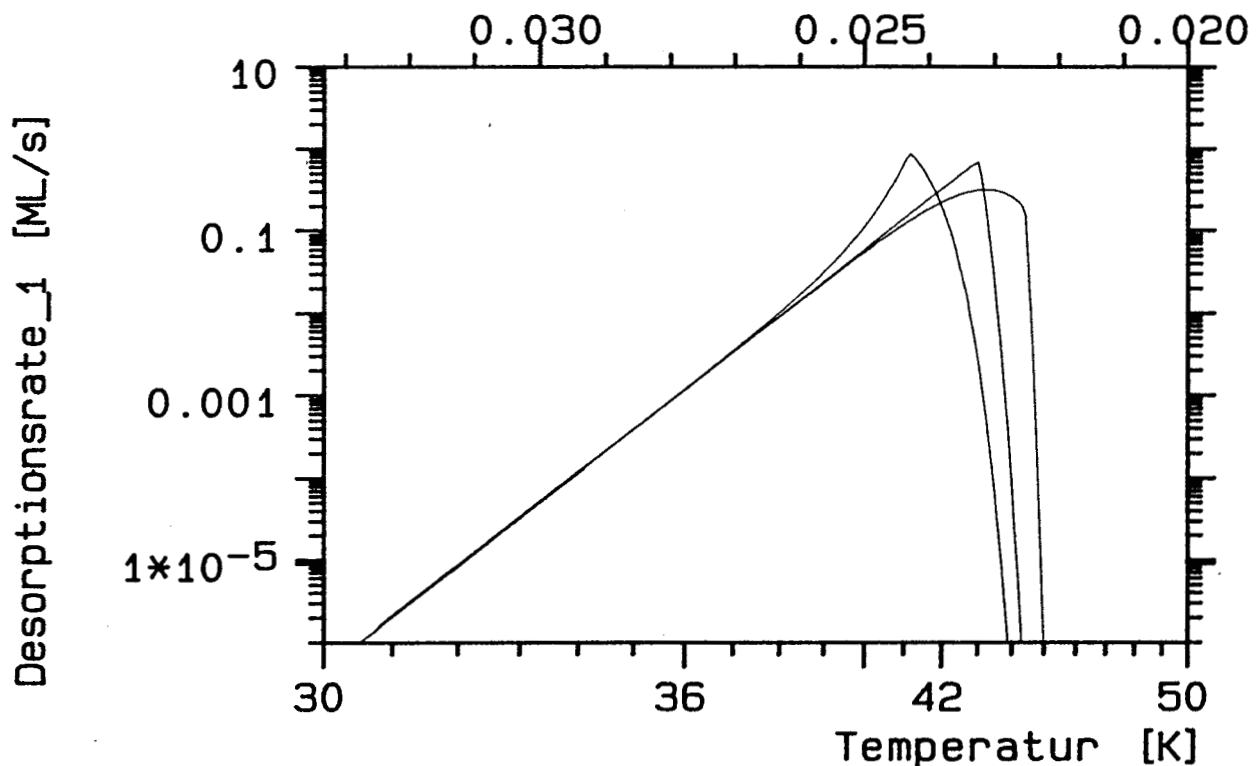


Abbildung V.D.22: Spektren für Modell 2 und verschiedene Dichten der Gasphase. Die Parameter sind wie in Abb. V.D.21 mit  $k_2 = 10^{14}$ ;  $n_2$  beträgt (von links) 0.5, 0.1 und 0.01.

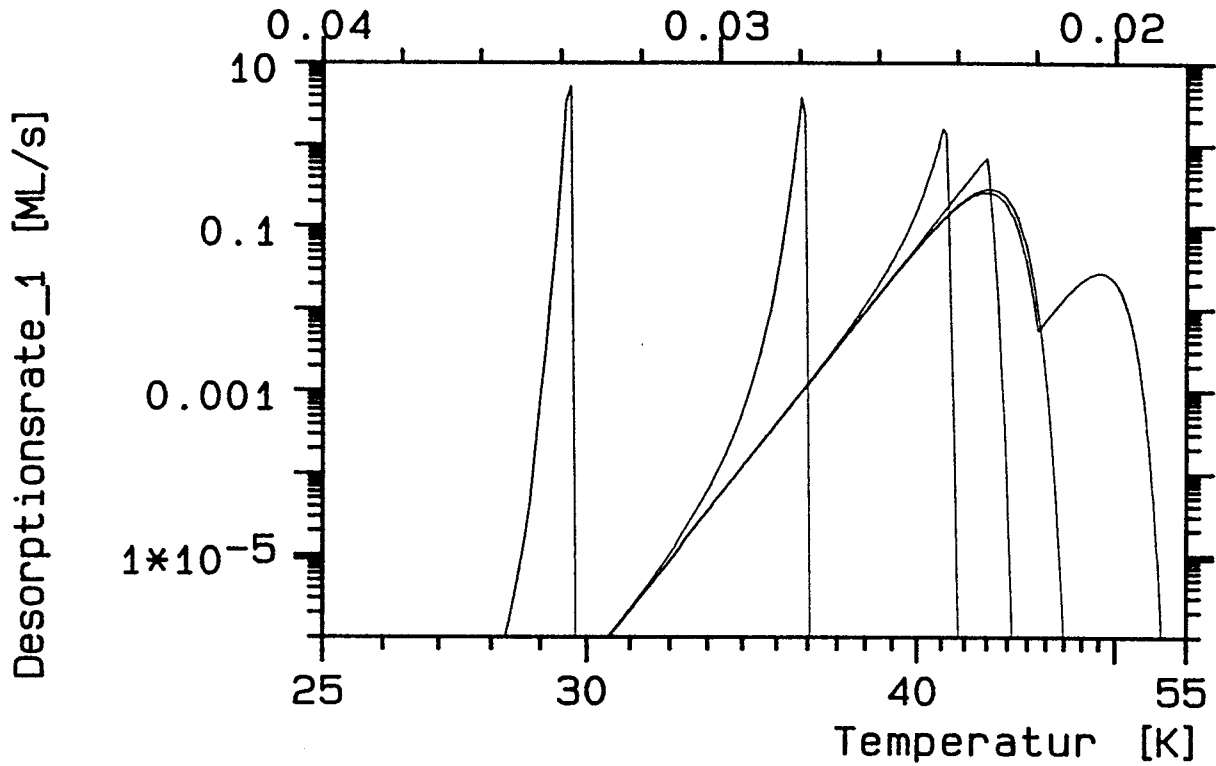


Abbildung V.D.23: Einfluß der Gasphasen-Bindungsenergie in Modell 2: Für  $n_2 = 0.1$  und  $k_2 = 10^{14}$  sind mit zunehmender Temperatur der abfallenden Flanke gezeigt:  $E_2 = 800 \text{ K}, 1000 \text{ K}, 1200 \text{ K}, 1300 \text{ K}, 1400 \text{ K}$  und  $1600 \text{ K}$ .

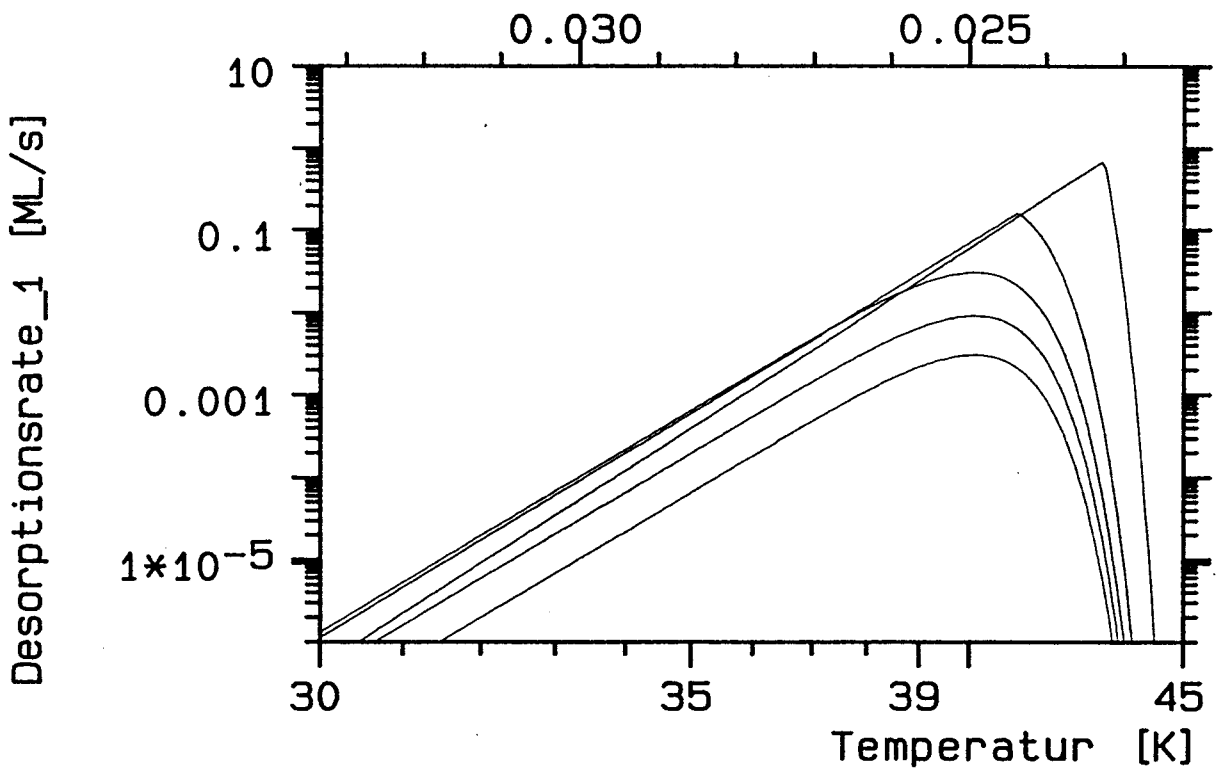


Abbildung V.D.24: Modell 2, Variation der Startbedeckung: Bei den Parametern der vorherigen Abbildung mit  $E_2 = 1400 \text{ K}$  sind die Spektren für  $\Theta_S = 0.01, 0.03, 0.1, 0.3$  und  $1$  dargestellt. Bei  $\Theta_S \leq 0.1$  ist nur die Gasphase besetzt.

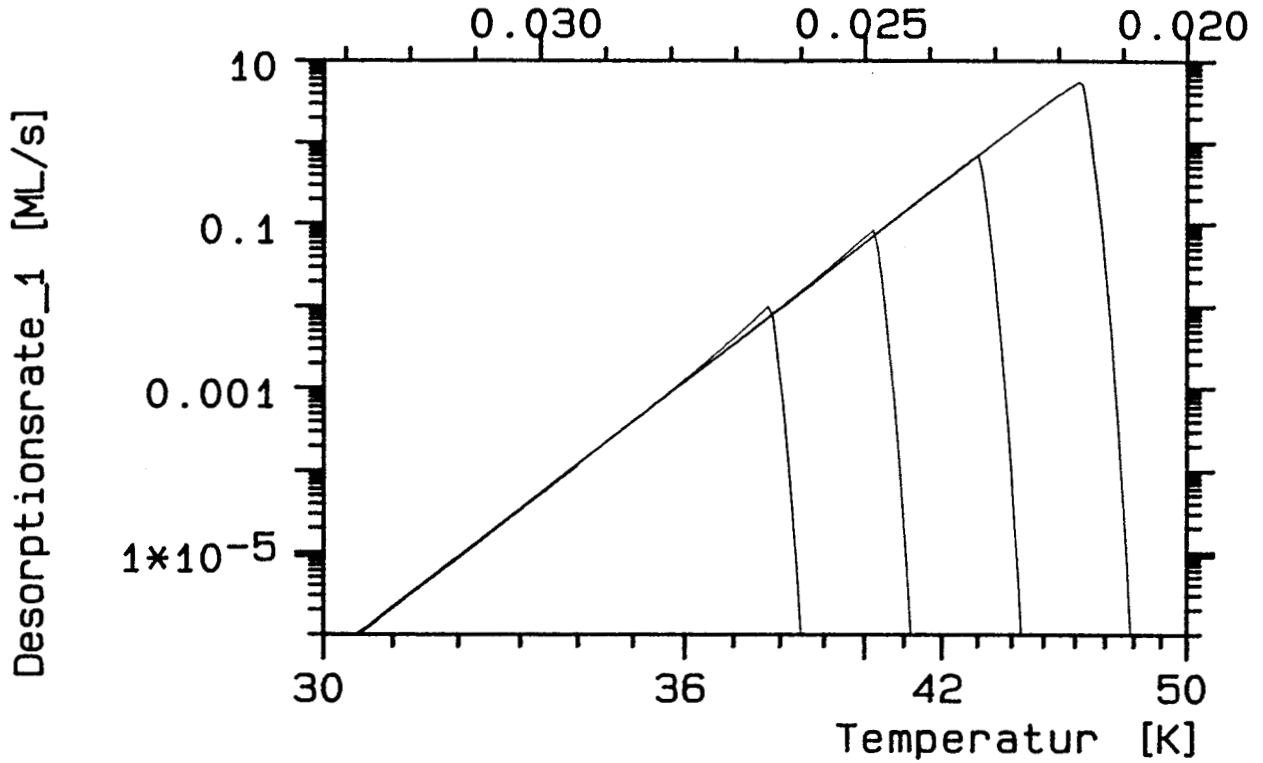


Abbildung V.D.25: Heizratenvariation im Modell 2 mit den Parametern von Abb. V.D.21 und  $k_2 = 10^{14}$ . Die Heizrate beträgt  $\beta = 0.01$  K/s, 0.1 K/s, 1 K/s und 10 K/s.

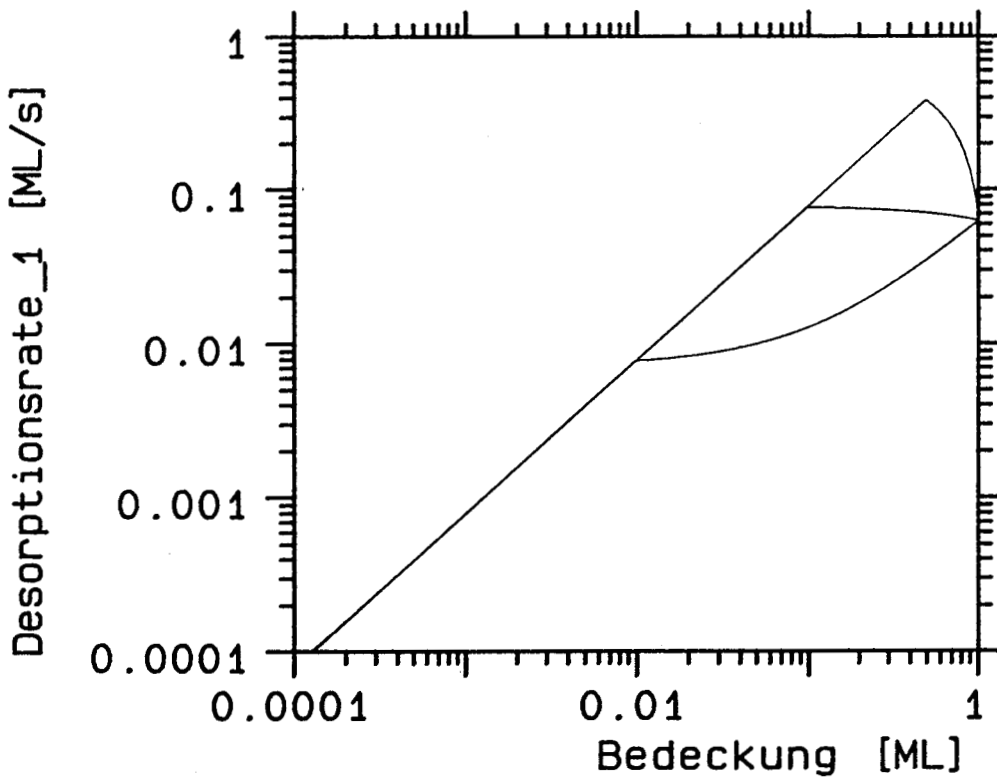


Abbildung V.D.26: Modell 2 für isotherme Desorption. Es sind Ordnungsplots für Desorption bei 40K und verschiedene Dichten der Gasphase (von oben  $n_2 = 0.5, 0.1, 0.01$ ) gezeigt. Übrige Parameter wie in der vorigen Abbildung.



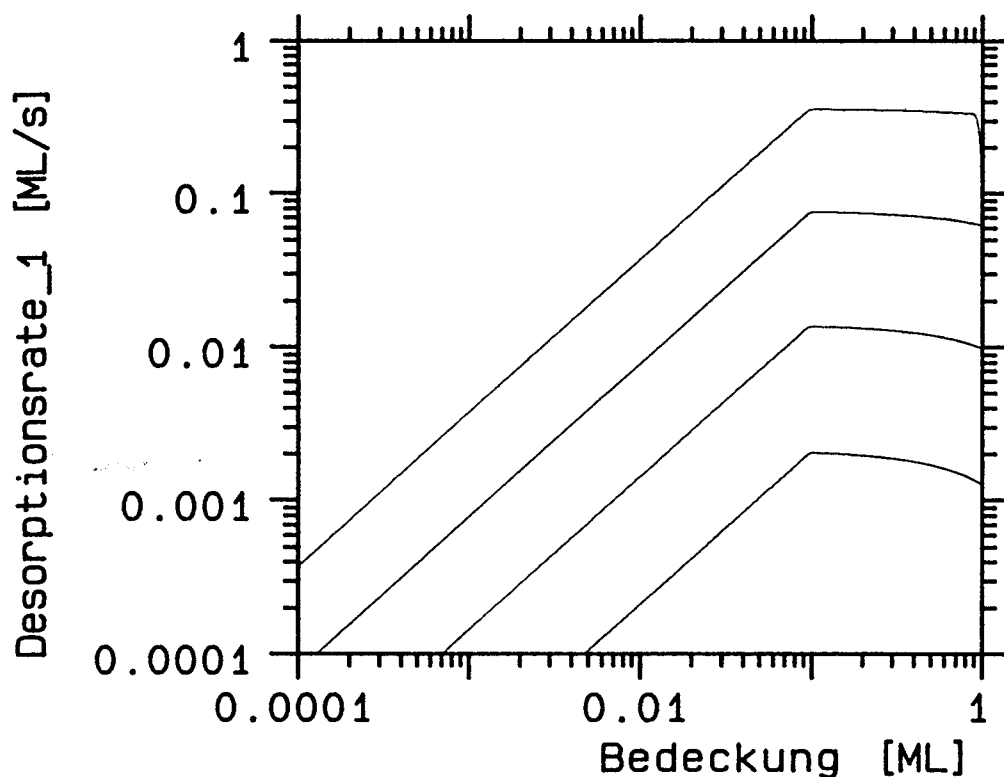


Abbildung V.D.27: Isotherme Desorptionsspektren für verschiedene Temperaturen bei Modell 2. Von oben:  $T = 42 \text{ K}$ ,  $40 \text{ K}$ ,  $38 \text{ K}$ ,  $36 \text{ K}$ . Es wurde  $n_2 = 0.1$  gesetzt.

Veränderung der isothermen Desorptionstemperatur von  $36 \text{ K}$  bis  $42 \text{ K}$  läßt in Abb.27 den Effekt deutlicher werden, der schon in Abb.25 beobachtbar war: Wegen der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der beiden Raten ändert sich die Krümmung mit der Temperatur. Der Anstieg des Spektrums bei  $42 \text{ K}$  ist auf den bewußt imperfekt gewählten Temperaturanstieg von  $2 \text{ s}$  zurückzuführen. Bei den übrigen Spektren wirkt sich der Anstieg wegen der längeren Zeitskala nicht aus.

### V.D.3 Zwei Phasen mit beschränktem Austausch

Die bisher diskutierten Modelle gehen davon aus, daß sich das Adsorbat auf der Oberfläche beliebig schnell bewegen kann. Zwischen den beiden Phasen des Modells 2 ist der Teilchenaustausch beliebig schnell, das chemische Potential jedoch nicht notwendigerweise gleich. Innerhalb der Phasen können sich die Atome beliebig schnell bewegen, was einer homogenen Dichte entspricht. Außerdem wird die Dichte als temperaturunabhängig angenommen, wodurch es unmöglich ist die chemischen Potentiale gleichzusetzen ohne die Energien ebenfalls gleichzusetzen. Die beliebig schnelle Verdampfung vom Rand der beiden Phasen wird hier aufgehoben, die homogenen, temperaturunabhängigen Dichten jedoch beibehalten. Das chemische Potential verliert damit wesentlich an Bedeutung, da es nur bei unbeschränktem Teilchenaustausch in beiden Phasen gleich sein muß. Es bestimmt allerdings weiterhin den Wert der Gleichgewichtsdichte für  $t \rightarrow \infty$ .

Dem folgenden Modell liegt die Annahme zugrunde, daß der Austausch zwischen den

Phasen  $r_{12}$  von der Differenz zwischen aktueller Dichte und Gleichgewichtsdichte getrieben wird und demzufolge dazu proportional ist. Weiterhin wird  $r_{12}$  als Differenz zwischen am 2-dimensionalen Rand kondensierenden und desorbierenden Teilchen dargestellt. Die Dichten  $n_i$  sind jetzt die Gleichgewichtsdichten, bei denen die Rate  $r_{12}$  verschwindet. Hier geht das chemische Potential weiterhin ein, wird jedoch in den wichtigen Grenzfällen, in denen die Dichte der Phase 2 gegen 0 geht, unbedeutend.

Die Annahmen des Modells sollen etwas ausführlicher beschrieben werden, da es nur zur Demonstration der Nichtgleichgewichtseffekte erstellt wurde und demzufolge in Kapitel Grundlagen nicht vertreten ist.

Die aktuellen Dichten sollen  $\eta_i$  heißen. Für die Austauschrate gilt  $r_{12} = \varrho_{12} - \varrho_{21}$ , die Summe aus 2D-Kondensation und Verdampfen.

Die Dichte der kondensierten Phase ist konstant, die Dichte der Gasphase ergibt sich aus der eingenommenen Fläche:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= n_1 && \text{immer} && \text{(V.D.9)} \\ \eta_2 &= n_2 && \text{im Gleichgewicht} && \\ \eta_2 &= \frac{\Theta_2}{1 - \Theta_1/n_1} && \text{sonst} && \end{aligned}$$

Für die beiden Austauschraten gilt mit der Länge der Randlinie  $f$  zwischen den beiden Phasen:

$$\begin{aligned} \varrho_{12} &= f \kappa_1 \eta_1 && \text{(V.D.10)} \\ \varrho_{21} &= f \kappa_2 \eta_2 && \end{aligned}$$

Die Proportionalitätsfaktoren  $\kappa_i$  beinhalten die Aktivierungsenergie. Aus dem Verschwinden von  $r_{12}$  im Gleichgewicht folgt:

$$\kappa_1 n_1 = \kappa_2 n_2 \quad \text{(V.D.11)}$$

$$\varrho_{21} = f \kappa_1 n_1 \frac{\Theta_2/n_2}{1 - \Theta_1/n_1} \quad \text{(V.D.12)}$$

Betrachtet man das 2D-Verdampfen als einen aktivierten Prozeß mit der Energie  $E_3$ , so gilt:

$$\kappa_1 = k_3 \exp(-E_3/kT) \quad \text{(V.D.13)}$$

Es ergibt sich der folgende Satz von Gleichungen, der die Desorption und den 2D-Austausch beschreibt:

$$r_{13} = \Theta_1 k_1 \exp(-E_1/kT) \quad \text{Modell 3} \quad \text{(V.D.14)}$$

$$r_{23} = \Theta_2 k_2 \exp(-E_2/kT)$$

$$r_{12} = f(\Theta_1, \Theta_2) n_1 k_3 \frac{1 - \Theta_1/n_1 - \Theta_2/n_2}{1 - \Theta_1/n_1} \exp \frac{-E_3}{kT}$$

Als einfachste Näherung kann man für die Randlinie  $f(\Theta_1, \Theta_2)$  eine Potenz von  $\Theta_1$  oder der Restfläche ansetzen, je nachdem, ob die Diffusion vom Rand der kondensierten Phase oder vom Rand der Gasphase ausgeht:

$$f(\Theta_1, \Theta_2) = (\Theta_1/n_1)^\xi \quad \text{Modell 3a} \quad (\text{V.D.15})$$

$$f(\Theta_1, \Theta_2) = (1 - \Theta_1/n_1)^\xi \quad \text{Modell 3b} \quad (\text{V.D.16})$$

Die Verdampfung entlang der Randlinie ist proportional zu  $k_3$ , das den 2-dimensionalen Kondensationskoeffizienten enthält, sowie zu dem temperaturabhängigen Exponentialterm. Die Austauschrate hat große Ähnlichkeit mit dem Nichtgleichgewichtsansatz von Payne und Kreuzer (siehe Kapitel II). Die Gleichgewichtsdichten  $n_i$  sind allerdings nach wie vor temperaturunabhängig.

Zunächst soll anhand des 'Inselmodells' 3a, also mit der Rate proportional zu  $\Theta_1^\xi$ , der Einfluß der übrigen Größen untersucht werden. Abb.28 zeigt Desorption mit unterschiedlicher Verdampfungsbarriere von 800 K (links) bis 1300 K (rechts) und folgenden Parametern:

$$k_1 = 10^{14} \quad E_1 = 1400 \text{ K} \quad n_1 = 1.0$$

$$k_2 = 10^{14} \quad E_2 = 1300 \text{ K} \quad n_2 = 0.1$$

$$k_3 = 10^{11} \quad E_3 = \text{variabel} \quad \xi = 0.5$$

Die Desorption wird zunächst durch die Phase 1 bestimmt, entsprechend ist auch die Anstiegsflanke von den Änderungen unbeeinflusst. Mit dem Anwachsen des Flächenanteils der Phase 2 auf der Probe wächst auch der Einfluß der Verdampfungsbarriere, was sich in der Verrundung des Peaks bei Energien ab 1100 K äußert. Die Verrundung wird ab ca. 0.9 ML Gesamtbedeckung sichtbar.

In der folgenden Diskussion sollen zwei Grenzfälle unterschieden werden. Im Fall A liegt die Bindungsenergie der Phase 2 mit  $E_2 = 1300 \text{ K}$  nahe der Bindungsenergie  $E_1 = 1400 \text{ K}$ . Dies führt zu nur mäßigem Einfluß von  $r_{12}$  auf die Desorption. Der Grund ist die Höhe der Bedeckung in der Phase 2. Sie bewirkt, aufgrund der Proportionalität von  $r_{12}$  zur Dichtedifferenz, eine wesentliche Reduktion von  $r_{12}$ , da die 2D-Kondensation von der Phase 2 in Phase 1 steigt. Die 3D-Verdampfung  $r_{23}$  bestimmt also über die Dichte auch die 2D-Verdampfung.

Der Fall B ist z.B. durch eine Bindungsenergie  $E_2 = 800 \text{ K}$  realisiert. Desorption erfolgt nicht mehr aus der Phase 2, sondern praktisch direkt vom Rand, die Dichte  $\eta_2$  in der Phase 2 ist nahe 0. Die entsprechenden Spektren sind in Abb.29 zu sehen.  $E_3$  variiert dabei von 800 K bis 1200 K (von links nach rechts). Es gilt dabei mehrere Regime zu unterscheiden: Zu Beginn wird die Desorption von  $r_{13}$  bestimmt (Desorptionslimit). Ab etwa 28 K geht die Führung an  $r_{12}$  über (Verdampfungslimit). Aus der Flanke im Verdampfungslimit kann man Energie und Vorfaktor der Verdampfung ermitteln.

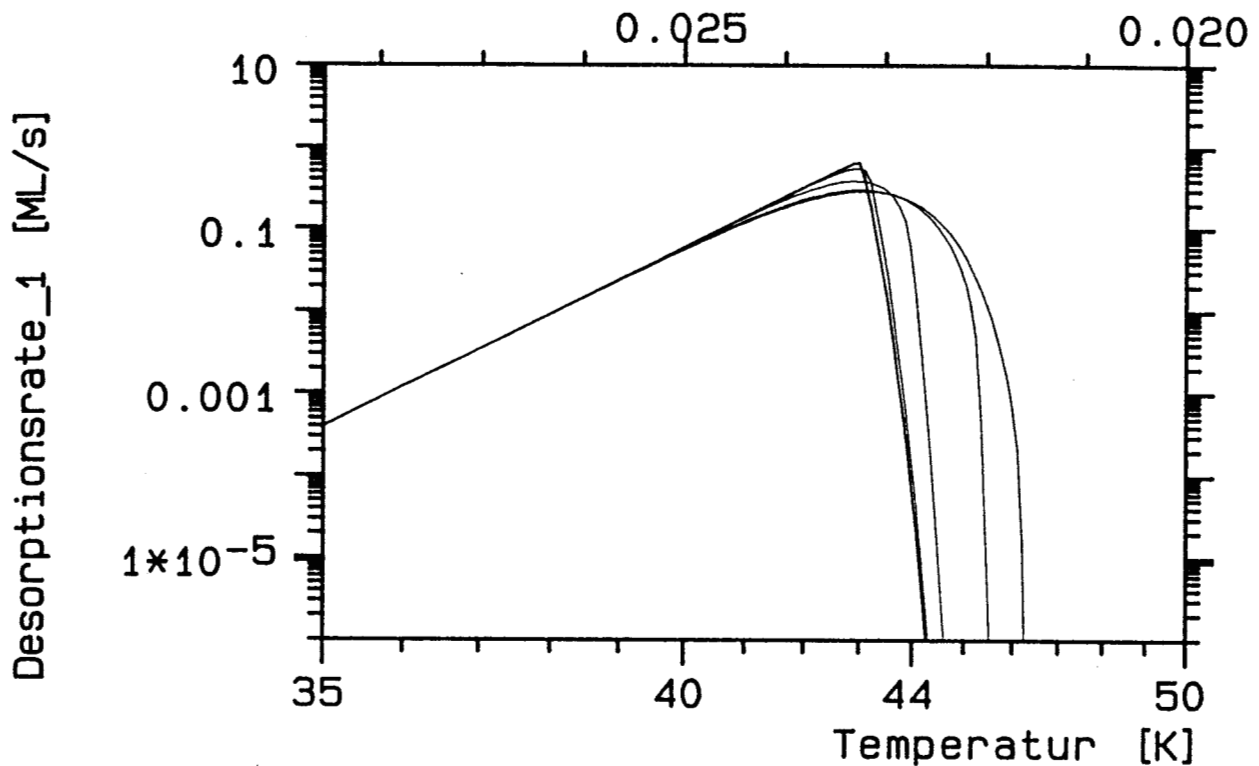


Abbildung V.D.28: Modell 3a (beschränkter Austausch, Kondensatinseln). Parameter der Desorption:  $n_1 = 1$ ,  $k_1 = 10^{14}$ ,  $E_1 = 1400$  K;  $n_2 = 0.1$ ,  $k_2 = 10^{14}$ ,  $E_2 = 1300$  K. Parameter der Verdampfung:  $\xi = 0.5$ ,  $k_3 = 10^{11}$  und (von links)  $E_3 = 800, 900$  (praktisch identisch mit 800), 1000, 1100, 1200 und 1300 K.

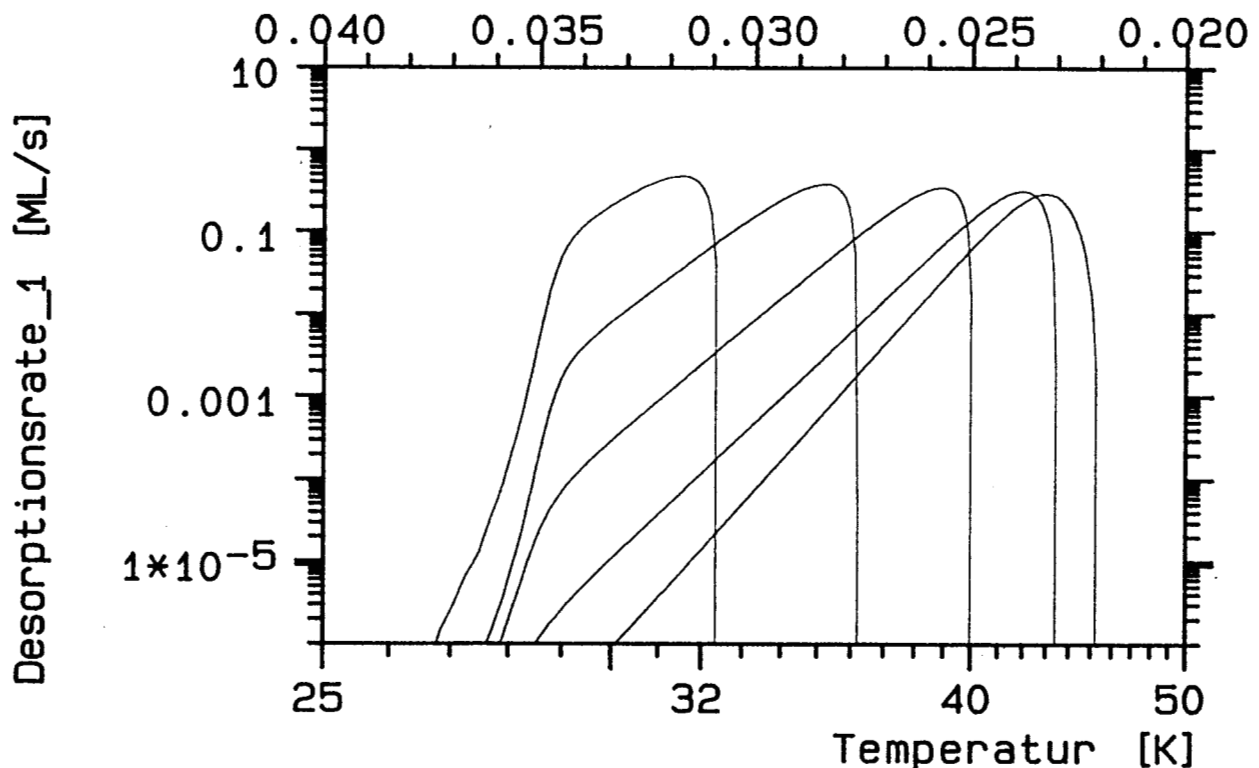


Abbildung V.D.29: Modell 3a mit wesentlich kleinerer Gasphasen- Bindungsenergie als in Abb. V.D.28:  $E_2 = 800$  K (Fall B im Text).  $E_3$  variiert (von links) zwischen 800 und 1200 K in Schritten von 100 K.

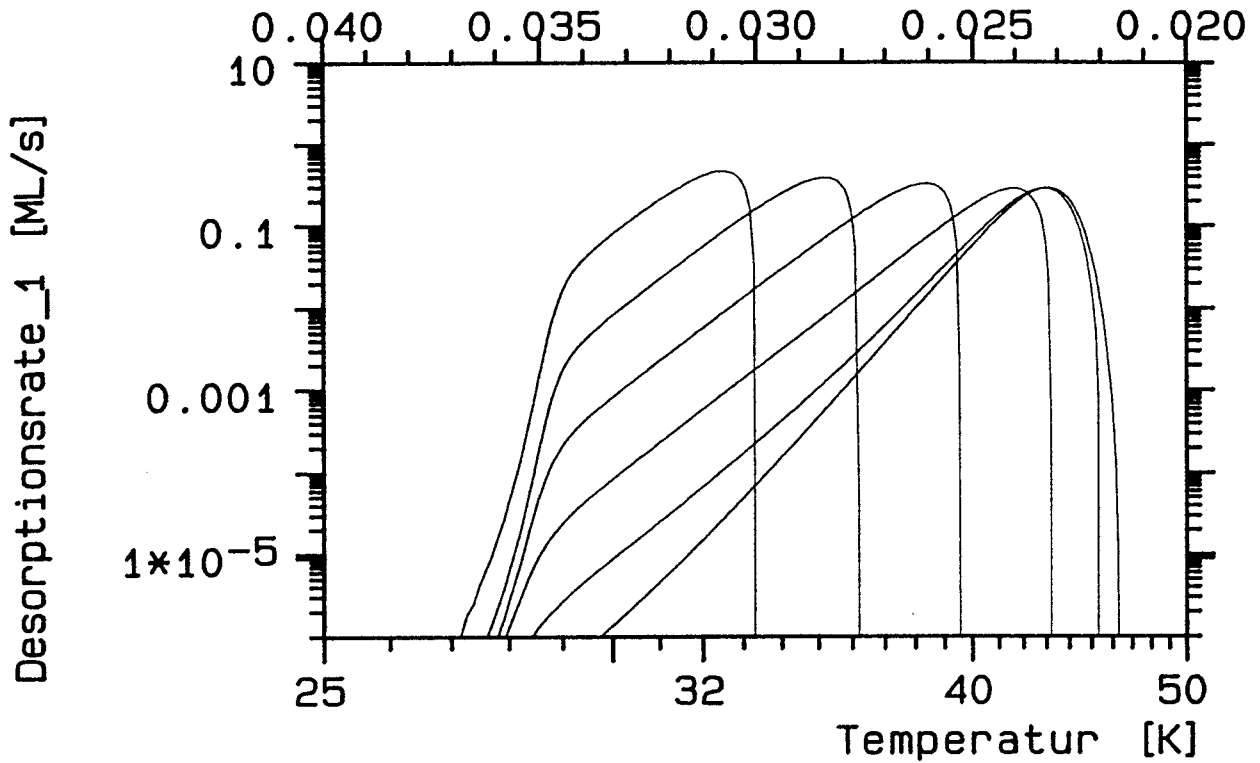


Abbildung V.D.30: Modell 3a bei variiertem Vorfaktor der 2d- Verdampfung: Die Parameter sind wie in Abb. V.D.28 gewählt mit  $E_2 = 800$  K,  $E_3 = 900$  K und  $k_3 = 10^{12}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{10}$ ,  $10^{100}$ ,  $10^8$  und  $10^7$  (von links nach rechts).

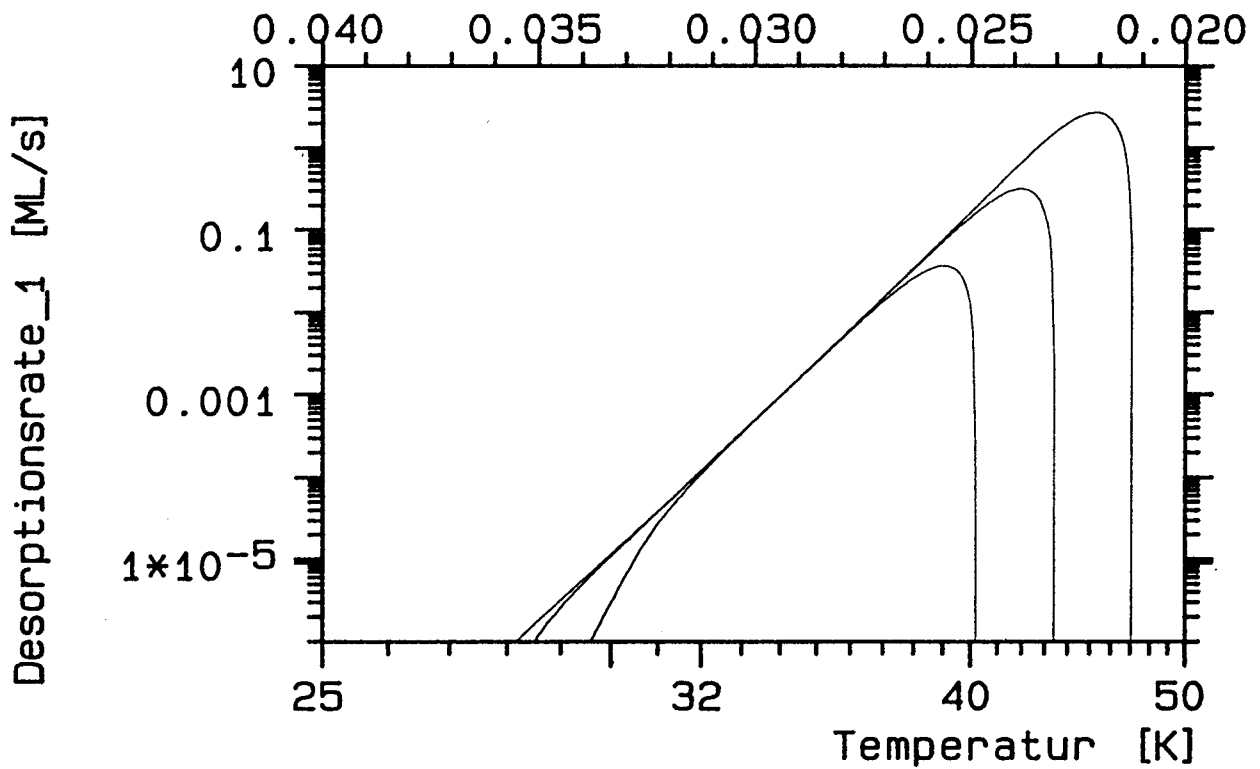


Abbildung V.D.31: Heizratenvariation für das Modell 3a.  $\beta$  beträgt von links:  $0.1$  K/s,  $1$  K/s und  $10$  K/s. Übrige Parameter wie in Abb. V.D.28 mit  $E_2 = 800$  K,  $E_3 = 1100$  K.

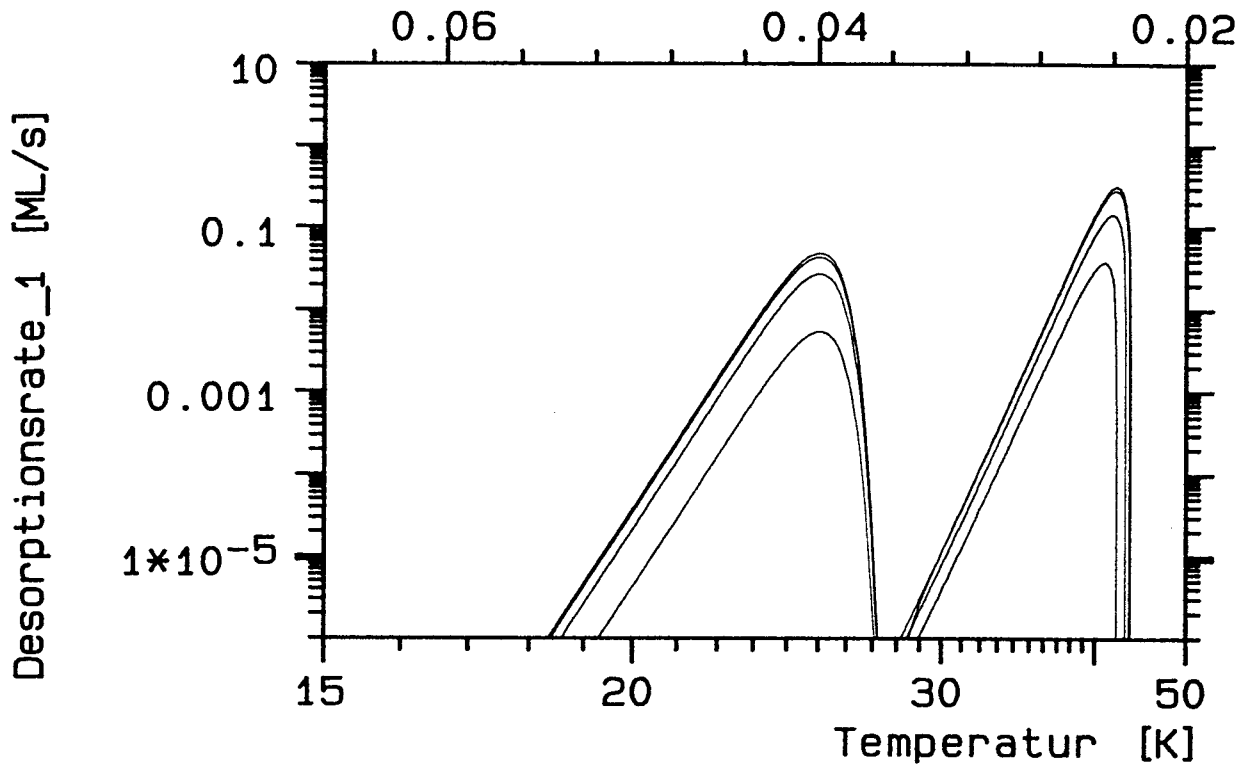


Abbildung V.D.32: Variable Startbedeckung im Modell 3a, Fall B. Für  $\Theta_S = 0.1$  tritt nur Desorption im linken Peak auf, für  $\Theta_S = 1$  nur im rechten. Für  $\Theta_S = 0.2, 0.5, 0.9$  wächst die Rate im rechten Peak und sinkt im linken.

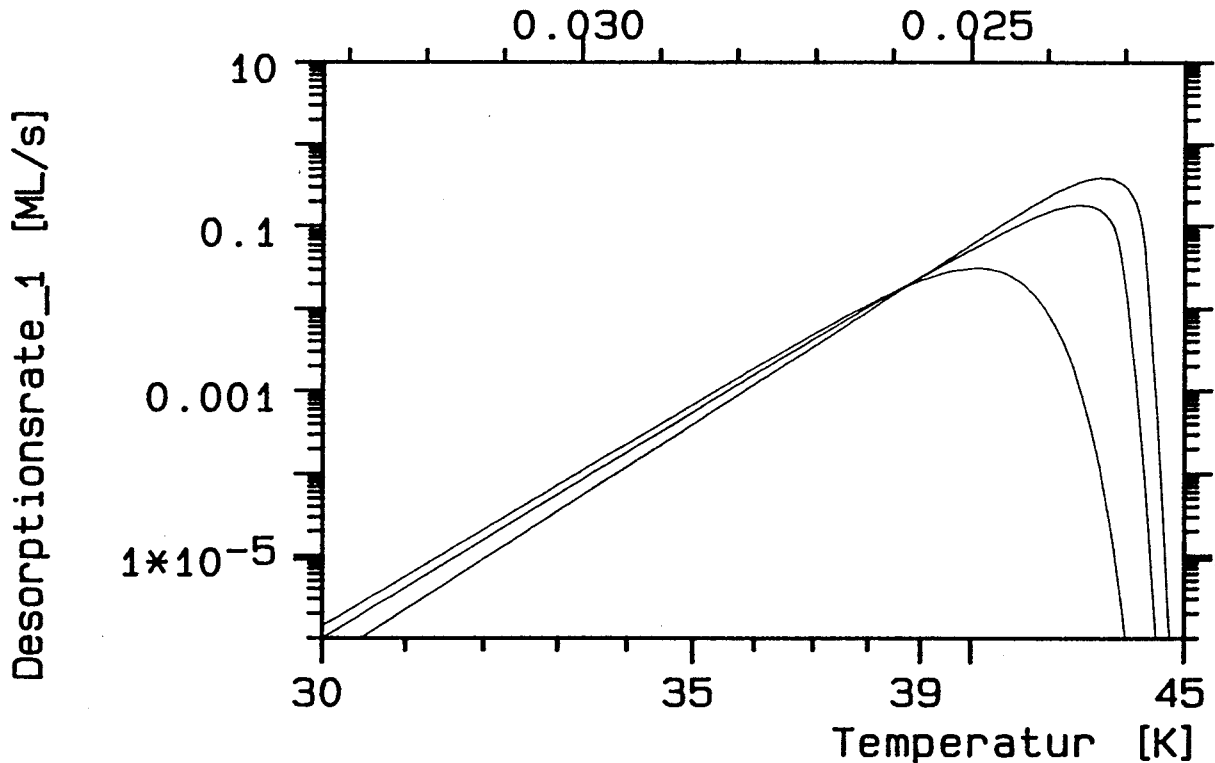


Abbildung V.D.33: Variable Startbedeckung im Modell 3a, Fall A (also mit  $E_1 = 1400$  K,  $k_1 = 10^{14}$ ,  $E_2 = 1300$  K,  $k_2 = 10^{14}$ ,  $E_3 = 1100$  K,  $k_3 = 10^{11}$ ,  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 0.1$ ,  $\xi = 0.5$ ). Es sind  $\Theta_S = 0.1, 0.5$  und  $1$  dargestellt.

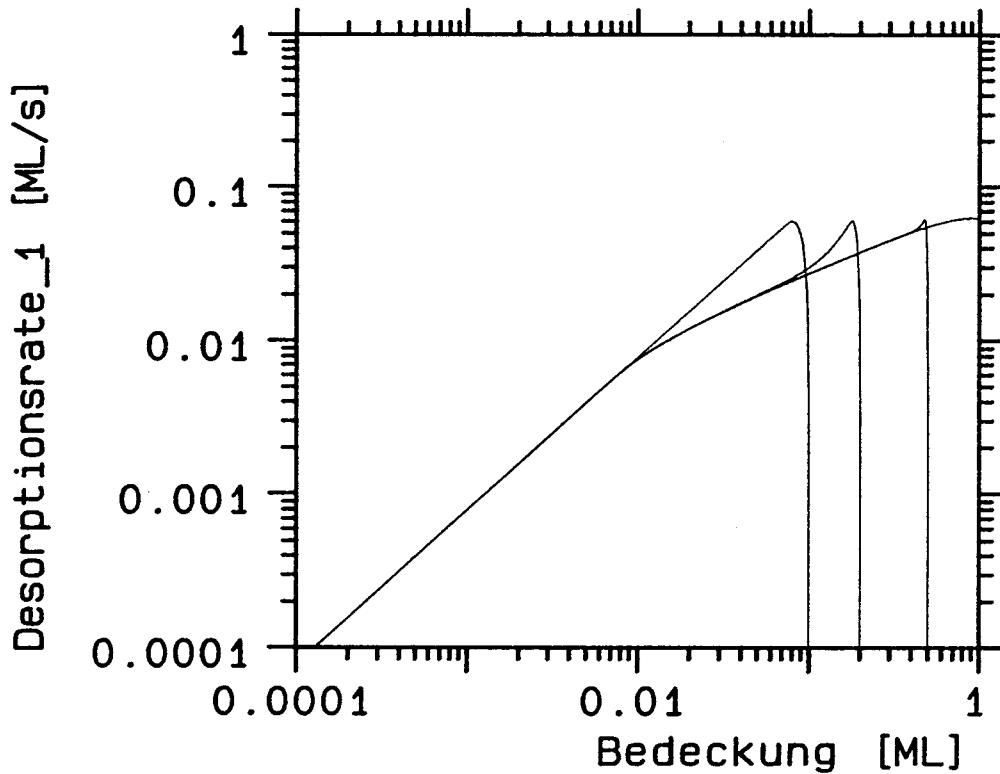


Abbildung V.D.34: Isotherme Desorption im Fall A des Modells 3a: Die Parameter sind wie in Abb. V.D.33 mit der Randdimension  $\xi = 0.5$  und  $T_{des} = 40$  K. Die Desorptionsrate ist hier nicht nur durch die aktuelle Bedeckung bestimmt.

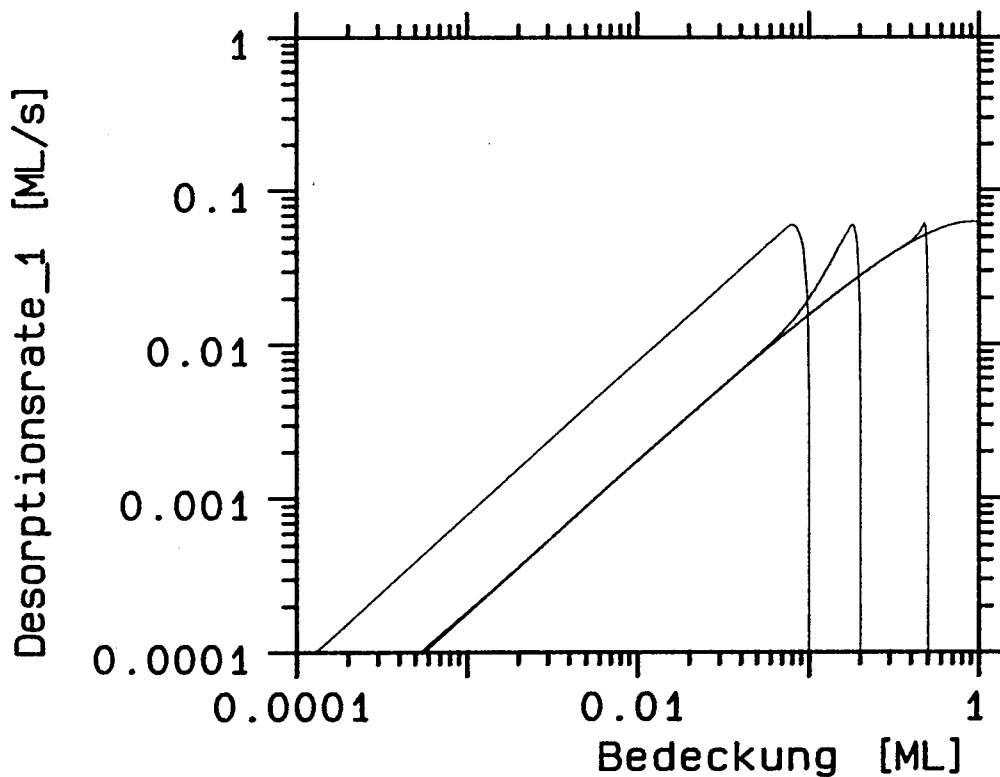


Abbildung V.D.35: Setzt man bei gleichen Parametern wie in Abb. V.D.33 die Randliendimension  $\xi = 1$ , so zeigen sich stärkere Nichtgleichgewichtseffekte in ITPD-Spektren.

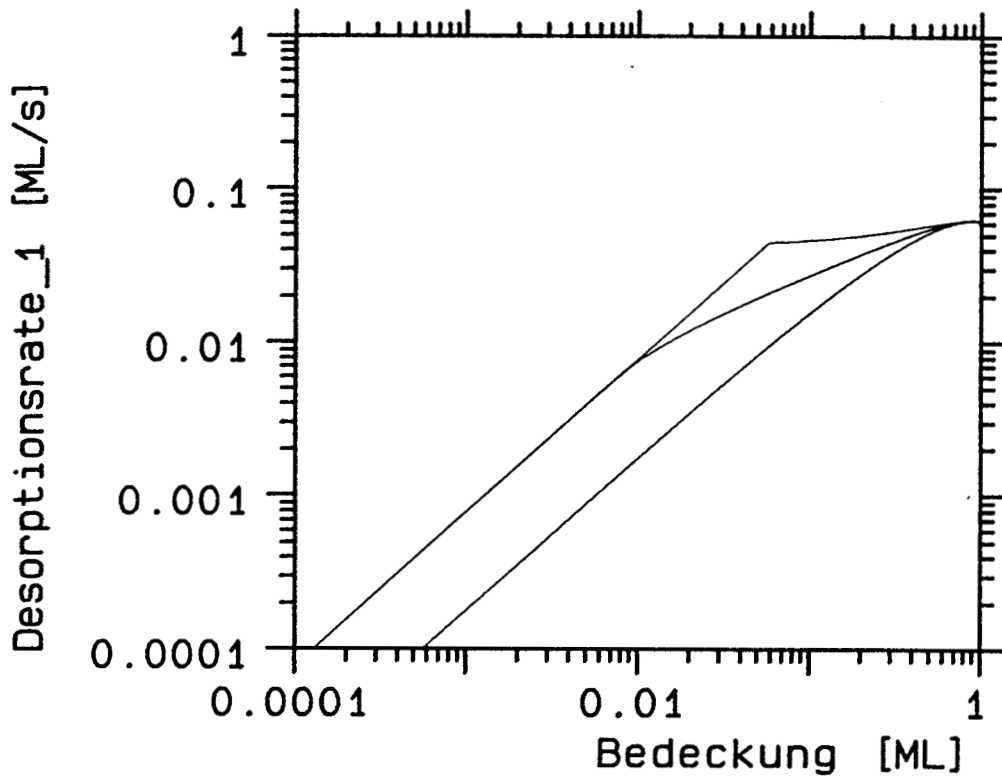


Abbildung V.D.36: Variation der Rand-Ordnung im Modell 3a, Fall A. Von oben nach unten sind ITPD- Spektren für  $\xi = 0, 0.5$  und  $1$  gezeigt (mit den Parametern aus Abb. V.D.33).

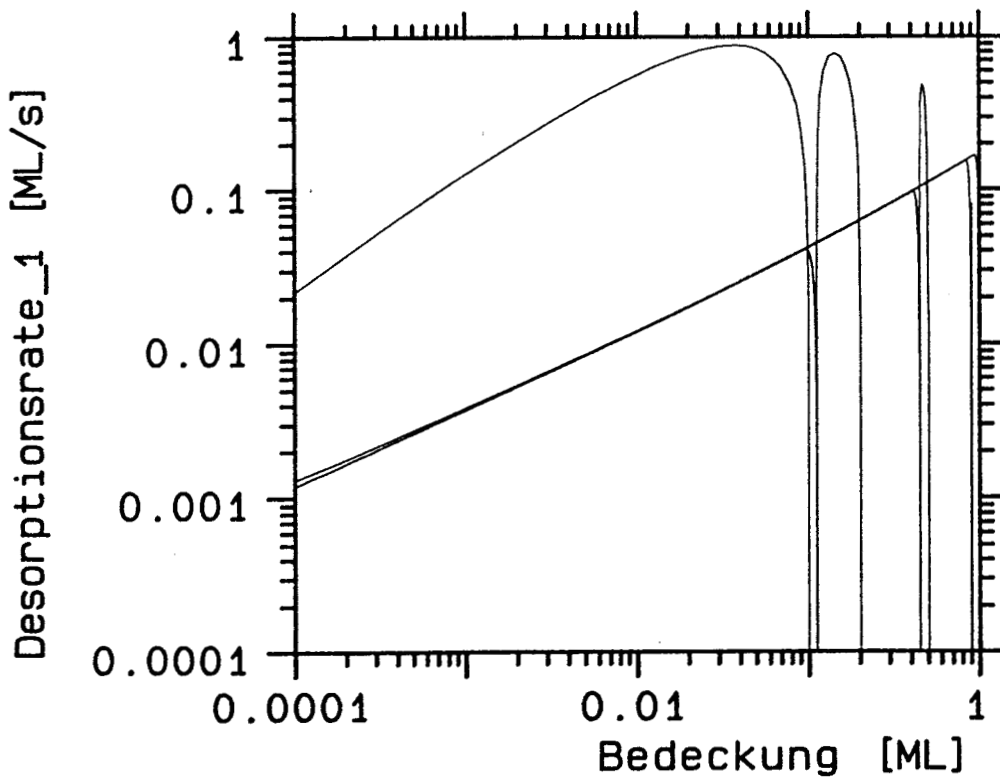


Abbildung V.D.37: Isotherme Desorption im Modell 3a, Fall B ( $E_2 = 800$  K, sonstige Parameter aus Abb. V.D.33) für verschiedene Startbedeckungen. Der Überschießer in der Rate resultiert aus der Desorption der Gasphase.



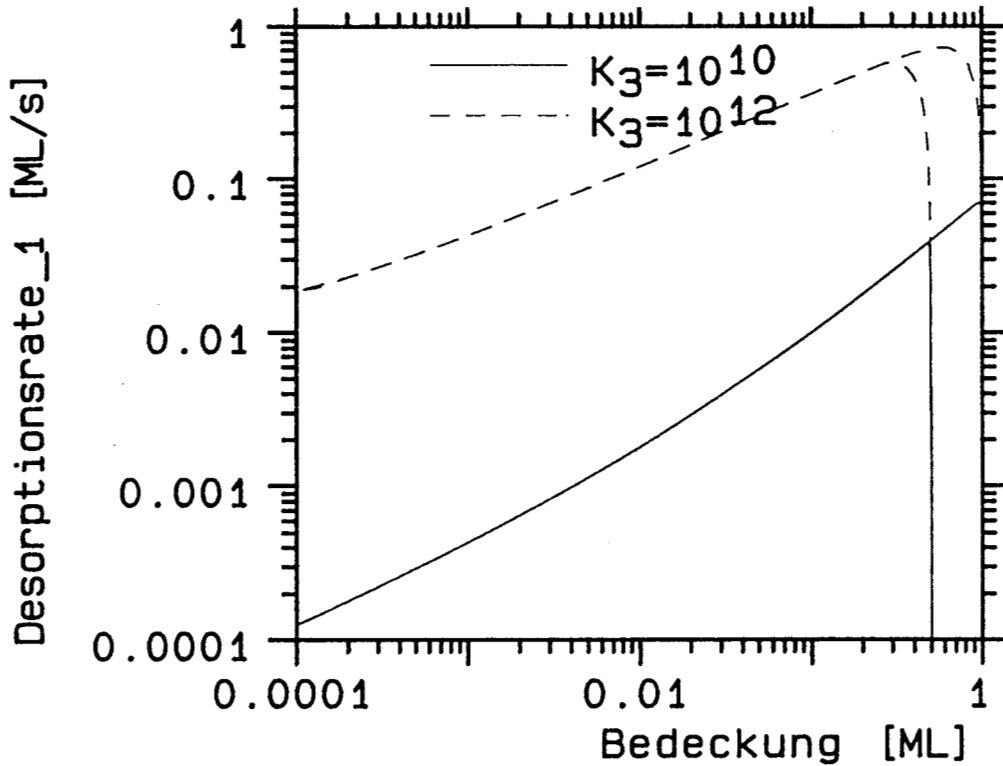


Abbildung V.D.38: Isotherme Desorption im Modell 3a mit deutlich kleinerer 2d-Gasdichte  $n_2 = 0.001$  und  $E_2 = 800$  K (Fall B) (übrige Parameter aus Abb. V.D.33). Die Rand-Ordnung  $\xi = 0.5$  ist dem Diagramm nicht mehr zu entnehmen.

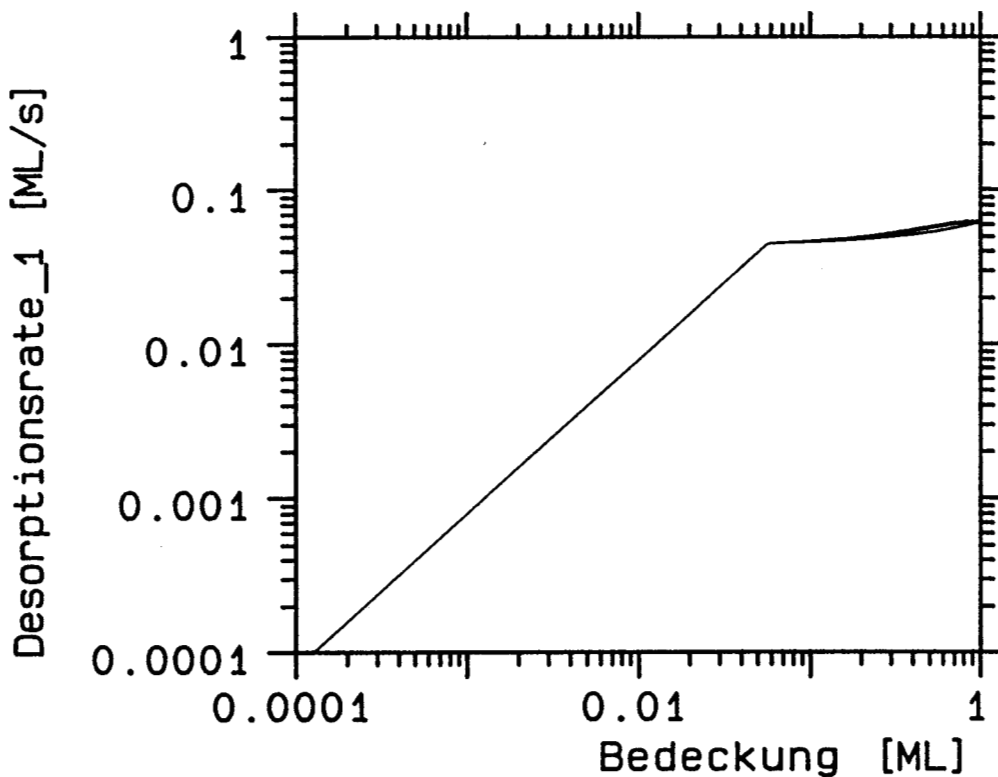


Abbildung V.D.39: Modell 3b (beschränkter Austausch, Löcher im Kondensat). Bei Parametern aus Abb. V.D.33 sind die ITPD-Spektren für zwischen 0 und 1 variiertes  $\xi$  fast identisch.

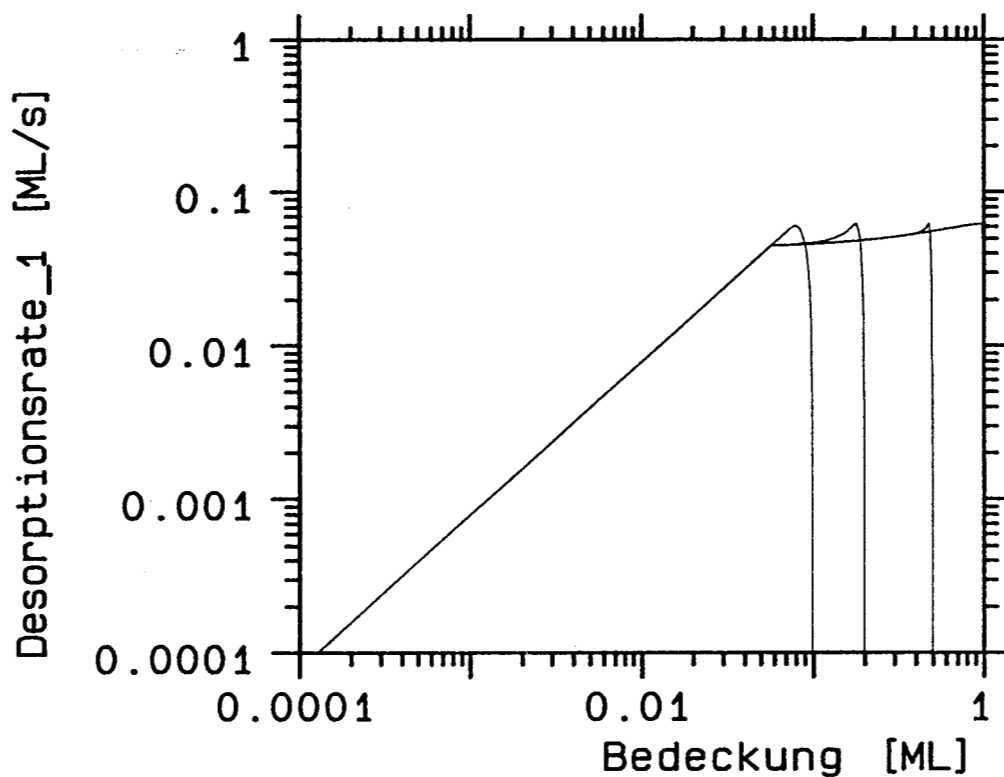


Abbildung V.D.40: Isotherme Desorption im Modell 3b für verschiedene Startbedeckungen zeigt geringere Nichtgleichgewichtseffekte als Modell 3a (Abb. V.D.34). Die Parameter sind wie in der vorigen Abbildung mit  $\xi = 0.5$ .

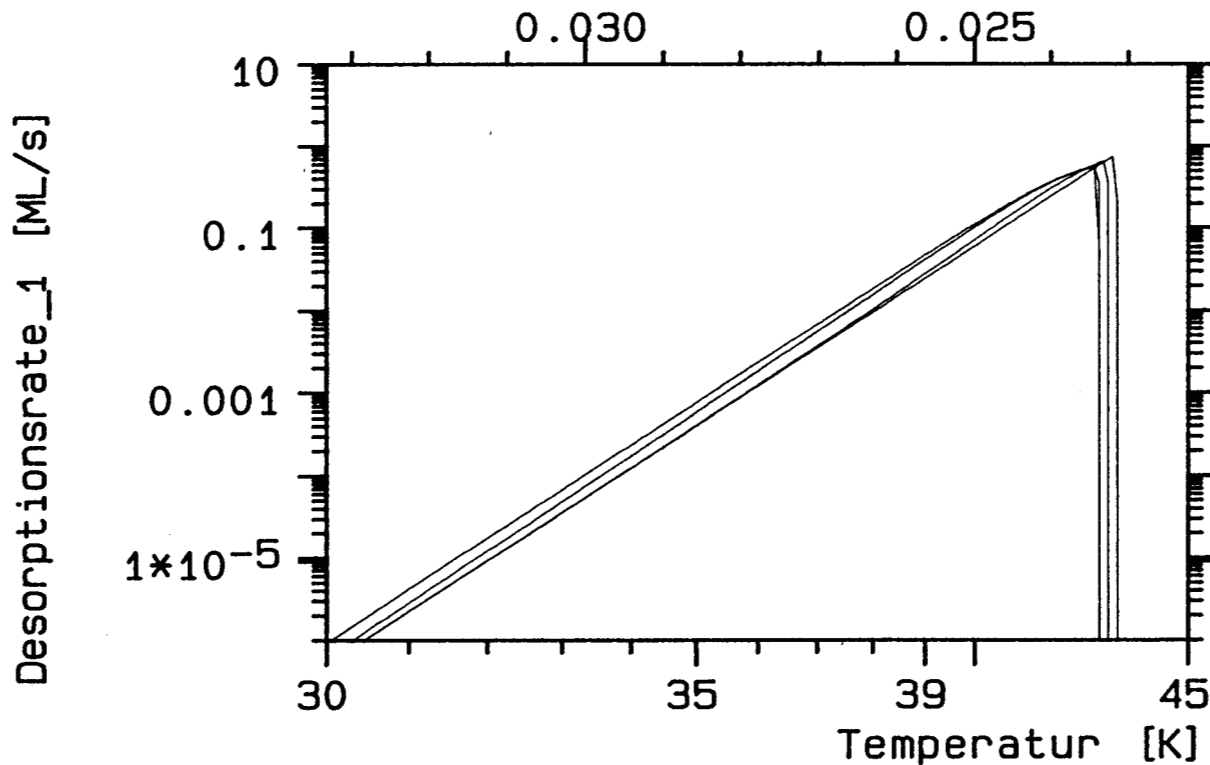


Abbildung V.D.41: TPD-Spektren für das Modell 3b und verschiedene Randordnungen  $\xi$  (von links 0.01, 0.1, 0.5 und 1). Die weiteren Parameter sind im Text aufgelistet. Der Einfluß der Ordnung ist gering.

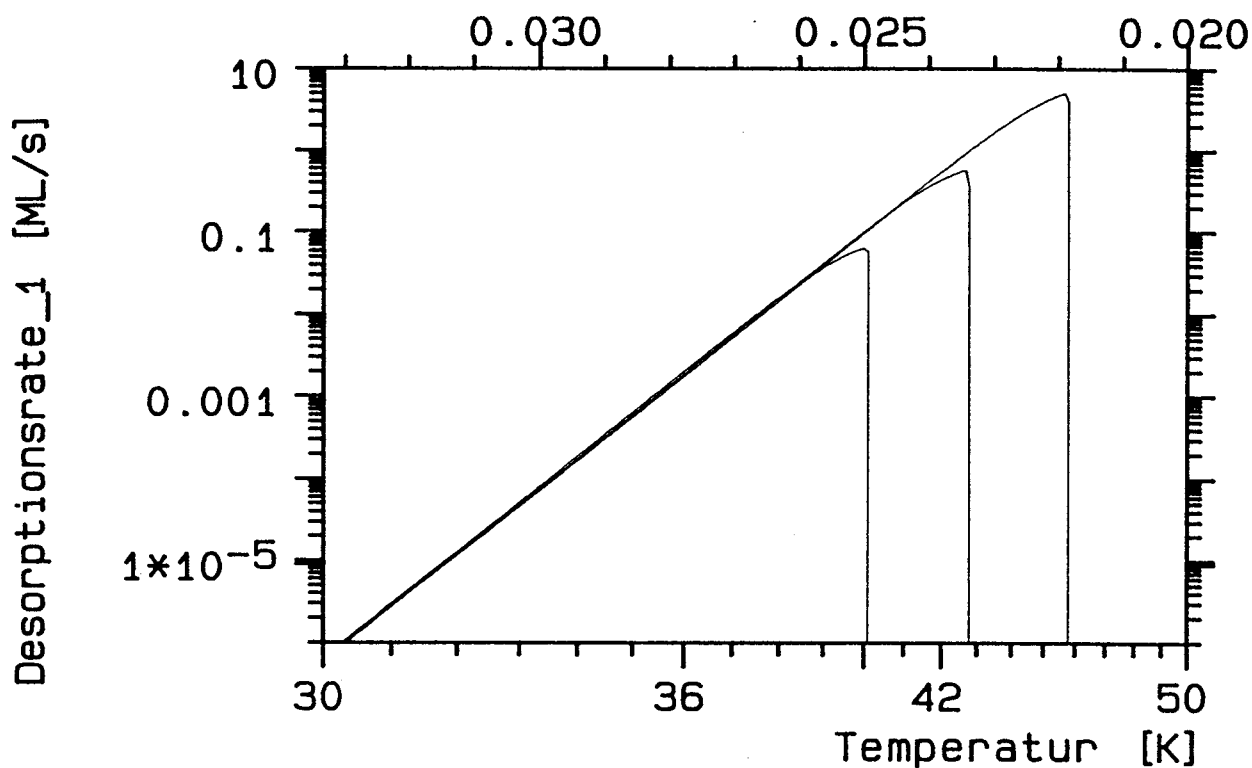


Abbildung V.D.42: Variation der Heizrate ( $\beta = 0.1 \text{ K/s}$ ,  $1 \text{ K/s}$  und  $10 \text{ K/s}$ ) für Modell 3b mit den im Text angegebenen Parametern und  $\xi = 0.1$ .

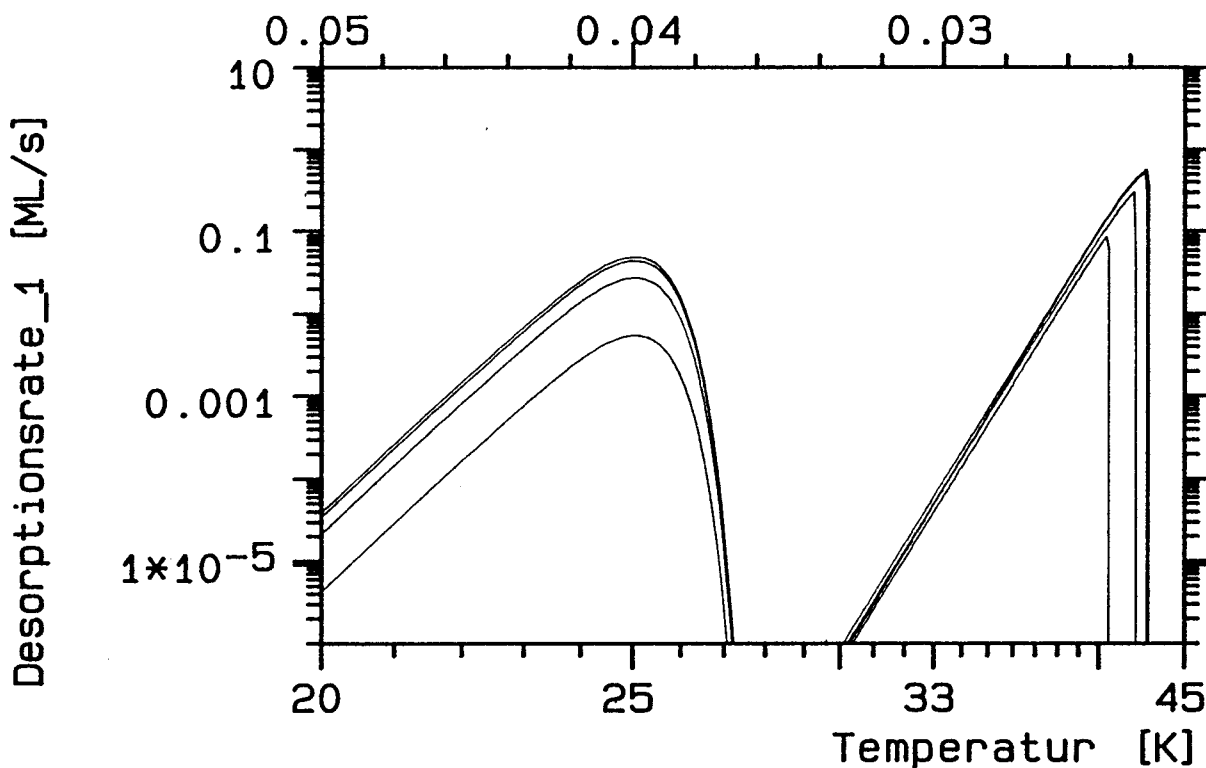


Abbildung V.D.43: TPD- Spektren für Modell 3b und variierte Startbedeckung. Im linken Peak von oben:  $\Theta_S = 0.1, 0.2, 0.5, 0.9$ , im rechten Peak von unten:  $\Theta_S = 0.2, 0.5, 0.8, 1$ . Die restlichen Parameter sind wie Text angegeben.

Ein ähnliches Verhalten ergibt sich durch Variation des Vorfaktors  $k_3$  von  $10^7$  bis  $10^{12}$  bei  $E_3 = 900$  K, also Fall B (rechts nach links in Abb.30). Unterhalb von 28 K befindet man sich wieder im Desorptionslimit, oberhalb im Verdampfungslimit. Bei den beiden Kurven  $k_3 = 10^7$  und  $10^8$  ergibt sich ein weiterer Regimewechsel während der Desorption: Ab ca. 35 K übernimmt  $r_{13}$  die führende Rolle in der Gesamtrate, was sich in der Abbildung durch einen leichten Knick bemerkbar macht.

Was passiert bei Heizratenvariation? Mit den Parametern aus Abb.29 (Fall B) wird bei  $E_3 = 1100$  K die Heizrate von 0.1 K/s bis 10 K/s geändert (Abb.31). Die Rate wird dabei vorwiegend von  $r_{12}$  bestimmt, was sich in einer im Verdampfungslimit zusammenfallenden Anstiegsflanke äußert.

Interessanter ist da schon die Bedeckungsvariation. Bei gleichen Parametern (Fall B) wird in Abb.32 die Startbedeckung zwischen 0.1 und 1.0 ML geändert. Die unterschiedlichen Energien  $E_1$  und  $E_2$  bewirken eine Aufspaltung der Desorption in 2 Peaks, in Phase 2 bei ca. 25 K und Phase 1 bei 41 K. Da zu Desorptionsbeginn Gleichgewicht angenommen wurde, wächst der Tieftemperaturpeak mit sinkender Gesamtbedeckung, da die für Phase 2 zur Verfügung stehende Fläche wächst.

Abb.33 zeigt bei  $E_2 = 1300$  K, also im Fall A, die entsprechenden Spektren mit 0.1 ML bis 1 ML Startbedeckung. Die Begrenzung wird hier durch  $r_{23}$  hervorgerufen. Ein mit Abb.32 vergleichbarer Peak bei 25 K tritt nicht auf, da aufgrund der höheren Bindungsenergie  $E_2$  die Desorption aus der Phase 2 etwa im gleichen Bereich erfolgt wie die Desorption aus der Phase 1. Man beachte die sich in einem Punkt bei ca. 38 K schneidenden Raten.

In beiden Fällen der Bedeckungsvariationen kann man aus den verschiedenen Spektren die Desorptionsparameter, die zu der jeweiligen Startbedeckung und Phase gehören, extrahieren.

Jetzt zu isothermer Desorption. In Abb.34 beträgt die Desorptionstemperatur 40 K, die Parameter sind wie in Abb.33 (Fall A) gewählt, die Rate wird also durch  $r_{23}$  begrenzt. Der Nichtgleichgewichtsanteil ist deutlich zu erkennen: bei einer bestimmten Bedeckung, also z.B. 0.08 ML, ist die Rate erheblich von der Vorgeschichte abhängig. Je nach Startbedeckung kann sie sich um den Faktor 2.5 unterscheiden. Ursache dafür ist die Annahme, daß bei Desorptionsbeginn die Phasen im Gleichgewicht sind, die Dichten also den Gleichgewichtsdichten entsprechen. Diese relativ hohe Dichte  $n_2 = 0.1$  sinkt nach kurzer Zeit erheblich ab, da erst dann  $r_{12}$  wirksam wird (Proportionalität zur Dichtedifferenz). Das Absinken der Dichte ist mit starkem Rückgang von  $r_{23}$  verbunden. Die Ordnung von  $r_{12}$  kann aus der Steigung bei Bedeckung 1 trotz des weiteren unübersichtlichen Terms mit  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  noch mit  $\xi = 0.48$  entnommen werden.

Steigert man  $\xi$  auf 1, so ergibt sich Abb.35. Der Nichtgleichgewichtsfaktor beträgt hier bis zu 4.5. In Abb.36 ist bei  $\Theta_S = 1$  ML und sonst gleichen Parametern die Ordnung zwischen 0 und 1 variiert. Sie spielt, mit Ausnahme des Anfangsbereichs nahe  $\Theta = 1$  ML, eine wesentliche Rolle für den Kurvenverlauf.

Aber auch die Bindungsenergie  $E_2$  ist wichtig. Wird die Desorption aus der Phase 2 überwiegend durch  $r_{12}$  bestimmt (Fall B mit  $E_2 = 800$  K, übrige Parameter wie in Abb.33), so ergibt sich, verursacht durch die endliche Anstiegsgeschwindigkeit der Temperatur, eine Doppelppeakstruktur wie sie in Abb.37 zu sehen ist. Zunächst desorbieren nur die Atome der Phase 2, und zwar mit so hoher Rate, daß beim Erreichen der Endtemperatur der Vorgang bereits abgeschlossen ist. Erst wenn beim Erreichen der Endtemperatur Desorption aus der Phase 1 durch  $r_{13}$  möglich ist und auch  $r_{12}$  einen Beitrag in die Phase 2 liefert, entsteht der zweite Peak.

Der Wert der Gleichgewichtsdichte  $n_2$  ist ebenfalls sehr wichtig. In den vorangegangenen Beispielen betrug sie  $n_2 = 0.1$ . Abb.38 zeigt je 2 Startbedeckungen mit  $n_2 = 0.001$ . Die ausgezogene Linie gilt für  $k_3 = 10^{10}$ , die gestrichelte Linie für  $k_3 = 10^{12}$ . In beiden Fällen ist kein Zusammenhang zwischen der Ordnung  $\xi = 0.5$  und der Steigung zu erkennen. Zunächst ist es verwunderlich, daß keine Nichtgleichgewichtseffekte mehr zu beobachten sind. Der niedrige Gleichgewichtswert der Dichte  $n_2$  verursacht jedoch bereits bei so geringen Mengen Sättigung der Phase 2, daß  $r_{23}$  aufgrund der Proportionalität zu  $\Theta_2$  keine Rolle mehr spielen kann. Ein wesentlicher Beitrag von  $r_{12}$  zur Desorption kann lediglich dadurch verursacht werden, daß die Atome direkt vom Inselrand desorbieren, also ohne den Umweg über die sehr große freie Fläche der 2-dimensionalen Gasphase. Dadurch entfällt aber die 'Speicherung' der Atome in der Gasphase, die in diesem Modell für die Nichtgleichgewichtseffekte verantwortlich ist.

Abschließend soll auf die Auswirkungen der Randlinie eingegangen werden. Zu diesem Zweck wird das 'Löchermodell' untersucht, also Verdampfung proportional zur Restfläche außerhalb der Phase 1. In Abb.36 wurde für das Inselmodell die Ordnung variiert. Das Äquivalent im Löchermodell ist in Abb.39 zu sehen. Bei sonst gleichen Parametern wird die Ordnung von 0 bis 1 variiert. Der Einfluß von  $\xi$  ist minimal. Entsprechend geringer fallen auch die Nichtgleichgewichtseffekte aus: Abb.40 zeigt verschiedene Startbedeckungen bei  $\xi = 0.5$ . Ursache für diesen Unterschied ist das Ansteigen der Rate  $r_{12}$  bei kleineren Gesamtbedeckungen; die stark gestiegene Randlinie der kondensierten Bereiche führt zu einem wesentlich effektiveren Austausch zwischen den Phasen.

Der geringe Einfluß der Ordnung kommt auch bei linearer Heizrate in Abb.41 zum Ausdruck.  $\xi$  wird hier von 0.01 (oberste Kurve) bis 1 (unterste Kurve) variiert. Die übrigen Parameter sind:

$$\begin{aligned} k_1 &= 10^{14} & E_1 &= 1400 \text{ K} & n_1 &= 1.0 \\ k_2 &= 10^{14} & E_2 &= 800 \text{ K} & n_2 &= 0.1 \\ k_3 &= 10^{14} & E_3 &= 1400 \text{ K} & \xi &= \text{variabel} \end{aligned}$$

Die Variation der Heizrate von 0.1 K/s bis 10 K/s bei  $\xi = 0.1$  zeigt wie erwartet übereinanderliegende Anstiegsflanken (Abb.42). Auch Bedeckungsvariation mit  $\xi = 0.1$  liefert gegenüber dem Inselmodell nichts Neues (Abb.43), wenn man von einer geringfügig anderen Krümmung nahe des Maximums absieht.

### V.D.4 Zwei Phasen - Gleichgewicht mit variabler Dichte

Als letztes wird das Gleichgewichtsmodell von Payne und Kreuzer, wie es im Kapitel II beschrieben wurde, untersucht. Es beruht auf einem thermodynamisch schlüssigen Ansatz. Der wesentliche mathematische Unterschied gegenüber dem Modell 2 liegt in der temperaturabhängigen Dichte der Gasphase, gekoppelt mit einer Temperaturabhängigkeit der Koexistenzkurven. Außerdem enthält es einen zusätzlichen temperaturlinearen Anteil im Vorfaktor sowie die Haftfaktoren der beiden Phasen (Der Haftfaktor ist in Modell 2 implizit im Vorfaktor enthalten). Die Desorptionsenergie ändert sich in der Bragg-Williams Näherung mit der Bedeckung. Außerhalb des Koexistenzbereichs wird das durch einen entsprechenden Exponentialterm hervorgerufen, im Koexistenzbereich ergibt es sich aus der Verschiebung der Flächenanteile der beiden Phasen. Der Vorfaktor enthält auch eine Bedeckungsabhängigkeit gemäß Modell 1b.

Durch die Ableitung der Gleichungen ist die Gleichheit der chemischen Potentiale und damit die Gleichheit der flächennormierten Raten (abgesehen von den unterschiedlichen Haftfaktoren) sichergestellt:

#### Modell 4

oberhalb des Koexistenzbereichs  $\Theta > \Theta_{1c}$

$$r_{13} = -s_1 \frac{\Theta_1}{1 - \Theta_1} kT k_0 \exp \frac{-(E_0 + \Theta E_w)}{kT} \quad (\text{V.D.17})$$

im Koexistenzbereich

$$r_{13} = -s_1 \frac{\Theta_1}{1 - \Theta_{1c}} kT k_0 \exp \frac{-(E_0 + \Theta_{1c} E_w)}{kT} \quad (\text{V.D.18})$$

$$r_{23} = -s_2 \frac{\Theta_2}{1 - \Theta_{2c}} kT k_0 \exp \frac{-(E_0 + \Theta_{2c} E_w)}{kT} \quad (\text{V.D.19})$$

unterhalb des Koexistenzbereichs  $\Theta < \Theta_{2c}$

$$r_{23} = -s_2 \frac{\Theta_2}{1 - \Theta_2} kT k_0 \exp \frac{-(E_0 + \Theta_2 E_w)}{kT} \quad (\text{V.D.20})$$

Die Grenzen des Koexistenzbereichs,  $\Theta_{1c}$  und  $\Theta_{2c}$ , ergeben sich aus einer transzendenten Gleichung:

$$\frac{\Theta_{2c}}{1 - \Theta_{2c}} = \exp \frac{-E_w(0.5 - \Theta_{2c})}{kT} \quad (\text{V.D.21})$$

$$\Theta_{1c} = 1 - \Theta_{2c}$$

Zu dem im Grundlagenteil B.5 beschriebenen Modell bestehen folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}
 k_0 &= \frac{2\pi m\nu_z}{h^2 n_s} & (V.D.22) \\
 E_D &= E_0 - h\nu \\
 E_w &= cw \\
 s_i &= s_i
 \end{aligned}$$

Welche neuen Eigenschaften werden durch die temperaturabhängige Variation der Koexistenzgrenzen verursacht? Payne und Kreuzer beschreiben in [1] die Desorption von Xe auf Ni(111) sowohl mit Parametern, die dem Experiment angepaßt sind, als auch mit Parametern, die bewußt in 'interessantere Bereiche', die nicht gemessen wurden, vordringen. Die Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit lieferten die gleichen Ergebnisse, auf die Darstellung wird daher verzichtet. Statt dessen wird, zum besseren Vergleich mit den übrigen hier vorgestellten Modellen, ein Parametersatz verwendet, der Kurven mit Maxima in ähnlicher Lage ergibt.

Zunächst betrachten wir den Einfluß der Wechselwirkungsenergie  $E_W$  (Abb.44). Durch sie wird auch der Koexistenzbereich bzw. der kritische Punkt  $T_c$  festgelegt. Die übrigen Parameter sind  $k_0 = 10^{14}$ ,  $E = 1400$  K sowie  $s_1 = 1$  und  $s_2 = 0.5$ .  $E_W$  ist 100, 150, 200 und 250 K, von links nach rechts. Die korrespondierenden kritischen Temperaturen sind 25, 37.5, 50 und 62.5 K. Als Heizrate wurde wieder 1 K/s gewählt. Bei den Spektren mit  $T_c = 25$  K und 37.5 K sind Unstetigkeiten sichtbar. Durch den tiefen kritischen Punkt befindet sich das System nie im Koexistenzgebiet, sondern wechselt direkt von der zunächst ausschließlich vorhandenen kondensierten Phase zum Einphasengebiet mit der Gasphase. Dabei ist der zwischen den beiden Phasen sich sprungartig ändernde Haftfaktor Ursache für die Unstetigkeit, die sich in den Rechnungen, aufgrund mangelnder Auflösung, als linearer Abfall äußert. Im Falle der höheren kritischen Temperaturen ändert sich beim Durchgang durch das 2-Phasengebiet die Rate stetig, jedoch nicht differenzierbar. Neben der sehr wichtigen Verschiebung der Phasengrenzen wird durch Änderung von  $E_W$  auch die anfängliche Desorptionsenergie beeinflusst. Aus der Flanke ist, wie im Falle des Modells 1b, bei Vollbedeckung kein einfacher Rückschluß auf Desorptionsenergie und Vorfaktor möglich, da der Term  $\Theta/(1-\Theta)$  bei  $\Theta_S \rightarrow 1$  dominant wird.

Was ergibt sich bei Heizratenvariation? Abb.45 zeigt für  $E_W = 250$  K, also  $T_c = 62.5$  K, Heizraten von 0.1 bis 10 K/s. Bei 1 ML Startbedeckung ist wieder die typische Abweichung der Flankensteigung von der Isosterensteigung zu sehen, bei 0.9 ML ist der Effekt verschwunden und die Flanke liefert wieder die korrekte Desorptionsenergie. Änderung von  $E_W$  auf 150 K ( $T_c = 25$  K, hier nicht abgebildet) bewirkt lediglich das Auftreten des bereits im Zusammenhang mit Abb.44 diskutierten Knicks. Eine Wechselwirkungsenergie zwischen 150 und 200 K kann allerdings dazu führen, daß bei Heizratenvariation ein 'kontinuierlicher' Wechsel der Regime auftritt.

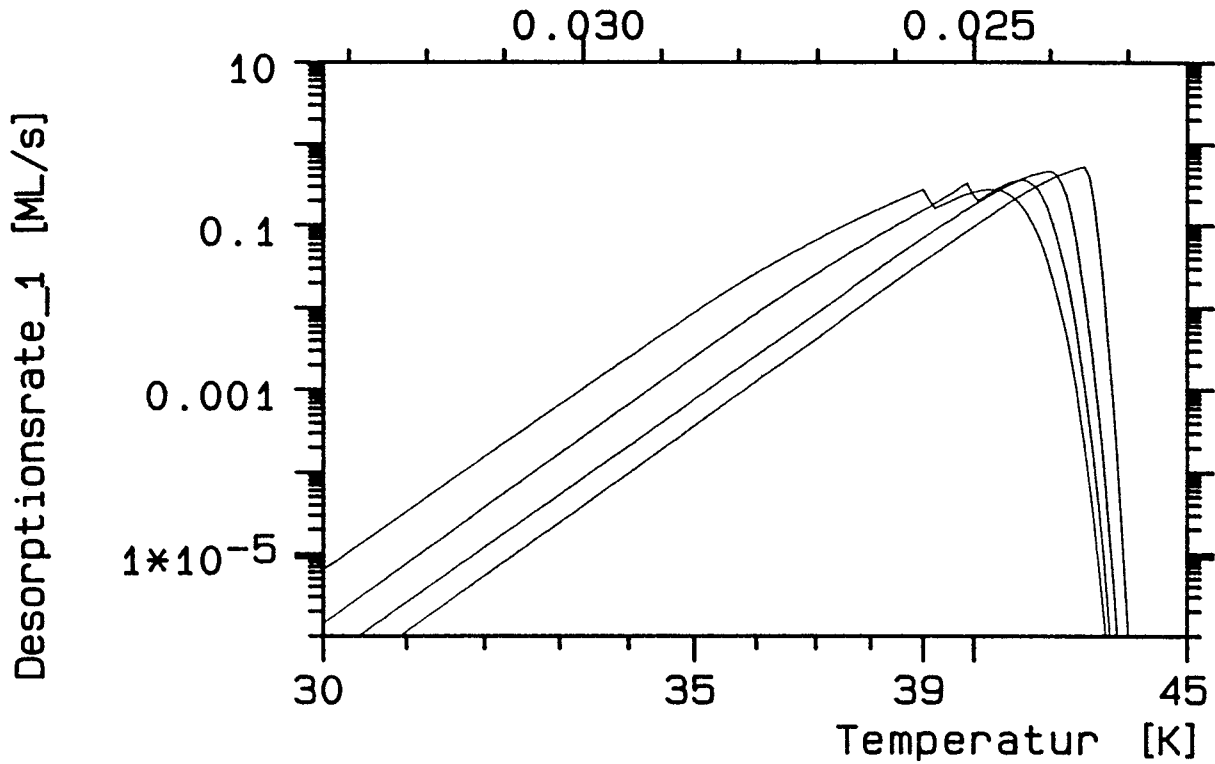


Abbildung V.D.44: TPD- Spektren des Modells 4 (Kreuzer und Payne) für  $\Theta_S = 0.9$  und variierte Wechselwirkungsenergie  $E_w = 100, 150, 200$  und  $250$  K (von links). Weitere Parameter:  $E = 1400$  K,  $k_0 = 10^{14}$ ,  $s_1 = 1$  und  $s_2 = 0.5$ .

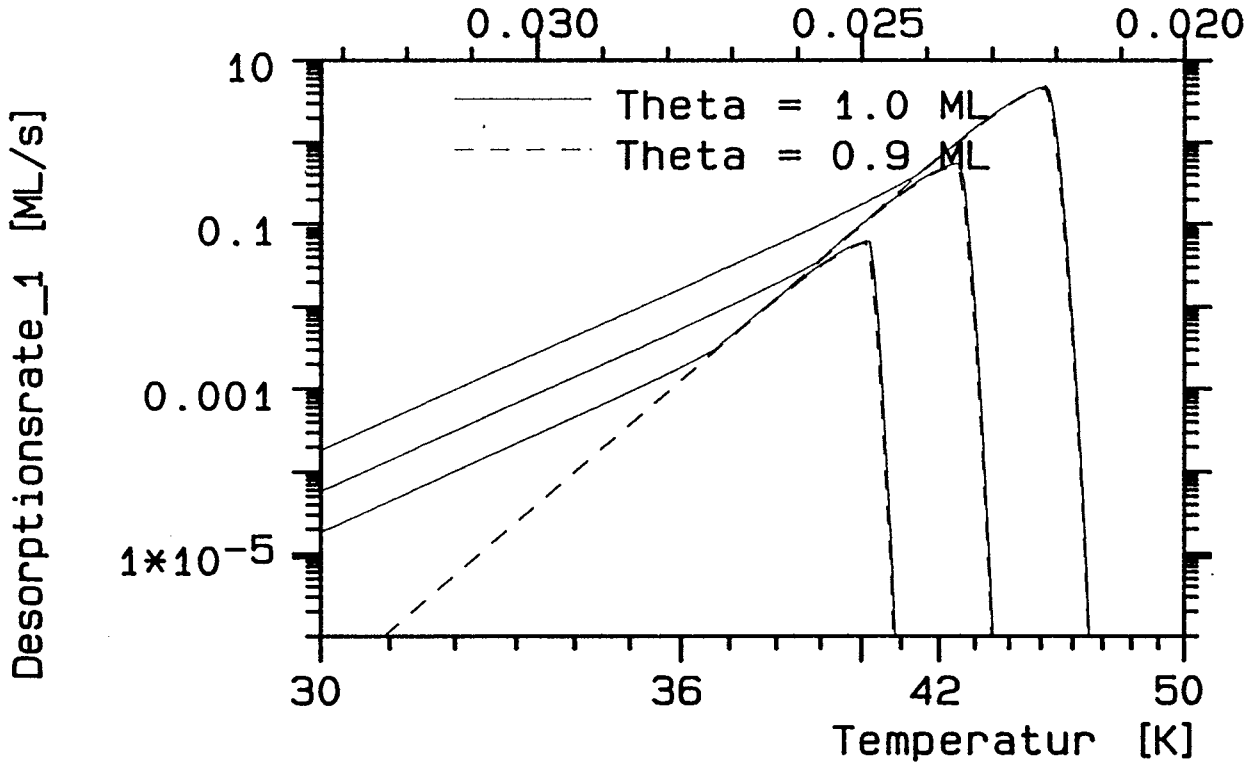


Abbildung V.D.45: Heizratenvariation des Modell 4 ( $\beta = 0.1$  K/s,  $1$  K/s,  $10$  K/s). Es sind die Spektren für  $E_w = 250$  K ( $T_C = 62.5$  K) gezeigt. Bei der  $\Theta_S = 1.0$  ist aus der Anstiegsflanke keine Bindungsenergie mehr zu gewinnen.



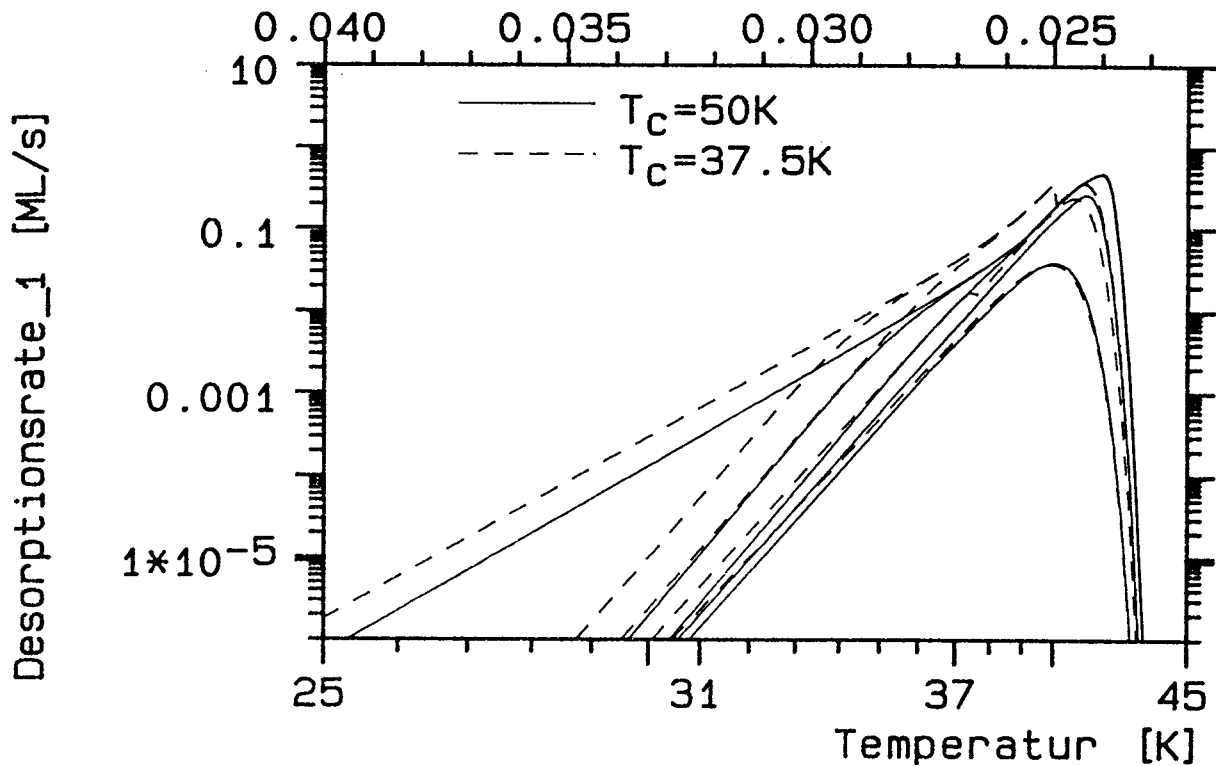


Abbildung V.D.46: Startbedeckungsabhängigkeit der Spektren des Modells 4 für zwei verschiedene Wechselwirkungsenergien  $E_W = 200$  und  $150\text{ K}$  ( $T_C = 50$  bzw.  $37.5\text{ K}$ ). Es ist  $\Theta_s = 0.1, 0.5, 0.9, 0.99$  und  $1$  dargestellt.

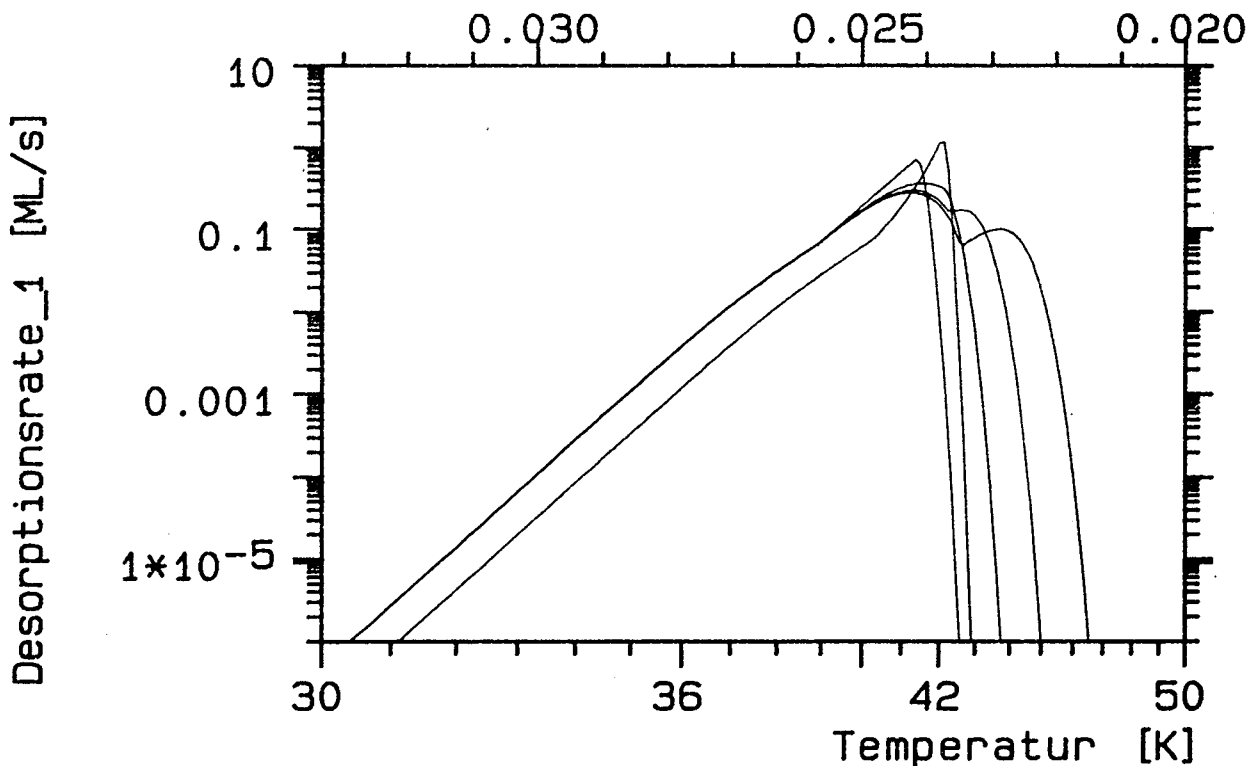


Abbildung V.D.47: Einfluß der Haftfaktoren im Modell 4 ( $T_C = 50\text{ K}$ ): Für das Spektrum mit abweichender Anstiegsflanke ist  $s_1 = 0.3, s_2 = 1$ , für die anderen  $s_1 = 1$  und  $s_2 = 1, 0.3, 0.1, 0.03$  (mit abnehmendem Peakmaximum).

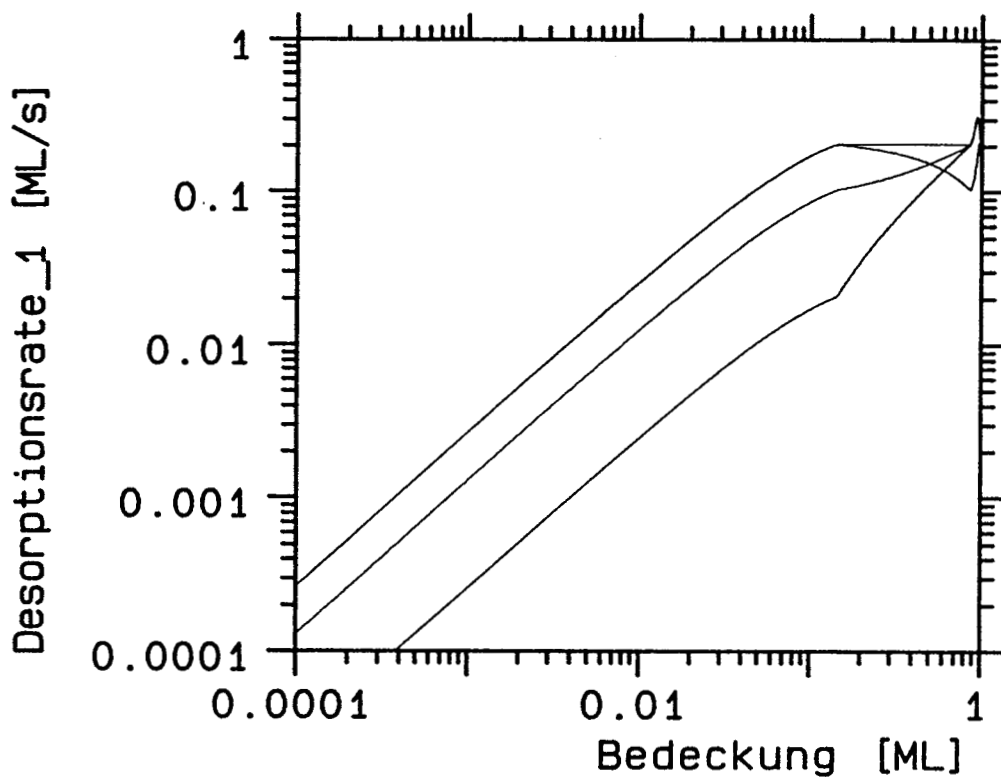


Abbildung V.D.48: Isotherme Desorption im Modell 4 für  $T_C = 50\text{ K}$ ,  $E = 1400\text{ K}$  und  $k_0 = 10^{14}$ . Das nicht monotone Spektrum gehört zu  $s_1 = 0.5$  und  $s_2 = 1$ , die restlichen zu  $s_1 = 1$  und (von oben)  $s_2 = 1, 0.5$  und  $0.1$ .

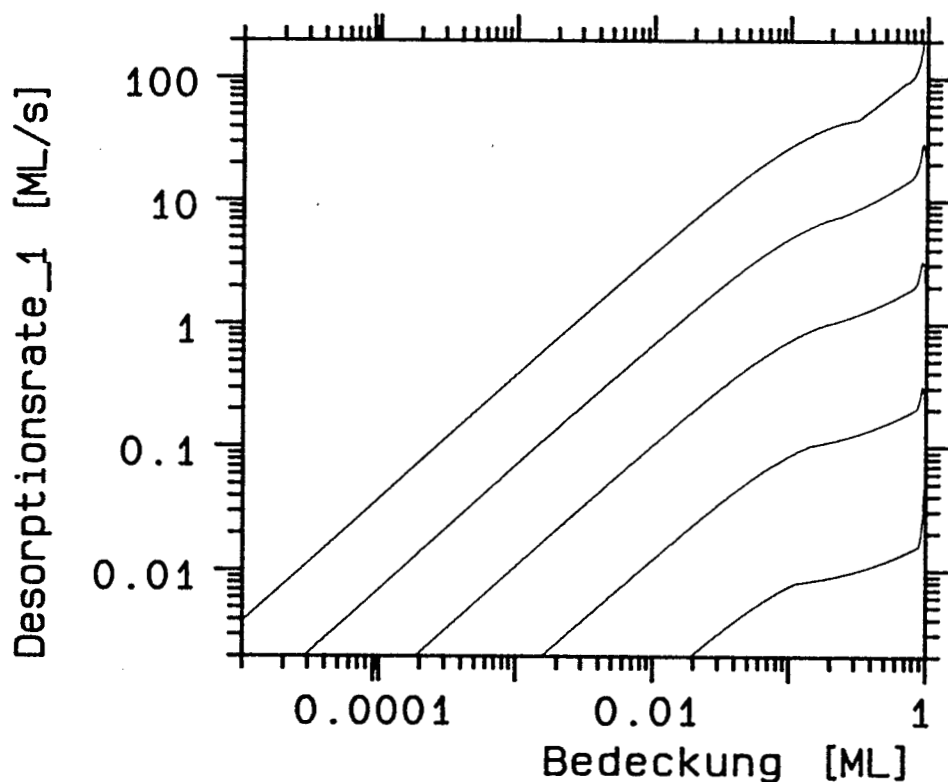


Abbildung V.D.49: Isotherme Desorption im Modell 4 ( $T_C = 50\text{ K}$ ) bei Variation der Desorptionstemperatur: Die Haftfaktoren wurden zu  $s_1 = 1$  und  $s_2 = 0.5$  gewählt,  $T_{des}$  beträgt  $37.5\text{ K}$  bis  $47.5\text{ K}$  in Schritten von  $2.5\text{ K}$ .

Änderungen der Startbedeckung (Abb.46) zeigen die erwarteten Ergebnisse. Bei  $T_C = 37.5$  K, den gestrichelten Linien, ist wieder der Haftfaktorsprung zu sehen. Die Kurven mit  $T_C = 50$  K ähneln, wie nicht anders zu erwarten, der Abb.24 mit dem Modell 2, lediglich die Unstetigkeit nahe 1 ML fehlt. Die Bestimmung der zur jeweiligen Startbedeckung gehörigen Desorptionsenergie aus der Anstiegsflanke ist auch bei diesem Modell problemlos möglich.

Der Einfluß der Haftfaktoren auf die Desorption wird in Abb.47 untersucht. Sie enthalten in der Parameterisierung dieses Modells, neben der Wechselwirkungsenergie, den wesentlichen Teil der physikalischen Information. Im Prinzip sind sie bedeckungs- und temperaturabhängig, worin sich systemspezifische Eigenarten äußern können. In den von Kreuzer und Payne durchgeführten Rechnungen und auch hier werden  $s_1$  und  $s_2$  jedoch als fest angenommen. Bei  $s_1 = 1$  hat  $s_2$  folgende Werte: 1, 0.3, 0.1, 0.03, 0.01. Die Hochtemperaturflanke des Desorptionspeaks verschiebt sich dabei wegen der geringen resultierenden Rate der Phase 2 zu höheren Temperaturen, die Anstiegsflanke bleibt gleich. Der Vollständigkeit halber ist auch noch der Fall  $s_1 = 0.3$ ,  $s_2 = 1.0$  eingezeichnet, dessen Anstiegsflanke sich natürlich von den übrigen Spektren unterscheidet.

Betrachten wir jetzt das Verhalten bei isothermer Desorption (Abb.48). Auch hier wurden die Haftfaktoren variiert:  $s_1 = 1$  mit  $s_2 = 1, 0.5, 0.1$  und  $s_1 = 0.5$  mit  $s_2 = 1$ . Deutlich ist zu sehen, daß die Raten an den Koexistenzgrenzen im Verhältnis der Haftfaktoren stehen. Die Grenzen liegen bei ca. 0.9 ML und 0.1 ML. Zwischen den Koexistenzgrenzen steigt oder sinkt die Rate bedeckungslinear, was in der doppelt-logarithmischen Auftragung zu einer gekrümmten Kurve führt. Eine Ordnung ist daher nicht ablesbar.

Der Einfluß der Phasengrenzen auf das Desorptionsverhalten wird in Abb.49 gut sichtbar. Mit den Haftfaktoren  $s_1 = 1$  und  $s_2 = 0.5$  wird die Desorptionstemperatur von 37.5 K bis 47.5 K variiert. Der kritische Punkt liegt bei 50 K. Je weiter die Temperatur sich ihm nähert, desto schmaler wird der Koexistenzbereich. Außerdem wird sichtbar, daß der Unterschied der Haftfaktoren zu einer wachsenden Steigung in diesem Bereich führt. Ab  $T = T_C$  würde sie theoretisch unendlich. Bei kleinen Bedeckungen geht der Verlauf in ein 1. Ordnung-Verhalten über.

Auf eine Kombination von Modell 3 und 4, wie von Payne und Kreuzer angewandt, wird hier verzichtet, da dies keine neuen Effekte liefert.

Abschließend sollen noch einmal die wesentlichen Eigenschaften der betrachteten Modelle zusammengefaßt werden.

## V.D.5 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen der Auswertemethoden wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, die Desorptionsparameter aus der Flanke der HRTPD-Spektren zu gewinnen. Es ist daher von großer Wichtigkeit, inwieweit deren Steigung die Bindungsenergie und deren Achsenabschnitt den Vorfaktor wiedergibt. Außerdem hat der Vergleich mit anderen Auswertemethoden

große Bedeutung. Anhand von 9 Modellen unterschiedlicher Komplexität wurden diese Eigenschaften numerisch überprüft.

Bei allen Modellen lassen sich die korrekten Desorptionsparameter aus dem linearen Teil der Flanke ermitteln, mit einer Ausnahme: der Faktor  $1/(1 - \Theta)$  bewirkt bei  $\Theta_S > 0.95$  eine in Modell 1b, 1c und 4 zu beobachtende Verfälschung der Steigung. Bei der Heizratenvariation des Modells 1b ist das am deutlichsten sichtbar. Eine isostere Auswertung der Spektren der Abb.8 – das Auftragen der Rate bei konstanter Bedeckung als Funktion der Temperatur und die Bestimmung der Steigung der sich ergebenden Geraden – liefert eine Energie, die sich auch direkt aus dem Bild ablesen läßt: Da die Peakform konstant bleibt, ist u.a. auch das Maximum immer bei der gleichen Bedeckung. Legt man durch dieses eine Gerade, was direkt in der Abbildung möglich ist, so erkennt man leicht, daß die Steigung der Geraden – sie entspricht der Desorptionsenergie – mit der Steigung der Flanke bei  $\Theta_S = 0.5$  ML übereinstimmt, nicht jedoch mit der bei  $\Theta_S = 1.0$  ML. Daraus ergibt sich, daß bei Startbedeckungen  $> 0.99$  ML die Bestimmung der Desorptionsparameter aus der Flanke nicht möglich ist. Da jedoch der gleiche Faktor  $1/(1 - \Theta)$  zu einem sehr markanten Verhalten in der Bedeckungsabhängigkeit führt, stellt er kein Problem dar, er ist leicht zu detektieren.

Bei den Messungen wird noch gezeigt, daß es bei allen Bedeckungen Unterschiede zwischen den aus der Flanke und den aus Heizratenisosteren gewonnenen Werten gibt. Je nach Gas liegen sie zwischen 5 % und 20 %, und zwar ist die Steigung der Flanke um diesen Prozentsatz **kleiner** als der Isosterenwert. Mit den hier behandelten Modellen läßt sich dies nicht erklären, da ein entsprechendes Abknicken bei Startbedeckungen nahe 1 ML in den Messungen nicht beobachtet wird. Außerdem führt Modell 1b zu einer 'Steigungsverfälschung' um den Faktor 2 und nicht im 10 % Bereich. Zu **große** Steigungen der Flanke, die über einen größeren Bedeckungsbereich konstant sind, treten in keinem der Modelle auf.

Das Modell 3 beschäftigt sich als einziges mit Nichtgleichgewichtseffekten. Man sieht, daß auch dadurch nicht die Möglichkeit beeinträchtigt wird, aus der Flanke auf die Desorptionsparameter zu schließen, zumindest nicht im Rahmen dieses Modells. Auch das zweite im Kapitel Grundlagen beschriebene, hier nicht gerechnete, Modell von Payne und Kreuzer, das sich mit Nichtgleichgewichtseffekten befaßt, wird die Auswertung aus der Flanke zulassen, da nicht zu erwarten ist, daß die Kombination der Eigenschaften von Modell 2 und 3 grundsätzliche Neuerungen ergibt.

Jetzt sollen die Auswirkungen des Nichtgleichgewichts diskutiert werden. Wie kann man am eindeutigsten den Spektren einen solchen Einfluß ansehen? Die wichtigste Folge von Nichtgleichgewicht ist, daß es zu einer Bedeckung  $\Theta$  und einer Temperatur  $T$  mehrere Raten  $r$  geben kann. Es wird dann notwendig den Temperaturpfad  $T(t)$  und den Ausgangszustand der Schicht  $\zeta$  als weitere Parameter einzuführen, also  $r(\Theta, T) \rightarrow r(\Theta, T, T(t), \zeta)$ .

Bei TPD-Spektren muß man zum Test auf Nichtgleichgewicht die Raten nach kon-

stantem  $\Theta$  und  $T$  'sortieren'. Man kann das durch die Bildung von Isothermen erreichen, indem man bei gleicher Temperatur der Isothermen auf das Auftauchen von unterschiedlichen Raten bei sonst gleichen Parametern achtet. Bei Heizratenvariation ist dieses Verfahren auf Einflüsse des Temperaturpfades sensitiv, bei Bedeckungsvariation auf Einflüsse des Ausgangszustandes. Auch die Bildung von Isothermen ist möglich, man muß dann entsprechend bei konstanter Bedeckung nach Mehrdeutigkeiten der Rate suchen. Wesentlich einfacher und eindeutiger ist es jedoch direkt ITPD anzuwenden. Wird die Rate gegen die Bedeckung aufgetragen und die Anfangsbedeckung variiert, so sind Einflüsse von  $\zeta$  in Form von  $\zeta(\Theta_S)$  durch Mehrdeutigkeiten der Rate sofort zu erkennen. In Abb.34, 35, 37 und 40 wird man fündig: durch Variation von  $\Theta_S$  werden Ratenverhältnisse bis zu 4.5 erzielt, obwohl vom Gleichgewichtszustand beim Start ausgegangen wird. Im vorangehenden Satz muß es eigentlich 'weil' heißen, da der Gleichgewichtsausgangszustand diesen Effekt mitverursacht. Die Rate wäre nur dann unabhängig von der Vorgeschichte, wenn zum Startzeitpunkt die gleiche Dichte in der Gasphase herrschte wie in dem stationären Zustand während des linearen Aufheizprozesses.

Welche Eigenschaften des Modells 3 sind für diesen Effekt von Bedeutung? Desorption erfolgt bei kleineren Bedeckungen zunächst aus der Gasphase. Ihr Startzustand wird in allen Simulationen als mit der kondensierten Phase identischer Gleichgewichtszustand angenommen. Ist deren Dichte klein, sind keine Nichtgleichgewichtseffekte zu beobachten, da die geringe Teilchenzahl bereits in der Temperaturanstiegsflanke untergeht. Bei einer mittleren Dichte sinkt diese nach Desorptionsbeginn zunächst deutlich unter den Gleichgewichtswert, bis  $r_{12}$  und  $r_{23}$  im Gleichgewicht miteinander sind. Der Kurvenverlauf bei Vollbedeckung hängt daher von dem stationären Zustand ab, der sich zwischen 2D-Verdampfung und 3D-Desorption einstellt; der Kurvenverlauf bei kleinen Bedeckungen wird zunächst von der bei  $t = 0$  in den beiden Phasen vorhandenen Teilchenzahl bestimmt und kann sich von dem Vollbedeckungswert stark unterscheiden.

Das Ausmaß des Nichtgleichgewichtseffekts wird also von den Details der 2D-Verdampfung bestimmt, von der Größe und Bedeckungsabhängigkeit der Randlinie, sowie von der vermutlich nicht unwichtigen Diffusion innerhalb der 2D-Gasphase. Letztere wurde bisher als beliebig schnell angenommen, was zu einer homogenen Dichte führt. Die vermutlich wichtigste Einschränkung der Allgemeinheit stellt jedoch die Annahme von Gleichgewicht bei Desorptionsbeginn dar. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß damit der Zustand bei Adsorptionstemperatur für  $t \rightarrow \infty$  gemeint ist, zur Abgrenzung von dem Nichtgleichgewicht, das sich während des Aufheizens der Schicht einstellt. A priori muß zu Desorptionsbeginn weder die Gleichgewichtsdichte der beiden Phasen vorliegen, noch eine homogene Verteilung der Atome in der Phase 2, noch überhaupt eine Aufspaltung in zwei Phasen. Die Verteilung der Atome auf der Oberfläche, die in den hier behandelten Modellen eher als Randerscheinung, lediglich während der Diffusion, berücksichtigt wird, kann durch wesentlich extremere Verteilungen, als es dem Insel- und dem Löchermodell entspricht, auf die Desorption Einfluß haben.

Die Bedeutung der Annahme, daß beim Start Gleichgewicht herrscht, sei anhand von Abb.32 und 43 erläutert: Bei beiden Parametersätzen sinkt die Peakfläche des Niedertemperaturpeaks mit steigender Gesamtbedeckung, da aufgrund der geringeren zur Verfügung stehenden Fläche auch die Zahl der im Gleichgewicht ursprünglich vorhandenen Gasphasenatome sinkt. Eine Bedeckungsabhängigkeit, bei der ein Peak bei steigender Dosis kleiner wird, ist sehr ungewöhnlich. Im Experiment konnte er bei den Edelgasen nicht beobachtet werden.

Als Alternative soll ein Szenario vorgeschlagen werden, das sich im Aussehen der Kurven nicht von den beiden Abbildungen unterscheidet, es wurde daher nicht gerechnet. Der Unterschied liegt in der Ausgangssituation auf der Probe und der Bedeckungsabhängigkeit der beiden Peaks. Bei stark gehemmter 2D-Verdampfung oder Diffusion während der Adsorption ist zunächst nicht einzusehen, warum sich nicht eine Besetzung der 2D-Gasphase ausbilden soll, die erheblich über dem Gleichgewichtswert liegt. Nimmt man an, daß die Zahl der Atome in der 2D-Gasphase eher proportional zur Gesamtdosis ist und weiter, daß die Gleichgewichtsdichte deutlich unter 0.1 liegt, wie dies in Abb.38 mit  $n_2 = 0.001$  diskutiert wird, so kehrt sich das ungewöhnliche Bedeckungsverhalten des Niedertemperaturpeaks um! Der Gleichgewichtswert kann sich zunächst nicht einstellen, da der Austausch in beiden Richtungen bei niedrigen Temperaturen nicht stattfindet. Die Desorption aus der Phase 2 ist jedoch nicht behindert, d.h. der Peak bei 25 K wäre genauso zu beobachten wie in Abb.32 und 43. Auf den Desorptionspeak bei ca. 40 K hätte der veränderte Ausgangszustand ebenfalls keine Auswirkungen, da  $r_{12}$  zumindest in Abb.43 selbst bei dieser Temperatur noch klein im Verhältnis zu  $r_{13}$  ist.

Um diese Abweichung vom Gleichgewichtsverhalten bei der Adsorption noch einmal zu verdeutlichen, soll auf die Annahmen der komplexeren Modelle wie das von Payne und Kreuzer eingegangen werden. Sie gehen bei der Ableitung der Gleichungen vom Teilchenaustausch zwischen dem Substrat und der 3D-Gasphase in beiden Richtungen aus. Dieser Austausch übernimmt mit die Funktion, das Gleichgewicht auf der Probe einzustellen. Sie gehen davon aus, daß nach dem abrupten 'Entfernen' der 3D-Gasphase bzw. des aus dieser Phase die Probe treffenden Gasstroms, keine Veränderung des Desorptionsstroms verursacht wird. Weiter nehmen sie auch an, daß die Entwicklung der Adsorbatverteilung auf dem Substrat und damit der Desorption mit und ohne den Teilchenstrom, der aus der 3D-Phase auf die Probe trifft, gleich abläuft, im Fall von zeitlinearer Heizrate sogar trotz massiver Temperaturänderung. Austauschprozesse, die eventuell über die 3D-Gasphase ablaufen und für die Adsorbatverteilung wichtig sind, werden implizit auch ohne den 3D-Rückstrom auf die Probe vorausgesetzt.

Ein Experiment, das damit in Einklang stehen würde, müßte deutlich anders ablaufen als es den typischen Bedingungen entspricht. Die Probe müßte durch Einstellen passender Temperatur - Druck - Parameter mit einer bestimmten Bedeckung belegt werden. Bei konstanter Temperatur müßte dann der Druck abrupt auf 0 gesenkt und sofort die Rate gemessen werden. Damit stände ein Punkt bei der Startbedeckung zur Verfügung,

der in völliger Übereinstimmung mit den Annahmen der Theorie ist. Um ein komplettes 'Desorptionsspektrum' zu erhalten, ist es notwendig, diesen Vorgang mit leicht reduziertem Druck bei gleicher Temperatur solange zu wiederholen, bis die Bedeckung zu Desorptionsbeginn  $\Theta_S = 0$  ist. Bereits die Bestimmung der Rate aus dem Zeitverlauf des Desorptionssignals, bei konstanter Temperatur, muß nicht zu dem gleichen Ergebnis führen, das ein punktweises Abtasten des Verlaufs ergibt.

Die typischen TPD-Bedingungen weichen hingegen noch erheblich weiter von den Modellvoraussetzungen ab. Dosiert wird, indem die Probe nur der Adsorbatmenge ausgesetzt wird, die unter Berücksichtigung des Haftfaktors notwendig ist, um die gewünschte Bedeckung zu erzielen. Ein Austausch mit der 3D-Gasphase in Form von Desorption findet dabei nicht statt! Weiter findet aus verständlichen experimentellen Gründen die Adsorption bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur statt als die Desorption. Eine gewisse Annäherung des Experiments an die Bedingungen der Theorie läßt sich durch Tempern der Schicht erzielen. Von einem Gleichgewicht kann man aber auch hier in keiner Weise sprechen. Damit ist klar, daß zwischen TPD-Experiment und allen Modellen, die als Ausgangspunkt ihrer Überlegungen das Gleichgewicht mit der 3D-Gasphase haben, keine Übereinstimmung bestehen muß. Diese Modelle beschreiben eher die Bedingungen, die beim Aufnehmen von Adsorptionsisothermen im Gleichgewicht herrschen.

Falls der Ausgangszustand, die Interschichtdiffusion sowie die Intraschichtdiffusion eine so wesentliche Rolle spielen, ist es wahrscheinlich, daß auch andere Diffusionssperren als die Phasengrenzen eine große Bedeutung haben. Als solche muß man die auf einem realen Kristall vorhandenen Terrassen betrachten. Durch sie wird es praktisch unmöglich, ein korrektes Bild der Vorgänge durch ein 2- oder 3-Phasenmodell zu beschreiben, auch nicht mit Zusatzannahmen.

Als Ausweg bietet sich eine mikroskopische Simulation an, wie sie z.B. von Evans und Pak vorgeschlagen wird [2]. Terrassen ergeben sich dort zwanglos als Größe des simulierten Feldes, die Gesamtrate erhält man durch Aufsummieren über viele Terrassen. Die Zahl der Parameter, die bei Mehrphasenmodellen, die solche Effekte berücksichtigen, bereits unbeherrschbare Ausmaße annehmen würden, reduziert sich wieder auf wenige. Dies ist ein wesentliches Resümee dieses Abschnitts.

## V.E Desorption aus der Monolage

### V.E.1 Neon

In den vorangehenden Kapiteln wurden die wesentlichen TPD-Meßreihen der verschiedenen Edelgase bereits vorgestellt. Das Adsorptions- und Wachstumsverhalten wurde untersucht, soweit aus der Desorption Rückschlüsse auf den Adsorptionszustand möglich sind. Die Energieakkommodation der Gasatome und deren Anordnung auf der Oberfläche konnten weitgehend geklärt werden, sowohl was die 3D-Anordnung angeht, als auch soweit die zweidimensionale Anordnung innerhalb der Inseln interessant ist. Nicht geklärt werden konnten Anordnung und Abmessungen der Inseln.

Natürlich ist der Desorptionsvorgang selbst, der bisher nur als Instrument Bedeutung hatte, von großem Interesse. Im Kapitel über Simulation wurden bereits eine Reihe gängiger Modelle vorgestellt, mit denen die beschriebenen TPD-Daten sowie die ITPD-Daten verglichen werden sollen.

Bei der Betrachtung der Details der Desorption wird auch noch ein genaueres Bild der Inselverteilung auf dem Substrat entstehen. Es soll gezeigt werden, daß die Anordnung der Atome auf der Substratoberfläche so individuell und so weit vom Gleichgewicht entfernt ist, daß weder die sehr groben einphasigen Modelle noch die ausgefeilten 2-Phasenmodelle, selbst unter Berücksichtigung der Kondensationsvorgänge an der Phasengrenze, in der Lage sind, die Daten konsistent zu erklären. Simulationen des Typs wie sie Evans und Pak [1] durchführen, weisen hingegen vermutlich ausreichende mikroskopische Allgemeinheit auf.

Für die weitere Betrachtung ist ein Ergebnis des Kapitels B von Bedeutung, das das Lagenwachstum betrifft: Es ist möglich, die verschiedenen Lagen im wesentlichen getrennt zu betrachten. Davon soll Gebrauch gemacht werden; insbesondere wird zwischen der 1. Lage und den höheren unterschieden. Ein 'allumfassendes' Modell scheint nicht erforderlich zu sein.

Neben dem Vergleich mit den im Kapitel D vorgestellten Modellen werden die modellunabhängigen Auswerteverfahren angewandt, wie sie im Kapitel Grundlagen beschrieben wurden. Mit ihrer Hilfe wird die Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergie und des Vorfaktors ermittelt. Widersprüche, die sich dabei zwischen den etablierten und den Anfangszustands-sensitiven Auswerteverfahren ergeben, werden aufgezeigt.

#### V.E.1.a Vergleich der TPD-Spektren mit der Simulation

Im Kapitel IV.B.1 sind Desorptionsspektren von Neon auf unterschiedlichen Proben und bei unterschiedlichen Präparationen abgebildet. Vergleichen wir sie zunächst mit den einfachsten Modellen.

In Abb.B.18 ist auf der sauberen Probe C1 Neon im Submonolagenbereich adsorbiert. Versuchen wir aus den Regeln von Redhead auf die Ordnung zu schließen: Mit



steigender Startbedeckung verschiebt sich die Anstiegsflanke zu tieferen Temperaturen; Nullte Ordnung ist damit ausgeschlossen. Die Peaktemperatur wandert mit steigender Startbedeckung zunächst ebenfalls zu tieferen Temperaturen, bis zu etwa 0.03 ML, um anschließend wieder zu höheren Temperaturen umzukehren. Die beiden Regime entsprechen einer Ordnung von  $m = 2$  im Niederbedeckungsbereich, im folgenden **NB**-Bereich genannt, und von  $m = 0$  im Hochbedeckungsbereich, im folgenden **HB**-Bereich. Damit ist bereits klar, daß die einfache Einteilung in ganzzahlige Ordnungen nicht zutreffen kann, die Regeln widersprechen sich. Da im höheren Bedeckungsbereich Elemente der 0. und 1. Ordnung vertreten sind, liegt es nahe, auf eine gebrochene Ordnung zwischen 0 und 1 zu schließen. Im NB-Bereich ist eine 2. Ordnung, wie sie sich aus den Regeln ergeben würde, wohl kaum richtig. In dem einfachen Bild von Redhead wäre die Ursache für 2. Ordnung in der notwendigen Rekombination von zwei Adsorbatbruchstücken während der Desorption zu suchen, bei Edelgasen eine sicher falsche Annahme.

Die Redhead'schen Regeln stehen in Einklang mit den Simulationen. In Abb.D.3 ist das Bedeckungsverhalten unterschiedlicher Ordnungen dargestellt. Erwartungsgemäß stimmen weder  $m = 0$  noch  $m = 1$  mit den Messungen überein, wohingegen mit der Ordnung  $m = 0.25$  gute Übereinstimmung zu erkennen ist.

Wenden wir uns den detaillierteren Eigenschaften des Ordnungsplots zu. Inwieweit ist ein Faktor  $1/(1 - \Theta)$  gemäß dem Modell 1b im Preexponential enthalten? In Abb.D.7 kann man sehen, daß, verursacht durch einen solchen Faktor, sich die Steigung der Flanke bei Annäherung an die Vollbedeckung nahe dem Peakmaximum charakteristisch ändert. Dies ist in Abb.B.18 nicht der Fall. Der Faktor spielt also in dieser einfachen Form sicher keine Rolle im Vorfaktor. Auch mit seiner 'gemäßigten' Form im Modell 1c (Abb.D.11) kann man keine Übereinstimmung erkennen.

Betrachten wir gemäß dem Modell 1d einen Faktor  $kT/h$  im Preexponential. Bereits bei der Beschreibung der Simulationsergebnisse wurde gesagt, daß ein solcher Faktor weder beobachtbar ist, noch Einfluß auf das Desorptionsverhalten hat. Der Vergleich mit Abb.D.14 ist damit in Übereinstimmung.

Schließlich soll der Einfluß einer bedeckungslinearen Änderung der Bindungsenergie diskutiert werden (Modell 1e). In Abb.D.18 ist der Bedeckungsverlauf für eine 5-prozentige Desorptionsenergieänderung zu sehen. Das Wechselspiel zwischen Desorptionsenergie - und Ordnungs-Einfluß, das in der Simulation in einer Umkehrung der Verschiebungsrichtung der Flanke zum Ausdruck kommt, läßt vermuten, daß bereits mit einer linearen Änderung der Desorptionsenergie, bei gleichzeitiger Variation der Ordnung, gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt werden könnte, soweit es die Lage der Flanken und des Maximums betrifft. Eine andere Eigenschaft der mit 5 % attraktiver Wechselwirkung simulierten Kurven steht jedoch im Gegensatz zu den Messungen. In Abb.D.17 kann man sehen, daß für alle attraktiven Potentiale zwischen den Atomen eine sehr deutliche Spitze im Maximum entsteht. Dies ist in Abb.B.18 nicht der Fall, es ist eher eine Verrundung zu beobachten. Damit ist eine starke bedeckungs-

abhängige Änderung der Desorptionsenergie eher unwahrscheinlich, solange man nicht die Einflüsse der Ordnung vom Vorfaktor in die Desorptionsenergie 'umdefiniert'. In diesem Fall muß man jedoch aus der Verrundung auf eine abstoßende Wechselwirkung schließen, ein sehr verwunderliches Ergebnis für die Van der Waals - Wechselwirkung zwischen den Edelgasatomen.

Damit ist der Fundus an einphasigen Modellen erschöpft und wir können uns den komplexeren Modellen widmen. Das Modell 2 simuliert die Desorption aus einer kondensierten und einer 2D-Gasphase, die miteinander im Austausch stehen. In Abb.D.24 kann man Ähnlichkeiten mit dem Experiment erkennen. 2 Regime sind unterscheidbar, das Koexistenzgebiet ab 0.1 ML aufwärts und das Einphasengebiet unter 0.1 ML. Wie auch im Experiment driften im NB-Regime Flanke und Maximum mit steigender Bedeckung zu tieferen Temperaturen. Im HB-Regime wird das Maximum wesentlich schärfer, in Übereinstimmung mit dem Experiment; die Anstiegsflanke weist jedoch eine größere Steigung auf, gemäß der in der Simulation um ca. 8 % höheren Bindungsenergie der kondensierten Phase. Dieser Effekt fehlt bei den Messungen. Die Steigerung der Desorptionsenergie nahe Vollbedeckung setzt, gemäß den Flächenanteilen der Phasen, bereits bei Bedeckungen von 0.5 ML ein und sollte daher auch im Experiment gut sichtbar sein. Damit bietet auch dieses Modell, gerade im Bereich hoher Bedeckungen, keine befriedigende Übereinstimmung mit den Messungen.

Falls man das Modell 2 durch thermodynamisch korrekte Phasengrenzen und den Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$  im Preexponential verfeinert, gelangt man zum Modell 4. In Abb.D.46 sind die entsprechenden Spektren dargestellt. Der in der Simulation gewählte Haftfaktor der unbedeckten Oberfläche von 0.5 ist zwar deutlich verschieden von  $s_0 = 0.004$  für Neon auf Ru(001) bei 300 K Gastemperatur, während der Desorption ist jedoch der Haftfaktor bei einer Gastemperatur einzusetzen, die mit der Proben temperatur übereinstimmt. Dieser Wert ist naturgemäß nicht bekannt, liegt jedoch sicher über dem Wert von 0.1 bei  $T_g = 30$  K. Die Modellannahme ist daher doch im realistischen Bereich. Da ein haftfaktorbedingter Sprung in der Rate nicht zu beobachten ist, kann man eher von einer kritischen Temperatur oberhalb der Desorptionstemperatur ausgehen (durchgezogene Linie). Das Verhalten nahe Vollbedeckung unterscheidet sich vom Modell 2. Durch den Faktor  $1/1 - \Theta$  und die Übereinstimmung der Bindungsenergien im Koexistenzbereich und oberhalb – der bedeckungslineare Term im Exponenten wirkt sich in Anbetracht der geringen Bedeckungsänderung nicht aus – ergibt sich ein vom Modell 2 abweichender Verlauf der Rate, der eher mit dem Experiment übereinstimmt. Flanke und Maximum weisen die 'richtigen' Bedeckungsabhängigkeiten auf. Durch obigen Faktor wird allerdings bei Bedeckungen nahe 1 ML ein Knick in der Anstiegsflanke hervorgerufen, der im Experiment fehlt. Es wäre jedoch möglich, den in Kapitel B als Zwischenzustand bezeichneten Bereich zwischen der 1. und 2. Lage so zu interpretieren, daß er durch diesen Faktor verursacht wird. Da seine Ursache letztlich auch in der Entropie der Schicht zu suchen ist, wäre damit Übereinstimmung mit Kapitel B erzielt. Der

NB-Bereich verhält sich wie beim Modell 2.

Als letztes soll das Modell 3 diskutiert werden. Im Fall eines deutlichen Unterschieds in der Bindungsenergie der beiden Phasen (Abb.D.32) ergeben sich zwei Maxima, die den beiden Bindungsenergien entsprechen. Es wäre möglich, den 1. Peak mit dem in Kapitel B bei den anderen Edelgasen als Diffusionspeak bezeichneten Maximum gleichzusetzen. Unterschiede in der Bedeckung ließen sich durch Anpassung der Dichte im Modell justieren. Bei Neon wäre ein solcher Peak aufgrund der zu hohen Temperatur zu Beginn des linearen Heizvorgangs nicht beobachtbar. Nimmt man ähnliche Bindungsenergien für die beiden Phasen an, so ergibt sich Abb.D.33. Hier kreuzen sich die Anstiegsflanken, ein Effekt der im Experiment nicht beobachtet wird. Betrachten wir schließlich das 'Löchermodell' (Abb.D.43). Abgesehen von dem schärferen Maximum zeigt es gleiches Verhalten wie das 'Inselmodell' der Abb.D.32. Auch durch das Modell 3 würde also der Verlauf bedeckungsvariiertes Spektren korrekt wiedergegeben, wenn man die Parameter geeignet wählt. Einzelheiten im Bedeckungsverhalten des hier nicht beobachtbaren Niedertemperaturpeaks werden bei Argon diskutiert.

Damit erfüllen also die Modelle 3 und 4 alle Anforderungen, die an Kurvenform und Bedeckungsverhalten zu stellen sind. Bevor wir uns anderen Meßmethoden zuwenden, mit deren Hilfe es möglich sein wird, die in Frage kommenden Modelle weiter einzuschränken, soll der Einfluß der Schichtpräparation auf den Kurvenverlauf betrachtet werden.

In Kapitel B.1 wurden Unterschiede in den Neonspektren diskutiert, die durch die Rauigkeit der Oberfläche und den Einfluß von Kohlenstoff hervorgerufen werden. Außerdem spielt auch das Tempern der Schicht eine Rolle.

Der obige Vergleich mit der Simulation bezog sich auf eine ungetemperte Schicht auf der 'glatten', kohlenstofffreien Oberfläche C1. Unter weitgehend gleichen Bedingungen wurde die Serie der Abb.B.12 aufgenommen. Lediglich die Menge an koadsorbiertem Kohlenstoff ist deutlich größer. Der bereits diskutierte Einfluß auf das Lagenwachstum ist sichtbar, die Eigenschaften der Monolage haben sich hingegen nicht so stark verändert. Im Vergleich von B.12 und B.18 wird jedoch deutlich, daß das Maximum durch Kohlenstoff wesentlich schärfer wird. Das Temperaturintervall, über das die Anstiegsflanke im HB-Regime zwischen 0.035 ML und 1 ML verschoben wird, ist durch den koadsorbierten Kohlenstoff von 0.48 K auf 0.40 K gesunken. Schließlich wird durch den Kohlenstoff die Steigung der Flanken ab 1.0 ML Gesamtbedeckung im NB-Bereich reduziert, also die Bindungsenergie verringert. Der Vergleich mit den Modellen führt jedoch zu dem gleichen Ergebnis wie im Fall der sauberen Probe.

Wenden wir uns als nächstes der Substratrauhigkeit zu. Die Spektren der Abb.B.10, B.11 und B.12 wurden auf Proben mit wachsender Oberflächengüte aufgenommen (A, B, C1), die alle leicht mit Kohlenstoff verunreinigt sind (aus dem Lagenwachstum kann man schließen, daß der Einfluß der Stufen dadurch eher reduziert wird). Die Verrundung des Maximums nimmt mit steigender Defektdichte zu. Die Regimegrenze verschiebt sich

durch die wachsende Defektzahl von 0.035 ML über 0.05 ML nach 0.08 ML und der Driftbereich der Anstiegsflanke sinkt von 0.40 K über 0.38 K nach 0.33 K. Die Auswahl der für die Interpretation in Frage kommenden Modelle wird jedoch durch die Proben mit ihren unterschiedlichen Defektdichten nicht beeinflusst.

Da das Lagenwachstum bei Neon nicht perfekt epitaxial ist, liegt es nahe, einen Teil des Desorptionsverhaltens mit 3-dimensionalen Eigenschaften zu erklären. Diesen Einfluß des 3D-Anteils kann man überprüfen, indem man Desorption aus getemperten Schichten betrachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Raten der beiden untersten Lagen (1:1000) kann man durch Heizen Schichten erzeugen, die frei von einer 2. Lage sind. Dabei ist es zunächst nicht klar, ob die auf der Oberfläche verbleibenden Atome auf die gleiche Art angeordnet sind wie in einer Schicht, die durch direkte Adsorption entstanden ist. Neben dem 3D-Wachstum kann sich auch innerhalb der 1. Lage die Form und Größe der Inseln unterscheiden.

In Abb.B.30 sind getemperte Spektren auf der Probe C1 abgebildet, die unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen wurden wie die ungetemperten der Abb.B.18. Im HB-Regime sind keine Unterschiede festzustellen, insbesondere ist die Verrundung des Maximums gleich, ebenso wie die Drift der Anstiegsflanke. Die Regimegrenze kann nicht exakt festgelegt werden, da im relevanten Bereich getemperte Spektren fehlen. Übereinstimmung der beiden Grenzen ist möglich, es hat jedoch eher den Anschein, als läge die Grenze im getemperten Fall nicht bei 0.035 sondern bei 0.050 ML.

Im NB-Regime unter 0.05 ML sind Unterschiede zu beobachten: Die Peaks sind schärfer; man kann 2 Maxima erkennen (bei 0.03 ML), die auch bei anderen Serien zu beobachten sind. Die Anstiegsflanke der Peaks ist schärfer und entspricht in der Steigung den Werten des HB-Regimes. Bis einschließlich der kleinsten Bedeckung von 0.01 ML ist keine Veränderung der Steigung der Anstiegsflanke sichtbar, die Desorptionsenergie ist also bedeckungsunabhängig. Die bei ungetemperten Schichten zu beobachtende Steigungsänderung ist also auf Mittelungen über Bereiche mit ungleichmäßiger Bedeckung zurückzuführen.

Der Vergleich getempert – ungetempert zeigt also, daß die Auswertung der Anstiegsflanke bis herunter zu Bedeckungen von 0.03 ML Ergebnisse liefert, die nicht durch Minoritätsspezies verfälscht werden. Erst unterhalb dieser Grenze sind bei Neon Einflüsse des Temperns zu beobachten, die die Bestimmung der Desorptionsparameter aus der Anstiegsflanke beeinflussen. Eine quantitative Auswertung der Flanke wird in Kapitel E.1.d durchgeführt.

Anhand der bisher ausgewerteten bedeckungsvariieren Daten können zwei Modelle in die engere Wahl gezogen werden, mit denen es möglich ist, die Desorption zu beschreiben: Das 2-Phasenmodell von Kreuzer und Payne (4) und das Nichtgleichgewichtsmodell 3. Das Modell 3 stellt einen Zusammenhang mit den Änderungen des im Wachstumsverhalten zu beobachtenden Hopping-Prozesses her. In Anbetracht des offensichtlichen Nichtgleichgewichts bei geringen Bedeckungen scheint es plausibler.

Das Ausmaß der bedeckungsabhängigen Verschiebung der Anstiegsflanke scheint korreliert zu sein mit der im Wachstumsverhalten zu beobachtenden Einschränkung der lateralen Beweglichkeit der Atome: Je mehr sich das Wachstum idealer Epitaxie nähert, also je beweglicher das Adsorbat wird, desto breiter wird der Driftbereich der Anstiegsflanke und desto schärfer wird das Peakmaximum. Weiter ist die Regimegrenze zwischen HB- und NB-Bereich mit dem Wachstum gekoppelt, sie verschiebt sich zu geringeren Bedeckungen durch Steigerung der Beweglichkeit.

Höhere Beweglichkeit kann in diesem Zusammenhang zweierlei bedeuten, eine Steigerung der Hoppingwahrscheinlichkeit auf den typisch 5–10 Atome langen freien Bereichen des Substrats, oder eine erhöhte Abdampfwahrscheinlichkeit vom Rand der kondensierten Phase. Im Rahmen des Modells 3 ist die Zunahme der Beweglichkeit als Abnahme der 2D-Verdampfungswärme oder Zunahme des Preexponential interpretiert. Dies ist in Abb.D.29 bzw. D.30 in extremem Ausmaß dargestellt. Höhere Beweglichkeit verschiebt die Flanke zu niedrigeren Temperaturen. Da keine zwei Bedeckungsabhängigkeiten simuliert wurden, kann jedoch keine Aussage getroffen werden, inwieweit sich die Breite des Driftbereichs ändert.

Die Verschiebung der Regimegrenze zu niedrigeren Werten durch höhere Beweglichkeit kann man so verstehen, daß das HB-Regime mit dem Austausch von Atomen zwischen verschiedenen Inseln gekoppelt ist, im NB-Regime hingegen der Austausch nicht mehr stattfindet, da die Distanzen zu groß werden, um sie bei der gegebenen Beweglichkeit zu überwinden. Denkbar wäre z.B., daß im NB-Regime nur noch eine geringe Zahl von Terrassen besetzt sind, die einen entsprechend geringen Beitrag zur Rate leisten. Der Preexponential nimmt dann schneller ab als in dem Bereich, in dem die meisten Terrassen besetzt sind und lediglich die Dichte auf den Terrassen zurückgeht.

Bevor obige Spektrenserien weiter analysiert werden, soll im folgenden Kapitel auf die isotherme Desorption eingegangen werden.

### V.E.1.b Vergleich der ITPD-Spektren mit der Simulation

Im Kapitel Grundlagen wurden die Vorteile der isothermen Desorption für die Interpretation bereits diskutiert, ebenso wie die experimentellen Schwierigkeiten dieser Meßmethode. Abb.1 zeigt isotherme Desorption einer Neonmonolage bei ca. 10.6 K mit unterschiedlichen Startbedeckungen. Die Schichten sind ungetempert, sie wurden auf der Probe B aufgenommen. Andere Spektren, auf der Probe C1 aufgenommen, unterscheiden sich nicht von denen der Abb.1.

Bevor mit der Diskussion begonnen wird, soll etwas Prinzipielles zu allen isothermen Desorptionsspektren gesagt werden: Es ist vom experimentellen Gesichtspunkt her nicht vertretbar, die angegebene Desorptionstemperatur zu mehr als einem Anhaltspunkt zu verwenden. Aufheizvorgänge von Kryostat und Thermoelementzuleitungen lassen zwar bei den schwereren Edelgasen das Konstanthalten der Temperatur zu, der Absolutwert ist jedoch wesentlich ungenauer als bei der Anwendung der linearen Heizrate, da dort

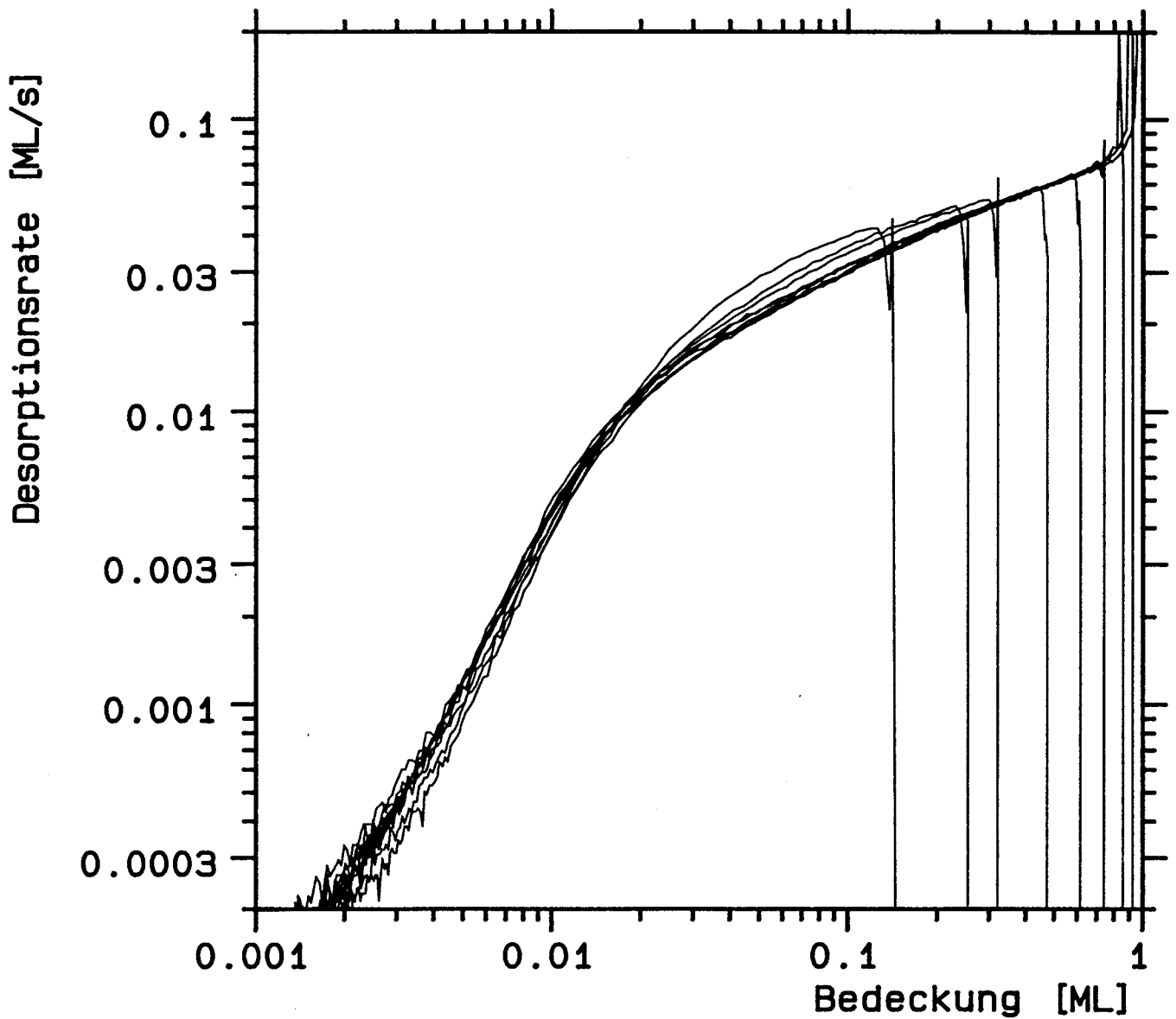


Abbildung V.E.1: Isotherme Neon- Desorptionsspektren ungetemperter Schichten, die auf der Probe B gemessen wurden, in der Ordnungsdarstellung. Die Desorptionstemperatur betrug ca. 10.6 K.

in einem Meßvorgang alle Temperaturen gemessen werden. Isothermen mit unterschiedlicher Temperatur werden durch die resultierende dramatisch unterschiedliche Zeitskala in einem unterschiedlichen Einschwingzustand des Kryostaten aufgenommen. Die für  $t \rightarrow \infty$  ermittelten Korrekturen der Thermoelementspannungen sind auf einer kurzen Zeitskala nicht notwendig korrekt. Insbesondere bei Isothermenserien, bei denen die Desorptionstemperatur variiert wurde, ist zu beachten, daß aus dem 'Abstand' der Isothermen nicht auf spezielle Desorptionseigenschaften geschlossen werden darf. Bei Neon wurde darüber hinaus die konstante Temperatur mittels eines stationären Zustandes zwischen konstantem Heizstrom und konstanter Kühlleistung des Kryostaten erzeugt. Die absolute Temperaturangabe ist daher nur als Richtwert mit ca.  $\pm 0.1$  K zu verstehen (0.1 K entspricht dem typischen Abstand zwischen 2 Isothermen).

In Abb.1 sind zwei Regime zu unterscheiden, deren Grenze bei ca. 0.02 ML liegt: Im HB-Regime ergibt sich eine Ordnung von etwa 0.3, im NB-Regime von ca. 2. Die Abschätzung der Ordnung aus den TPD-Spektren ist damit in perfekter Übereinstimmung. Hinsichtlich der Regimegrenze passen TPD- und ITPD-Messungen auf der Probe B nicht ganz so gut, stehen im Rahmen der Meßgenauigkeit aber auch nicht im Widerspruch zueinander. Nahe der Vollbedeckung von 1 ML ist ein 'Überschießen' der Rate zu beobachten, das vermutlich mit dem Anteil der Atome in der 2. Lage gekoppelt ist, also dem nicht epitaxialen Wachstum.

Da in der Abbildung Neonschichten zwischen 0.15 ML und 1 ML Startbedeckung dargestellt sind, bietet sich die Möglichkeit, eventuelle Nichtgleichgewichtseffekte zu beobachten. Im Gleichgewichtsfall erwartet man bei jeder Bedeckung, unabhängig von ihrer Entstehungsgeschichte, die gleiche Rate, da die Temperatur aufgrund der Meßbedingungen gleich ist. Für die gezeigten Neonspektren ist das nicht der Fall, es liegt also kein Gleichgewicht vor: Bei 0.05 ML aktueller Bedeckung unterscheiden sich die Raten um den Faktor 1.5, je nachdem ob man von der Startbedeckung 1 ML oder 0.15 ML ausgeht.

Definieren wir einen **Nichtgleichgewichtsquotienten**: Er soll dem maximalen Quotienten der beiden Raten gleich sein, der bei einer vorgegebenen Restbedeckung für unterschiedliche Startbedeckungen oder Temperaturpfade auftreten kann.

Im Fall von Neon ergibt sich ein Nichtgleichgewichtsquotient von 1.5 bei 0.05 ML. Im Rahmen der abgebildeten Messungen kann man den Effekt jedoch nicht als bewiesen betrachten: Die absolute Temperatur ist für 2 Spektren nicht mit ausreichender Genauigkeit gleich; es liegt mindestens 1 Heizvorgang auf 650 K zwischen je 2 Spektren. Für die relative Temperatur innerhalb eines Spektrums gilt hingegen: Die Parameter der Temperaturregelung waren bei allen Gasen außer Neon so eingestellt, daß ein Überschießen der Temperatur ausgeschlossen ist. Bei Neon wurde die Regelung für die isothermen Spektren nicht verwendet, da die Temperaturmessung über einen sehr großen Zeitraum instabiler ist als das Gleichgewicht aus konstanter Heizleistung und Kühlleistung des Kryostaten. Die extrem geringe Wärmekapazität der Probe bei dieser Temperatur ermöglicht einen sehr schnellen Einschwingvorgang. Ein Überschießen der Temperatur ist so völlig

ausgeschlossen. Eine Erklärung des Nichtgleichgewichtsquotienten durch vertikale Verschiebung der kompletten Spektren ist also denkbar, dabei treten jedoch Abweichungen in anderen Bereichen der Spektren auf, die dann unerklärbar sind. Spektrensätze bei anderen Temperaturen sowie die übrigen Edelgase mit unproblematischerer Temperaturmessung weisen gleiches Verhalten auf, der Effekt ist daher mit hoher Sicherheit kein Temperatur-Artefakt.

Vergleichen wir die Messungen mit der Simulation. Durch das einfachste Modell 1a wird nur eines der Regime wiedergegeben (Abb.D.5). Auch das Modell 1b mit dem zusätzlichen Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$  bringt keine Abhilfe (Abb.D.9); die Übereinstimmung wird sehr schlecht. Für das Modell 1c trifft das ebenfalls zu (Abb.D.13), und der Faktor  $kT/h$  aus dem Modell 1d ist naturgemäß in einer temperaturkonstanten Darstellung nicht sichtbar (Abb. D.16). Schließlich wird im Modell 1e die Bindungsenergie bedeckungslinear verändert, wodurch die Übereinstimmung mit dem Experiment jedoch sehr schlecht wird (Abb.D.20).

Die mehrphasigen Modelle bieten im Prinzip die Möglichkeit, die beiden Regime des Experiments zu erklären. Für verschiedene Dichten der 2D-Gasphase ist in Abb.D.26 das 2-Phasengebiet sichtbar. Durch eine Verringerung der Dichte der 2D-Gasphase von 0.1 etwa auf 0.06 kann der Verlauf der Rate an das Experiment angepasst werden. Im HB-Bereich ergibt sich dadurch eine Ordnung von 0.3, der NB-Bereich weist hingegen immer 1. Ordnung auf, was im Widerspruch zum Experiment steht. Die Bereichsgrenze ist im Modell mit der Dichte der 2D-Gasphase gekoppelt und wurde zur Anpassung der Ordnung auf  $n_2 = 0.06$  gesetzt. Experimentell liegt sie bei 0.025, weicht also signifikant ab.

Im Vergleich mit den TPD-Messungen hatte sich das Modell 4 als mögliches Szenario angeboten. Die ITPD-Messungen bestätigen teilweise diesen Trend. Wie beim Modell 2, kann die Ordnung im Zweiphasengebiet an das Experiment angepaßt werden, hier durch geeignete Wahl des Haftfaktors (Abb.D.48). Als Ordnung im NB-Bereich ergibt sich jedoch, im Widerspruch zum Experiment,  $m = 1$ . Die Grenzen des Koexistenzbereichs, im Experiment als Regimewechsel sichtbar, sind durch die Wahl der kritischen Temperatur festlegbar. Die 'überschießende' Rate nahe der Bedeckung 1 wird durch die Expansion der kondensierten Phase vor dem Einsetzen des Koexistenzgebiets erklärt. Nicht erklärbar sind in diesem Modell die Nichtgleichgewichtseffekte, die bei unterschiedlichen Startbedeckungen auftreten.

Der letzte Vergleich, mit dem Modell 3, zeigt die beste Übereinstimmung. In Abb.D.34, D.35 und D.40 sind alle Bereiche der Meßkurven vertreten. Die Nichtgleichgewichtsanteile sind zu stark ausgebildet, was sich durch Veränderung der 2D-Verdampfungsenergie anpassen läßt. Die Ordnung läßt sich ebenfalls in Einklang mit dem Experiment bringen, wie in Abb.D.36 gezeigt. Die einzige wesentliche Abweichung liegt, wie auch bei allen anderen Modellen, im Grenzwert der Ordnung bei kleinen Bedeckungen, der in der Simulation erneut 1 ergibt.



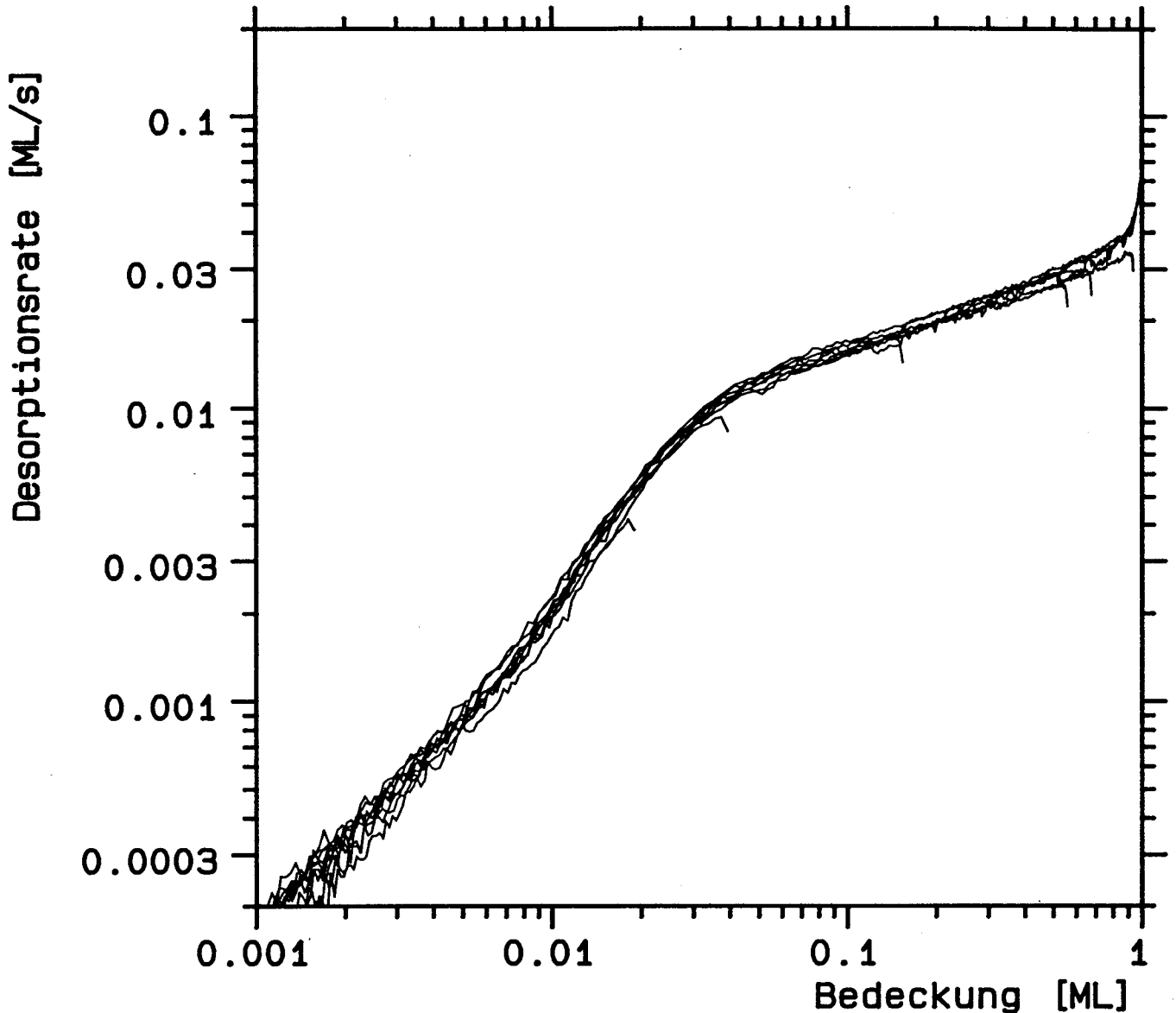


Abbildung V.E.2: Ordnungsplot isothermer Neon- Desorptionsspektren von getemperten Schichten mit verschiedener Startbedeckung, die auf der Probe C1 aufgenommen wurden (Desorptionstemperatur 10.4 K).

Die Messungen reichen also aus, um zwischen den verschiedenen vorgeschlagenen Modellen zu unterscheiden. Vertretbare Übereinstimmung ist nur im Rahmen der mehrphasigen Modelle zu beobachten, am besten paßt das Nichtgleichgewichtsmodell 3a. Die Bedeutung der nichthomogenen Adsorbatverteilung über die Oberfläche wird damit erneut deutlich.

In Abb.2 ist eine weitere Serie von bedeckungsvariieren Spektren bei ca. 10.4 K dargestellt. Sie unterscheiden sich von Abb.1 durch das Substrat, es handelt sich um die Probe C1, und durch die Präparation, die Schichten mit Bedeckungen unter 1 ML entstanden durch Wegheizen der überschüssigen Bedeckung, also durch Tempern. Aufgrund der besseren Probenoberfläche, nicht wegen des Temperns, ist der Regimewechsel

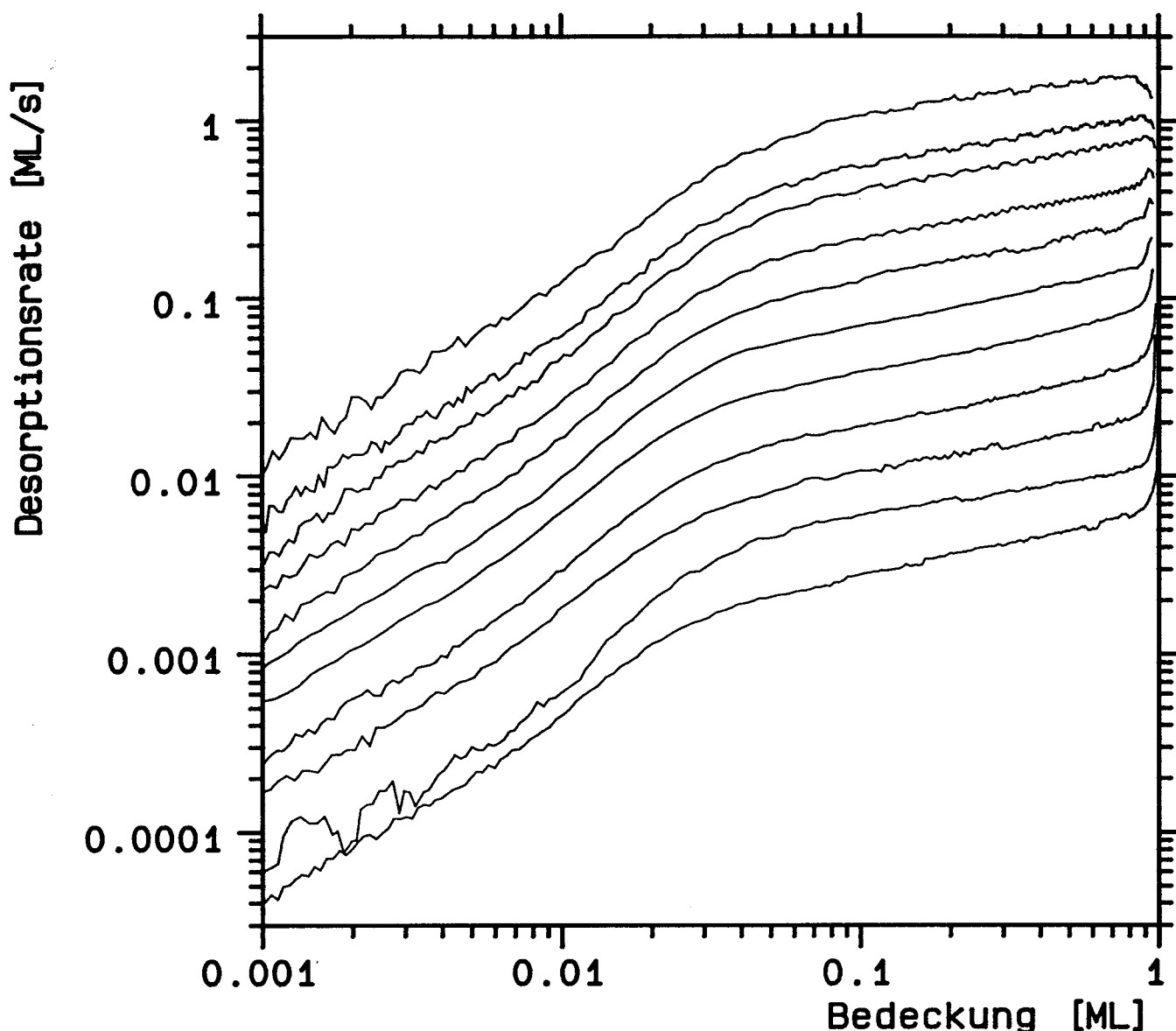


Abbildung V.E.3: ITPD- Spektren der ungetemperten vollen Neon- Monolage für verschiedene Desorptionstemperaturen (zwischen 9.4 und 11.6 K). Die Spektren wurden auf der Probe C1 gemessen.

schärfer ausgebildet. Die Ordnung des HB-Regimes ist wie bei ungetemperten Schichten ca. 0.3, die des NB-Regimes ist mit ca. 1.4 etwas kleiner als im ungetemperten Fall. Sie wird noch genauer ausgewertet. Als wesentlicher Punkt soll gezeigt werden, daß der beobachtete Nichtgleichgewichtseffekt bei getemperten Spektren nicht auftritt: Innerhalb der Meßgenauigkeit ist die Rate durch die aktuelle Bedeckung eindeutig bestimmt.

Neben der Variation der Bedeckung kann man in einer Serie isothermer Spektren auch die Desorptionstemperatur variieren. Abb.3 zeigt solche Spektren auf der Probe C1 im Temperaturbereich von ca. 9.4 K bis 11.6 K. Bei den niedrigen Temperaturen sind die Desorptionszeiten extrem lang, so daß das Abziehen des Untergrundes große Probleme bereitet, wie man an dem Spektrum mit der zweitniedrigsten Temperatur deutlich sehen

kann (600 s Meßzeit). Bei den hohen Temperaturen spielt die Aufheizgeschwindigkeit der Probe (ca. 0.1 s, 6.5 → 10 K) bereits eine Rolle (2.1 s Meßzeit). Eine Korrektur der Rate auf die langsam ansteigende Temperatur während des Aufheizvorgangs war jedoch bei Neon, aufgrund der bei Temperaturen unter 15 K geringen Wärmekapazität der Probe und den dadurch schnellen Temperaturwechseln, nicht notwendig.

Der Kurvenverlauf ist, abgesehen von der Parallelverschiebung, temperaturunabhängig. Was ergibt sich aus den verschiedenen Modellen? Die Einphasenmodelle 1a bis 1e zeigen keine Besonderheiten bei der Variation der Desorptionstemperatur. Auch die Modelle 2 und 3, die die Desorption aus 2 Phasen beschreiben, führen zu keinen temperaturinduzierten Änderungen, abgesehen von der exponentiellen Steigerung der Rate, die sich im Ordnungsplot als Parallelverschiebung äußert.

Anders das Modell 4. Die kritische Temperatur bestimmt zusammen mit der Größe der Wechselwirkungsenergie die Lage der Phasengrenzen. Sie liegen in der Bragg-Williams-Näherung symmetrisch um die Bedeckung 0.5 ML. Bei geringen Temperaturen, verglichen mit der kritischen, liegen die Grenzen jeweils nahe an den Grenzwerten 0 und 1 ML, mit Annäherung an die kritische Temperatur nähern sie sich 0.5 ML. Das Verhalten ist in Abb.D.49 gut sichtbar. Ein solcher Verlauf ist in Abb.3 zunächst nicht zu erkennen.

Werten wir die isothermen Spektren systematisch aus. In der temperaturvariierten Serie der Abb.3 wurden in jeder Kurve die Bereiche der beiden Regime durch Geraden genähert. Der Schnittpunkt dieser Geraden ist in Abb.4 dargestellt. Sie zeigt die Phasengrenze für 2 Serien, die sich durch das Substrat unterscheiden: Die Sterne stehen für Spektren von der Probe C1, wie sie in Abb.3 gezeigt sind, die Quadrate für getemperte Spektren, die auf der Probe B aufgenommen wurden. Anders als bei den TPD-Spektren führt hier der Zusammenhang zwischen Probenrauhigkeit und Regimegrenze eher zu einem Sinken der Grenze bei zunehmender Defektzahl. Signifikant ist der Effekt jedoch vermutlich nicht. Ein relevanter Unterschied zwischen getemperten und ungetemperten Spektren ist nicht erkennbar.

Im Gegensatz zum ersten Eindruck der Konstanz, ist auf der Probe C1 mit zunehmender Desorptionstemperatur ein Anstieg der Regimegrenze zu beobachten. Im Rahmen der statistischen Meßunsicherheit ist er signifikant. Aus dem Schwerpunkt der Meßwerte der Phasengrenze kann man im Rahmen der Bragg-Williams-Näherung auf eine kritische Temperatur von 19 K schließen. Die entsprechende Kurve ist eingezeichnet und ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten. Da jedoch auf der Probe B eine solche Temperaturabhängigkeit fehlt, liegt es näher, die Übereinstimmung auf der Probe C1 auf unbekannte systematische Abweichungen zurückzuführen, da, wie sich noch zeigen wird, bei den übrigen Edelgasen eher temperaturinvariante Regimegrenzen auftreten.

In Abb.5 ist die Ordnung des NB-Bereichs dargestellt. Sie zeigt keine signifikante Änderung in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur. Einen solchen Einfluß erwartet man nur als Konsequenz des Modells 4, wenn die Größe des Koexistenzbereichs

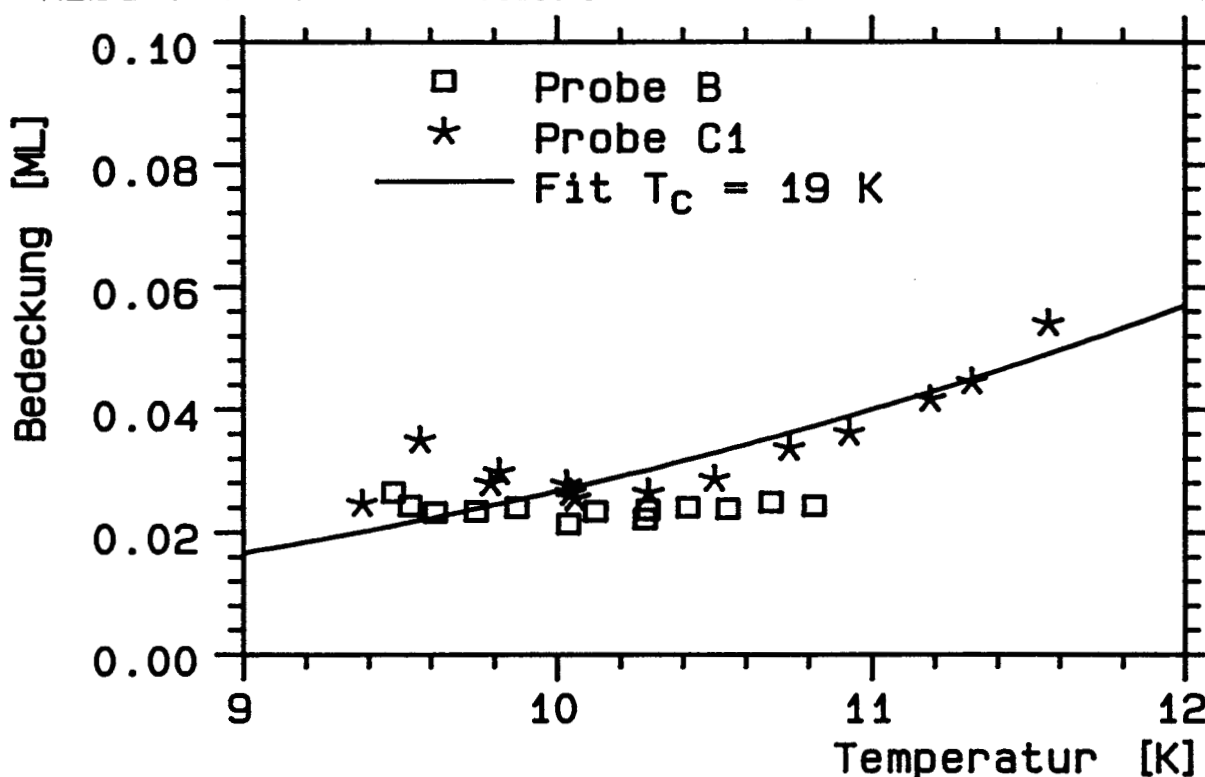


Abbildung V.E.4: Verlauf der Grenze von HB-Bereich und NB-Bereich in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur. Die Fitkurve stellt die Phasengrenze dar, wie sie sich in Bragg-Williams-Näherung ergibt (Fitparameter:  $T_C$ ).

durch die Temperaturvariation eingeschränkt wird. Diese Bedingung ist hier nicht erfüllt. Ein wesentlicher Einfluß scheint jedoch von den Präparationsbedingungen oder der Probenbeschaffenheit auszugehen: die ungetemperten Spektren auf C1 zeigen eine niedrigere Ordnung als die getemperten auf B. Unter Berücksichtigung des großen Einflusses des Untergrundes, wie er im Kapitel II.D.5 dargestellt wurde, ist der Unterschied jedoch nicht signifikant. Der Mittelwert der Ordnung auf Probe B beträgt 1.8 und auf Probe C1 1.4.

Die Ordnung im HB-Regime ist in Abb.6 dargestellt. Da hier kein Untergrundeinfluß zu erwarten ist, sind auch keine Unterschiede zwischen den beiden Serien mehr sichtbar. Mit steigender Temperatur ist eine Abnahme der Ordnung erkennbar, die ebenfalls insignifikant ist, da der Abfall erst bei den höchsten Bedeckungen erfolgt, also in dem Bereich, in dem durch die endliche Anstiegszeit der Temperatur ein solcher Abfall zu erwarten ist. Der Mittelwert der Ordnung beträgt 0.35.

Werten wir jetzt die bedeckungsvariieren Spektren aus. In Abb.7 ist wieder die Grenze der beiden Regime dargestellt, diesmal bei festen Temperaturen im Bereich von 11.0 K. An der Abszisse ist die Startbedeckung aufgetragen, an der Ordinate die Bedeckung der Regimegrenze. Die verschiedenen Symbole beziehen sich auf unterschiedliche Meßserien an getemperten und ungetemperten Schichten. Die Meßpunkte einer der getemperten Serien, der in Abb.2 dargestellten, liegen etwas höher als die übrigen Werte. Die geringere Ordnung des NB-Regimes ist vermutlich dafür verantwortlich, durch sie

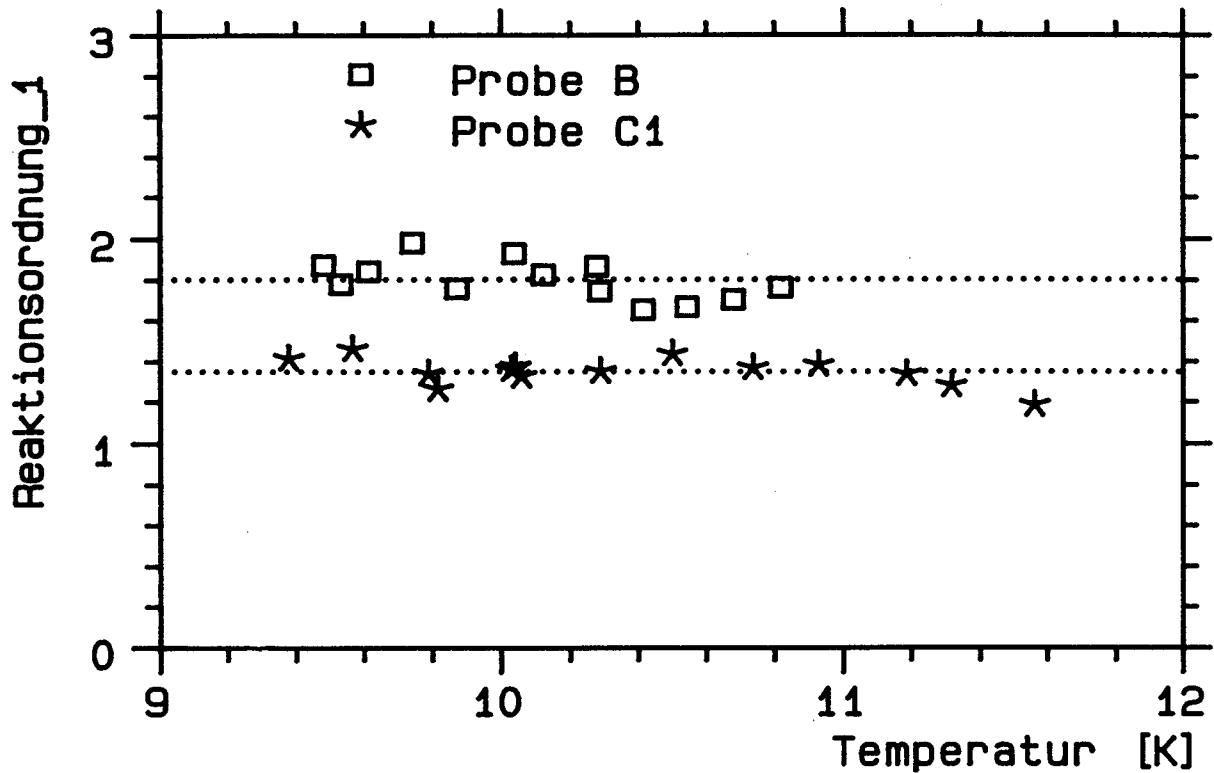


Abbildung V.E.5: Ordnung des NB-Bereichs für ITPD-Spektren mit verschiedenem  $T_{des}$  auf Probe C1 (ungetempert, Sterne) und Probe B (getempert, Quadrate). Eine Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur ist nicht zu sehen.

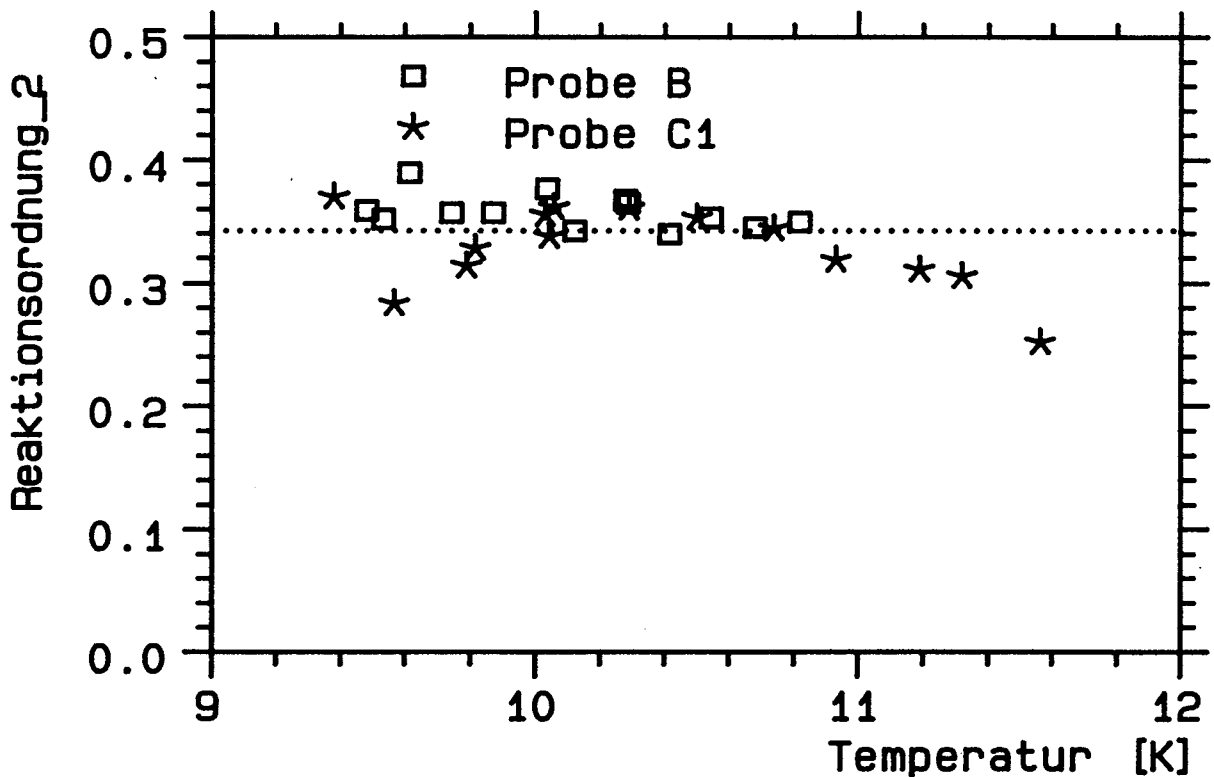


Abbildung V.E.6: Ordnung des HB-Bereichs für ITPD-Spektren mit variiertem  $T_{des}$  (Gleiche Spektren wie in Abb. V.E.4 und 5). Weder eine Präparations- noch eine Temperatur- Abhängigkeit sind signifikant.

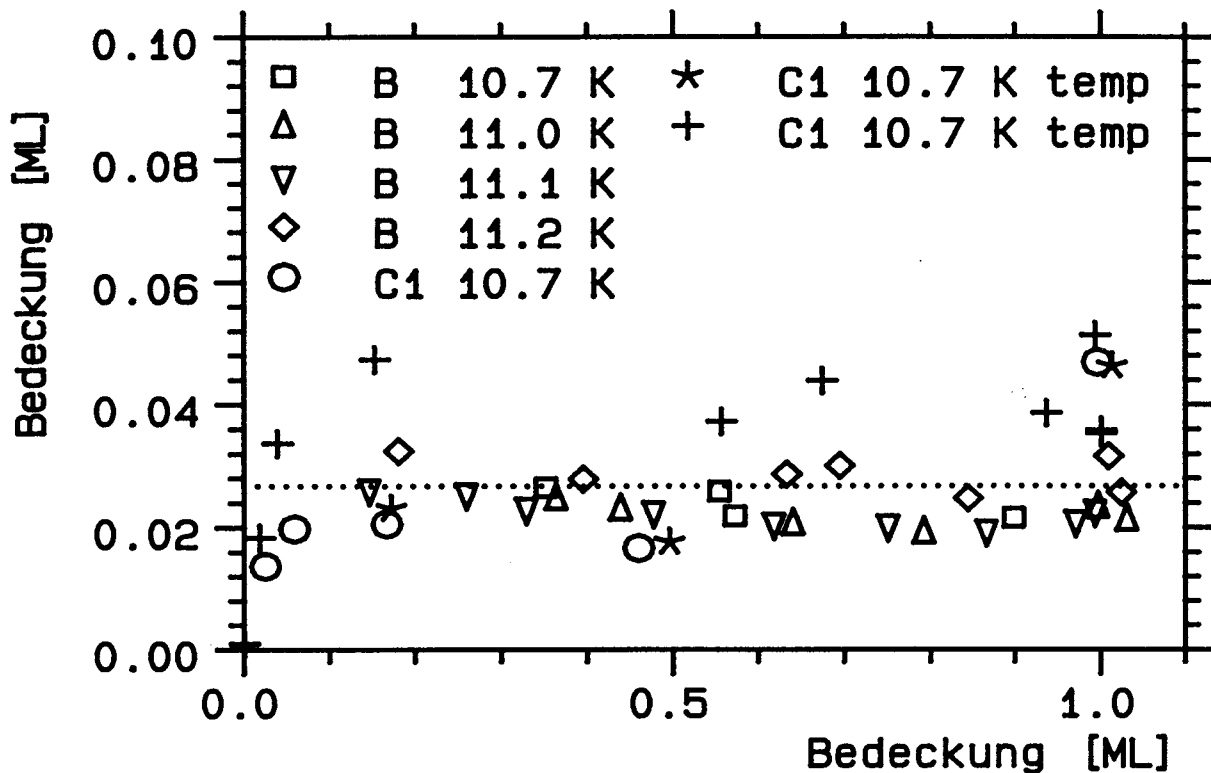


Abbildung V.E.7: Verlauf der Grenze von HB-Bereich und NB-Bereich in Abhängigkeit von der Startbedeckung bei fester Desorptionstemperatur in jedem Spektrensatz. Man sieht keine Änderung mit  $\Theta_S$ .

wird der Schnittpunkt der beiden Geraden verschoben. Die Regimegrenze zeigt, wie zu erwarten, keine Abhängigkeit von der Startbedeckung.

Abb.8 zeigt die Startbedeckungsabhängigkeit der Ordnung des HB-Regimes, oder besser: Sie zeigt deren Bedeckungsunabhängigkeit. Es handelt sich um die gleichen Serien wie in Abb.7 und Abb.9, auch die verwendeten Symbole sind gleich. Abb.9 stellt den NB-Bereich dar. Beide Regime weisen eine startbedeckungsunabhängige Ordnung auf. Es gilt  $m = 0.38$  für Bedeckungen über  $\Theta = 0.023$  ML und  $m = 1.8$  darunter.

Die Ordnung des NB-Regimes ist weit von dem Grenzwert  $m = 1$  entfernt, den man bei Annäherung an die Bedeckung 0 erwartet. Die Ursache liegt vermutlich in restlichen Untergrundanteilen, wie sie im Kapitel Grundlagen diskutiert wurden. Die getemperte Serie von Abb.2 stimmt mit dem zu erwartenden Verhalten besser überein. Die Ursache ist jedoch weniger in der Veränderung der zu messenden Schicht zu suchen, als in der 'Vordesorption' der störenden Untergrundanteile oder einem Einfluß der Probenqualität: Die zweite getemperte Serie stimmt eher mit den ungetemperten Spektren überein und in Abb.5 fällt der Vergleich getempert – ungetempert umgekehrt aus. Die Verschiebung der Koexistenzgrenze bei dieser Serie ist in erster Linie auf die veränderte Steigung im Bereich geringer Bedeckungen zurückzuführen.

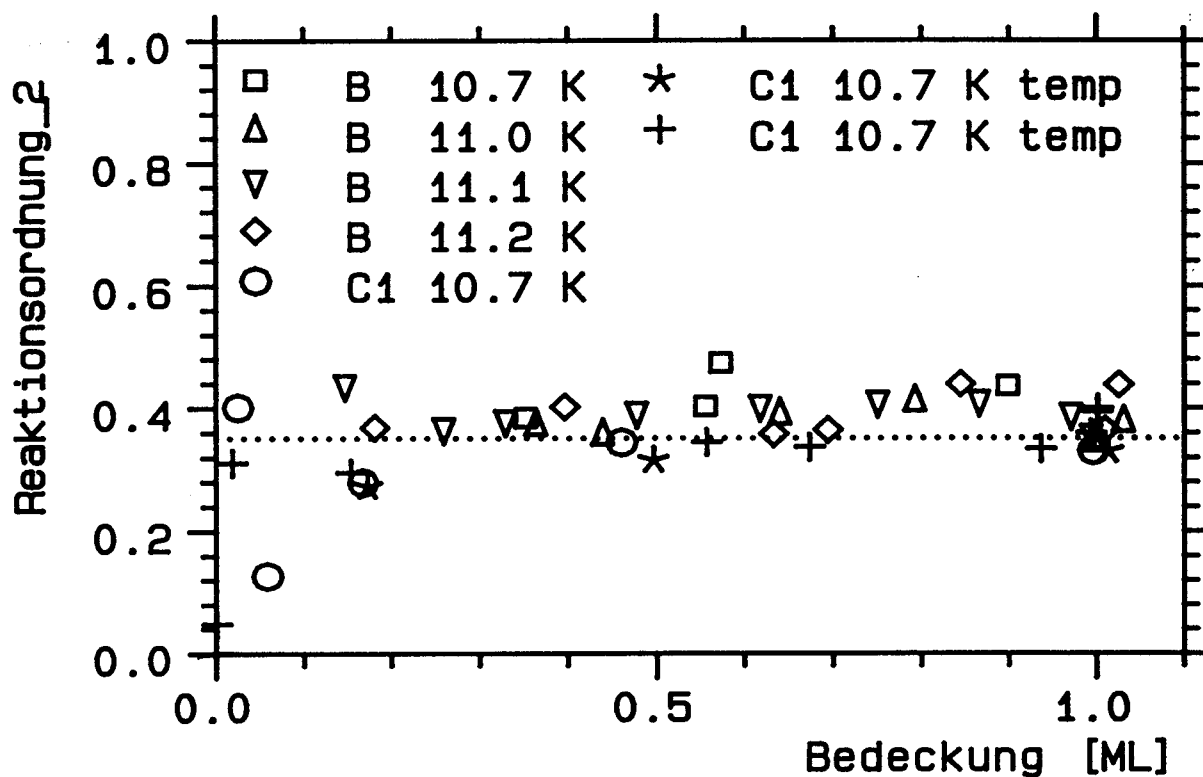


Abbildung V.E.8: Abhängigkeit der Ordnung des HB-Bereiches von  $\Theta_S$  für ITPD-Spektren variiertter Startbedeckung.

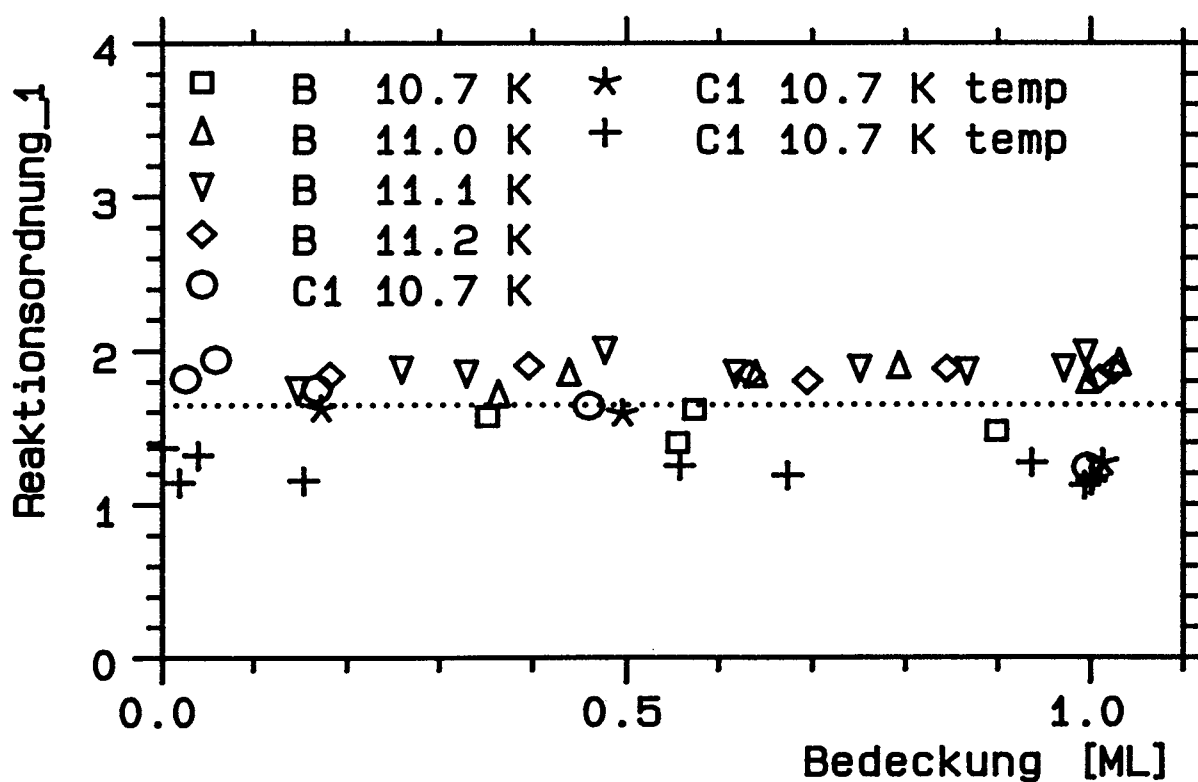


Abbildung V.E.9: Abhängigkeit der Ordnung des NB-Bereiches von der Startbedeckung für die gleichen ITPD-Spektren wie in Abb. V.E.7 und 8.

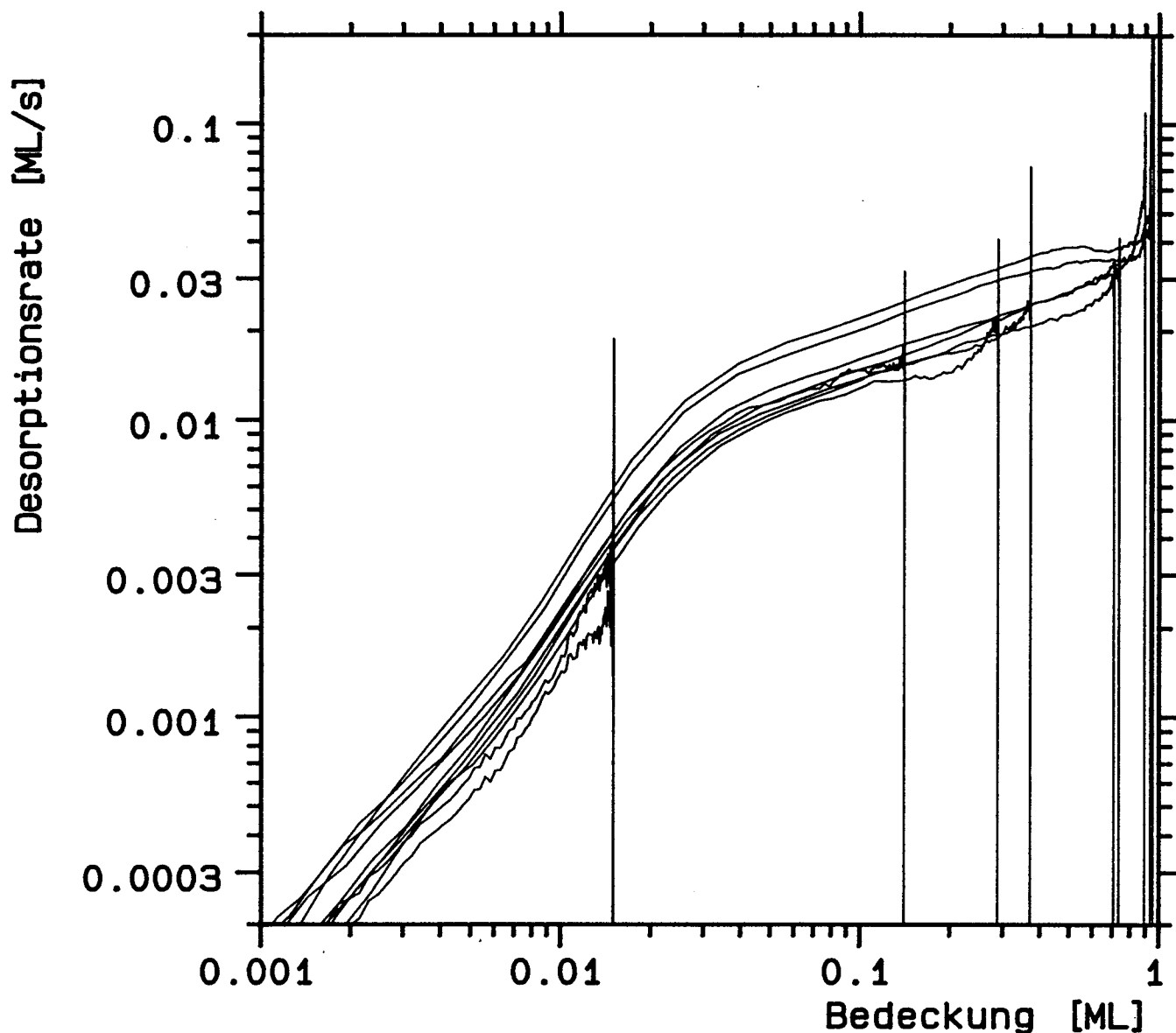


Abbildung V.E.10: Aus Neon-TPD-Spektren nach der im Text beschriebenen Methode errechnete ITPD-Spektren (individuelle Bindungsenergie). Die TPD-Spektren wurden an getemperten Schichten auf der kohlenstoffarmen Probe C1 gemessen.

### V.E.1.c Vergleich der gemessenen TPD und ITPD-Spektren

Im Kapitel II.D.4 wurde eine Methode beschrieben, die einen direkten Vergleich der TPD- und ITPD-Spektren ermöglicht, wenn man annimmt, daß die Bindungsenergie bedeckungsunabhängig ist, und der Vorfaktor temperaturunabhängig. Die vermutete exponentielle Temperaturabhängigkeit der Rate wird aus den TPD-Spektren herausgerechnet und das Ergebnis gegen die Bedeckung aufgetragen. Diese Methode wird im folgenden auf einige TPD-Serien angewandt.

Abb.10 zeigt für eine Serie getemperter Spektren auf der Probe C1 die errechneten ITPD-Spektren. Es liegen gleiche Meßbedingungen vor wie bei Abb.B.30. Die Steigung der zur Berechnung verwendeten Anstiegsflanke entspricht Desorptionsenergien zwischen



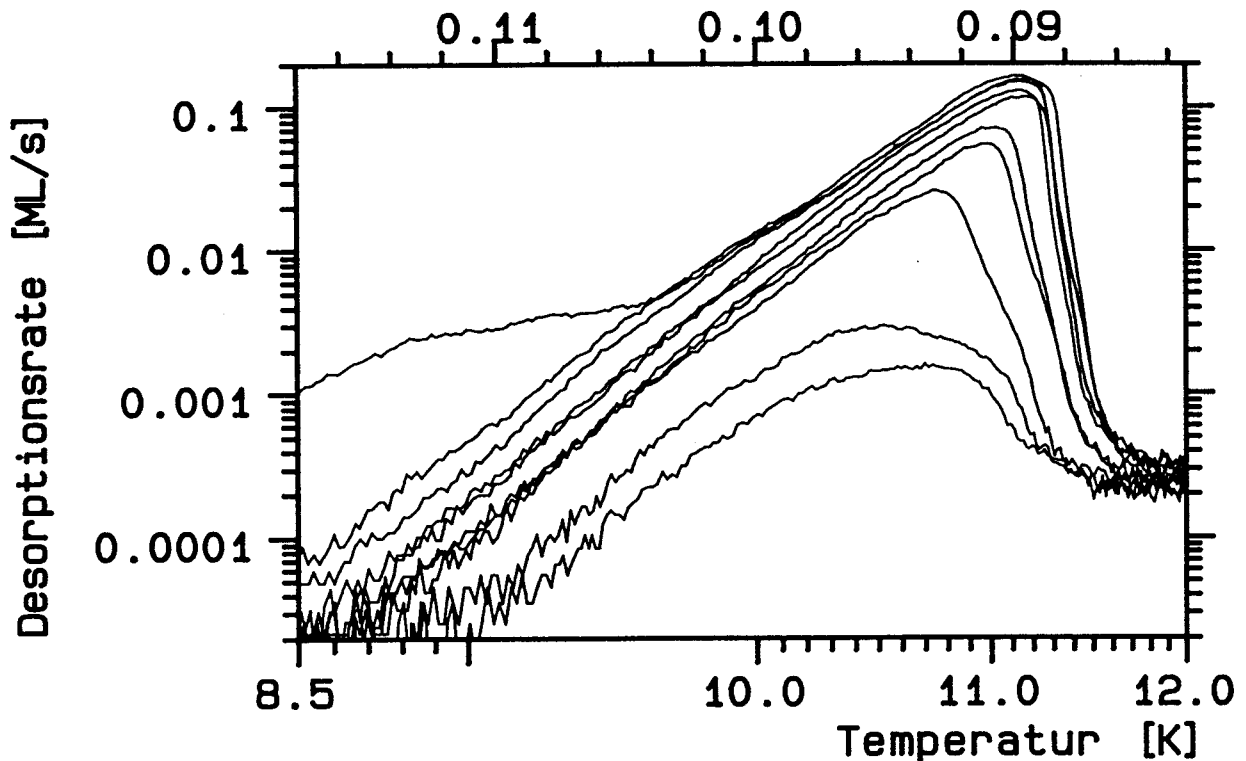


Abbildung V.E.11: Die originalen (TPD-) Spektren, aus denen die Spektren der Abb. V.E.10 berechnet wurden.

255 K und 309 K, mit fallender Tendenz bei steigender Bedeckung. Der erste Eindruck eines Vergleichs mit Abb.2 spricht für gute Übereinstimmung. Es werden die beiden Regime korrekt wiedergegeben, die Steigungen stimmen grob überein und auch die Regimegrenze liegt etwa richtig.

Diese Übereinstimmung ist die Bestätigung für die Nützlichkeit der im Kapitel Grundlagen vorgeschlagenen Auswertemethode. Gleichzeitig werden die getroffenen Annahmen der Bedeckungsunabhängigkeit der Bindungsenergie und der Temperaturunabhängigkeit des Vorfaktors bestätigt. Man sollte sich noch einmal ins Gedächtnis rufen, daß die Rate exponentiell von der Bindungsenergie abhängt. Der Korrekturfaktor reicht bei Neon typisch über 10 Zehnerpotenzen (!), wovon durch Abschneiden etwa 5-6 zum Ordnungsplot beitragen.

Betrachten wir die Details. Im NB-Bereich ergibt sich eine Ordnung von  $m = 1.2$ , bei hohen Bedeckungen von  $m = 0.33$  und die Regimegrenze liegt bei ca. 0.03 ML. Die Werte stimmen mit den direkten ITPD-Messungen sehr gut überein. Trotzdem gibt es unbefriedigende Details. Die Spektren bei Bedeckungen nahe 1 ML liegen deutlich über denen bei kleineren Bedeckungen, was bei originären ITPD-Spektren nicht auftritt. Betrachten wir die Details der TPD-Spektren, um dies zu verstehen. In Abb.11 ist der relevante TPD-Ausschnitt dargestellt. Man sieht, daß die Steigung der Anstiegsflanke zwischen den Spektren etwas schwankt und daß bei hohen Bedeckungen ein Knick in der Flanke auftritt, der bereits diskutiert wurde. Dadurch wird die Bestimmung der

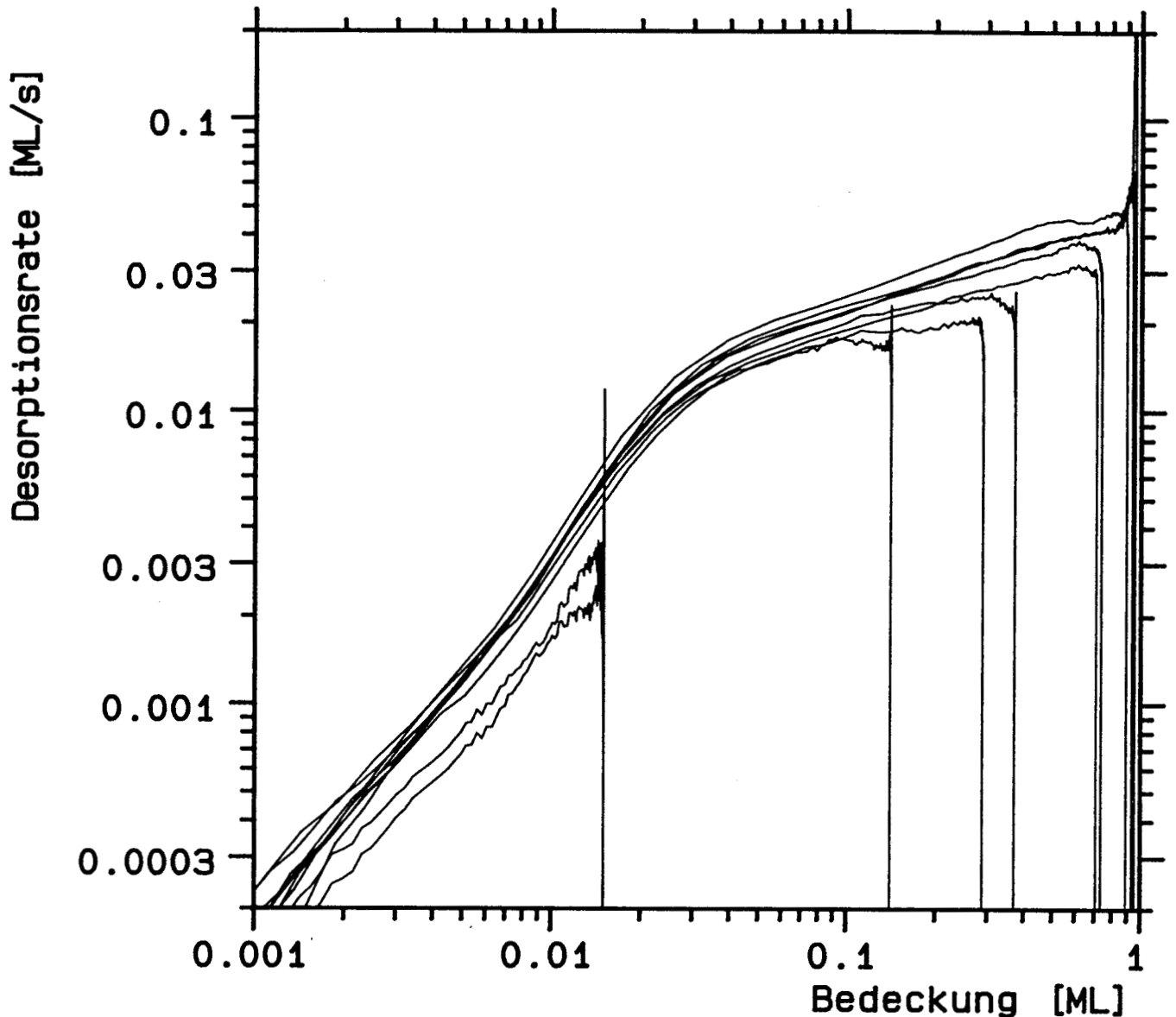


Abbildung V.E.12: Aus den TPD-Spektren der Abb. V.E.11 berechnete ITPD-Spektren, wobei für alle Spektren die gleiche Bindungsenergie von 300 K verwendet wurde.

Desorptionsenergie ungenau, sie schwankt von Spektrum zu Spektrum.

Um Fehler durch ungenaue Flanken zu vermeiden, kann man einen Schritt weiter gehen und annehmen, daß die Desorptionsparameter auch startbedeckungsunabhängig sind. Bei einer angenommenen Desorptionsenergie von 300 K ergeben sich dann die ITPD-Spektren der Abb.12. Die Streuung der Rate ist dadurch etwas reduziert, die Spektren sind in besserer Übereinstimmung mit den gemessenen Daten als im Falle der individuellen Energiebestimmung der Abb.10. Die restlichen Abweichungen haben ihre Ursache in der kritischen Temperaturmessung auch bei TPD, die sich nach der Umrechnung als Ratenunsicherheit auswirkt. Die bestätigte Unabhängigkeit von der Startbedeckung ist zu erwarten, wenn Unabhängigkeit von der aktuellen Bedeckung herrscht.

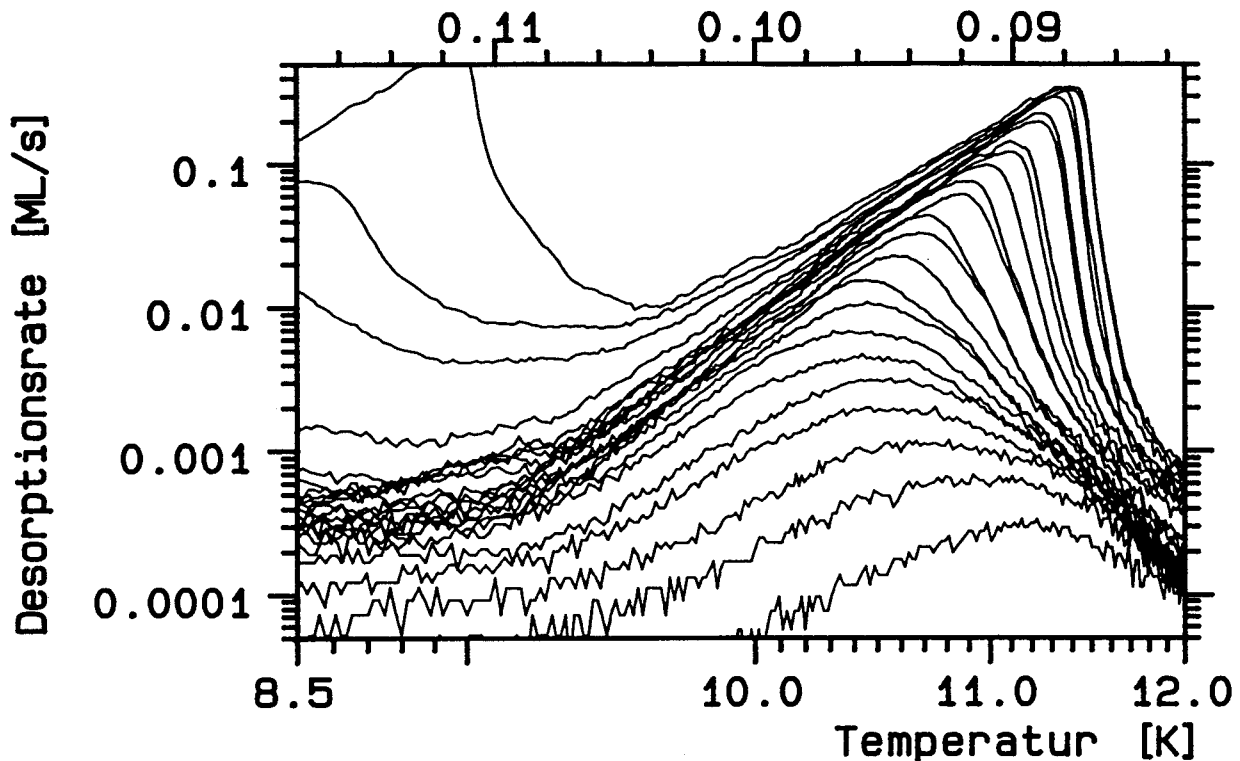


Abbildung V.E.13: Ungetemperte Neon-TPD-Spektren, die auf der leicht kohlenstoffverunreinigten Probe C1 gemessen wurden.

Durch die fixe Desorptionsenergie ändert sich weder die Ordnung noch die Lage der Regimegrenze.

Bei den umgerechneten Spektren mit individueller Energiebestimmung treten zu Desorptionsbeginn überschießende Raten auf, die bei den gemessenen Spektren nicht beobachtet werden, zumindest nicht über einen so großen Bedeckungsbereich. Das Äquivalent bei den TPD-Spektren sind Krümmungen der Flanke im Bereich deutlich vor dem Maximum, z.B. bei dem Spektrum mit ca. 0.3 ML Startbedeckung, das dem TPD-Spektrum mit der viertkleinsten Bedeckung entspricht, bei ca. 9.7 K. Die Ursache sind vermutlich Ungenauigkeiten der Temperaturmessung und damit der Regelung, wie man an den sich schneidenden Linien der Abb.11 erkennen kann. Die sehr spitzen Überschießer bei genau der Startbedeckung aber mit fast verschwindender Bedeckungsänderung rühren von Untergrundproblemen bei sehr kleinen Raten her ( $10^{-5}$  ML/s).

Als zweites Beispiel soll eine ungetemperte Serie auf der Probe C1 umgerechnet werden. In Abb.13 ist der entsprechende Ausschnitt der TPD-Spektren auf der leicht kohlenstoffkontaminierten Probe dargestellt. Die korrespondierenden gerechneten isothermen Daten sind mit individueller Flankensteigung ermittelt, was bei dieser Serie besser gelingt, da die Temperaturachse stabiler war (Abb.14). Nahe der Startbedeckung treten bei kleineren Bedeckungen Plateaus mit zunächst annähernd konstanter Rate auf. Sie sind auf die Bestimmung der Umrechnungsenergie zurückzuführen, die bei ungetemperten Spektren durch die speziell bei Neon starken Anteile des rauhen Wachstums aus der

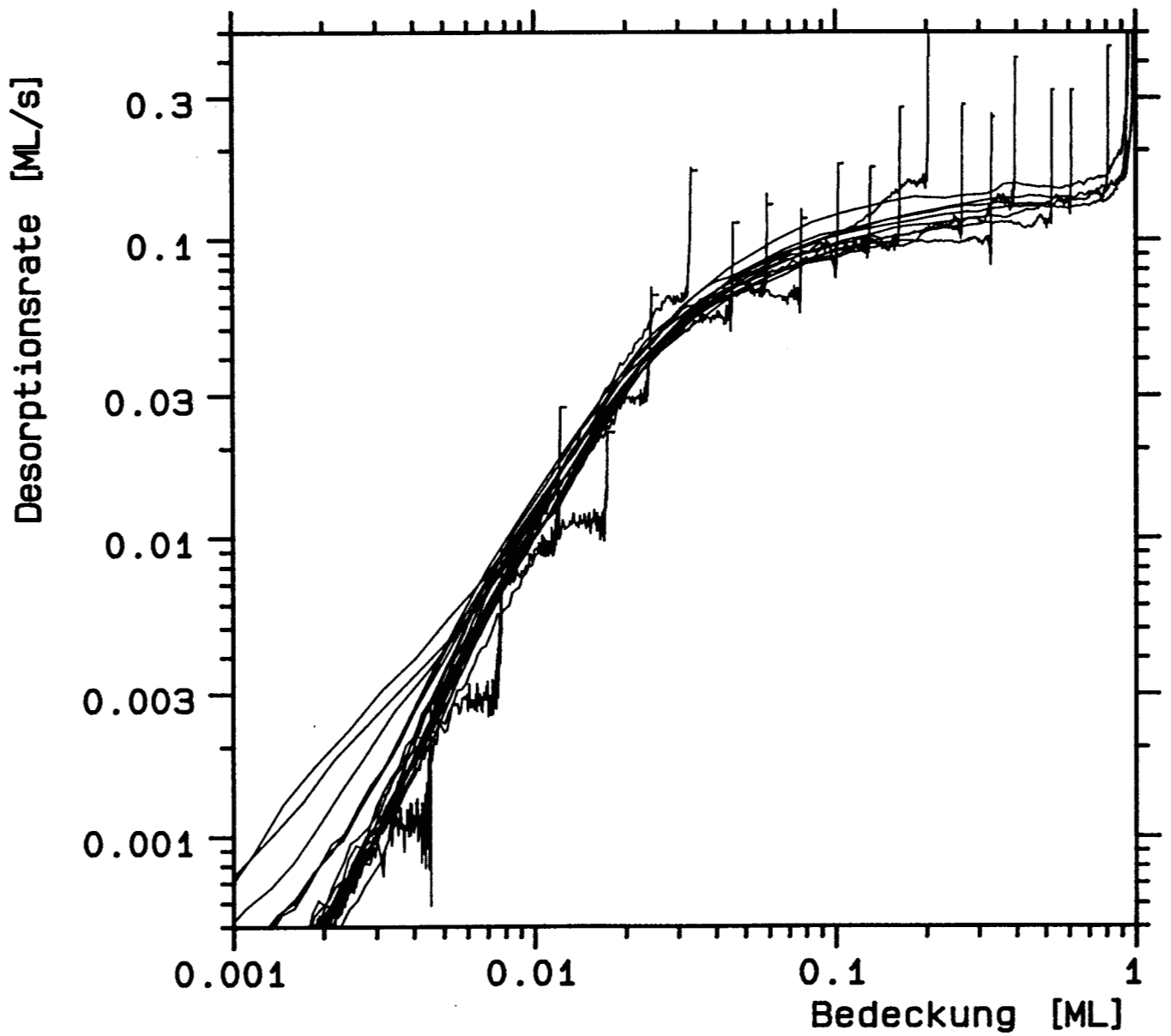


Abbildung V.E.14: Berechnete Neon-ITPD-Spektren, die aus den TPD-Spektren der Abb. V.E.13 mit individueller Bindungsenergie gewonnen wurden.

Flanke etwas ungenauer ist als bei getemperten Spektren.

Die Auswertung der Steigung ergibt Ordnungen von 1.9 und 0.21 in den beiden Bereichen, also Werte, die von den ersten gerechneten und auch von den gemessenen Spektren abweichen. Die Lage der Regimegrenze hat sich ebenfalls verschoben, nach ca. 0.04 ML. Die Änderung der HB-Ordnung der ITPD-Spektren korrespondiert mit der geringeren Drift der Anstiegsflanke der TPD-Spektren. Beides wird durch die höhere Beweglichkeit auf der kohlenstoffverunreinigten Probe verursacht. Dadurch läßt sich auch die Verschiebung der Regimegrenze zu höheren Werten erklären, nicht jedoch die Änderung der NB-Bereichsordnung. Ein originäres ITPD-Spektrum in diesem Probenzustand steht nicht zur Verfügung, ein Vergleich muß also entfallen.

Bei den gerechneten Spektren fehlt ein Nichtgleichgewichtseffekt, wie er bei den gemessenen zu beobachten war. Dies liegt jedoch an der Art der Umrechnung, die mit relativ großen Unsicherheiten hinsichtlich der absoluten Rate der Spektren verbunden ist. Der Nichtgleichgewichtseffekt geht also bei Neon im Fall der gerechneten ITPD-Daten in der Temperaturmeßunsicherheit unter.

Fassen wir die isothermen Neondaten zusammen:

Zwischen den TPD- und ITPD-Messungen kann man durch Annahme von bedeckungsunabhängiger Desorptionsenergie und temperaturunabhängigem Vorfaktor sehr weitgehende Übereinstimmung erzielen. Diese Annahme enthält daher den wesentlichen Teil der Information zur Beschreibung der Desorption.

Die Desorption kann in zwei Regime mit unterschiedlicher Desorptionsordnung aufgeteilt werden. Je nach Probenzustand liegt die Ordnung des HB-Bereichs bei ca. 0.21 bis 0.38. Der NB-Bereich weist eine Ordnung zwischen 1.2 und 1.9 auf. Die Abweichung von der erwarteten Ordnung 1.0 ist zwar statistisch signifikant, kann jedoch durch systematische 'Fehler' mitverursacht sein. Beide Ordnungen werden weder von der Desorptionstemperatur noch von der Startbedeckung beeinflusst. Insgesamt ist der Bedeckungsverlauf der Rate vollständig unabhängig von der Temperatur der Isothermen. Durch höhere Adsorbatbeweglichkeit, beeinflusst vom Probenzustand, sinkt die Ordnung im HB-Bereich geringfügig. Auch die Grenze der beiden Regime hängt vom Probenzustand ab, sie liegt zwischen 0.02 und 0.04 ML. Die Desorptionstemperatur hat keinen signifikanten Einfluß auf die Grenze, obwohl der Temperaturverlauf bei einer Serie in Übereinstimmung mit einer kritischen Temperatur von 19 K ist, die sich aus der Bragg-Williams-Näherung ergibt. Der einzig signifikante Unterschied zwischen getemperten und ungetemperten Spektren besteht in einer Konfigurationsabhängigkeit der Rate, die einen Nichtgleichgewichtsquotienten von 1.5 bei 0.05 ML verursacht.

#### V.E.1.d Parameterbestimmung mit der HRTPD-Methode

Wie mehrfach erwähnt, ist es mit der HRTPD-Methode nur möglich, die Parameter bei einer Bedeckung, nämlich der Startbedeckung des entsprechenden Spektrums, zu ermitteln. Will man die (Start-) Bedeckungsabhängigkeit ermitteln, muß man die Flan-

ken von bedeckungsvariieren Serien auswerten. Die entsprechenden Serien aus Kapitel IV.B.1 wurden bereits mehrfach untersucht.

Bestimmen wir zunächst Bindungsenergie und Vorfaktor auf der kohlenstofffreien Probe C1, entsprechend der Abb. B.18. Abb.15 zeigt die ermittelte Bindungsenergie, Abb.16 den zugehörigen Vorfaktor. Der erste Eindruck bestätigt die Ergebnisse aus dem ITPD-Vergleich, beide Größen sind im wesentlichen (start)bedeckungsunabhängig. Die Regimegrenze bei 0.025 ML und die 1. Monolage wurden gestrichelt eingezeichnet. Im Plateau des HB-Regimes ergibt sich eine Bindungsenergie von ca. 305 K. Der Logarithmus des Preexponentials beträgt in diesem Bereich 11.0.

Man sollte bei Neon nicht aus dem Auge verlieren, daß es sich bei allen Energieangaben um relative Werte handelt. Sie sind direkt von der Eichung der Neonmultilagen und damit dem Literatur(mittel)wert der Verdampfungswärme abhängig, wobei die Steigung der Thermoelementkennlinie berücksichtigt werden muß.

In der statistischen Streuung der Meßwerte wird der Kompensationseffekt deutlich: Abweichungen vom Mittelwert erfolgen jeweils bei Desorptionsenergie und Preexponential gleichzeitig, und sind daher insignifikant. Auch an den eingezeichneten Bereichsgrenzen ist der Effekt deutlich ausgeprägt. Nahe 1 ML ist die Ursache in dem bereits diskutierten Abknicken der Flanke und der damit verbundenen Problematik beim Auswerten zu suchen (unklarer Mittelungsbereich). An der Grenze zum NB-Bereich liegen andere Gründe vor. Wie bereits diskutiert, kann kein vollständiger Austausch zwischen den verschiedenen Inseln oder anderen Zuständen mehr erfolgen, z.B. weil Terrassengrenzen nicht übersprungen werden können, wodurch lokale Abweichungen vom Bedeckungsmittelwert auftreten, über die bei der Desorption gemittelt wird. Die gemessenen Flanken entsprechen also einer Überlagerung von Flanken mit unterschiedlicher Position auf der Temperaturachse. Dies führt zu einer flacheren Gesamtflanke. Auch in diesem Fall tritt also der Kompensationseffekt auf.

Für den NB-Bereich stellt sich die Frage, inwieweit der Abfall in Desorptionsenergie und Preexponential durch den Kompensationseffekt verursacht wird und inwieweit nicht. Wenden wir uns zuerst dem Vorfaktor zu. Die ausgezogene Linie zeigt einen geglätteten Wert. Es macht Sinn, den Vorfaktor auf die Zahl der auf der Oberfläche verbliebenen Atome zu normieren, also einen Faktor  $\Theta$ , bzw. die Ordnung 1, aus dem Vorfaktor abzuspalten. Dies ist in der gestrichelten Linie dargestellt. Neben dieser pauschalen Korrektur besteht auch die Möglichkeit, die Kenntnis der Ordnung aus den ITPD-Messungen zu nutzen. Da das Spektrum auf der kohlenstofffreien Probe C1 aufgenommen wurde, werden Ordnungen von 0.35 und 1.7 für HB- und NB-Bereich eingesetzt, die Regimegrenze wird auf 0.025 ML gelegt. Die resultierende Kurve ist in Abb.16 strichpunktiert dargestellt.

Der Abfall bei sehr kleinen Bedeckungen im NB-Bereich wird dadurch teilweise kompensiert, jedoch bei weitem nicht vollständig. Um den Einfluß des Kompensationseffekts zu reduzieren, ist es sinnvoll, getemperte Spektren zu betrachten. Abb.17 und 18 zeigen

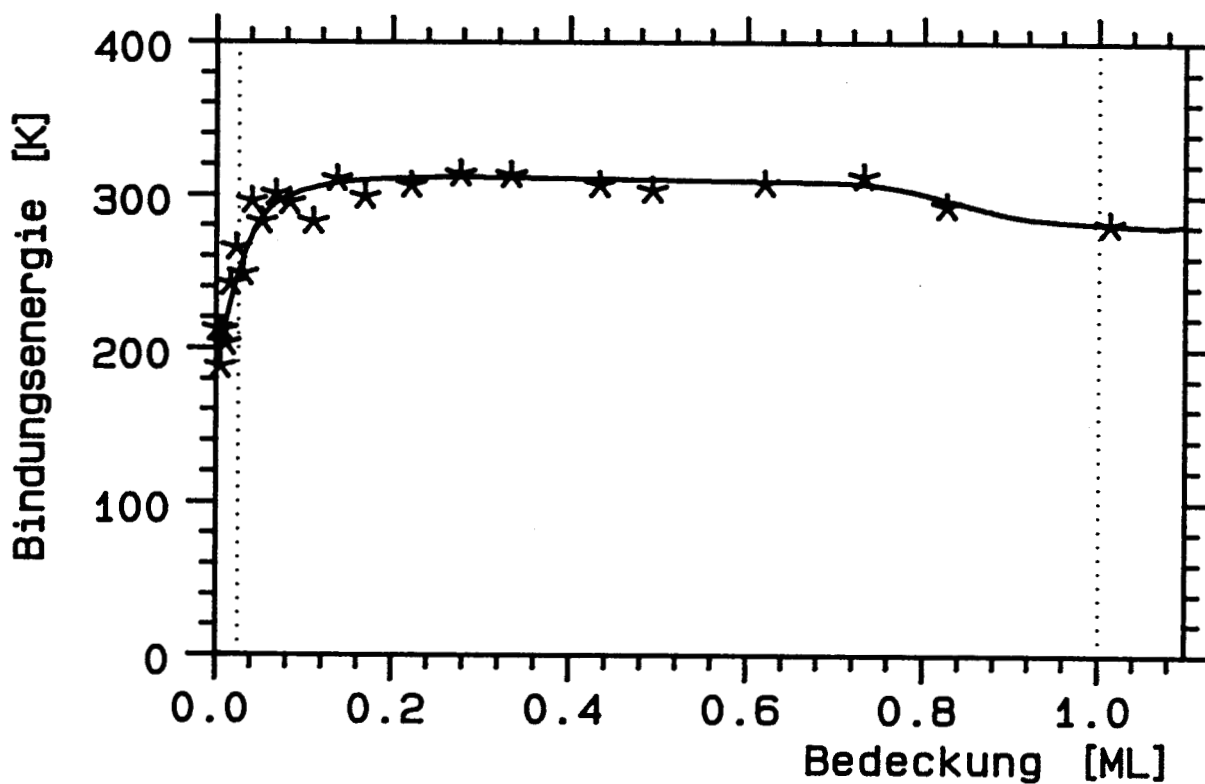


Abbildung V.E.15: Verlauf der aus der Anstiegsflanke der TPD-Spektren ermittelten Bindungsenergie für die ungetemperten Spektren der Abb. V.B.18 (saubere Probe C1) in Abhängigkeit von der Startbedeckung.

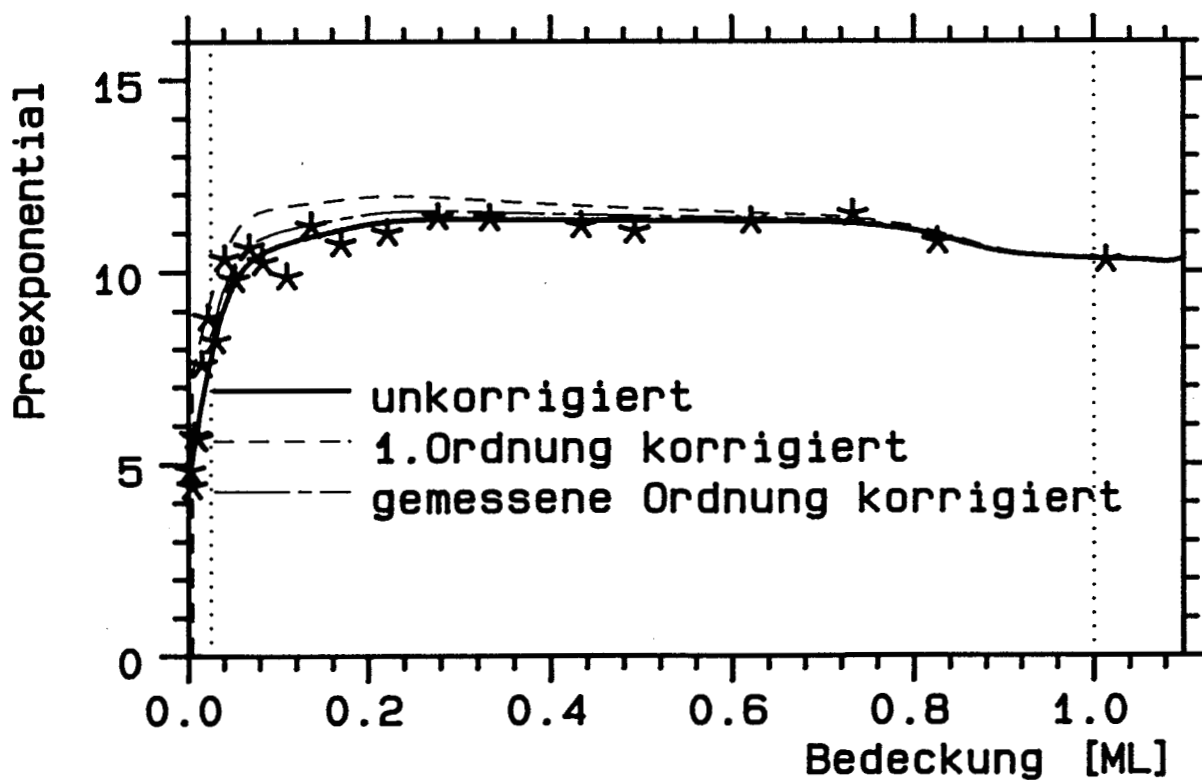


Abbildung V.E.16: Nach der Anstiegsflanken-Methode aus TPD-Spektren ermittelter Vorfaktor für die Spektren der Abb. V.B.18, aufgetragen gegen die Startbedeckung.

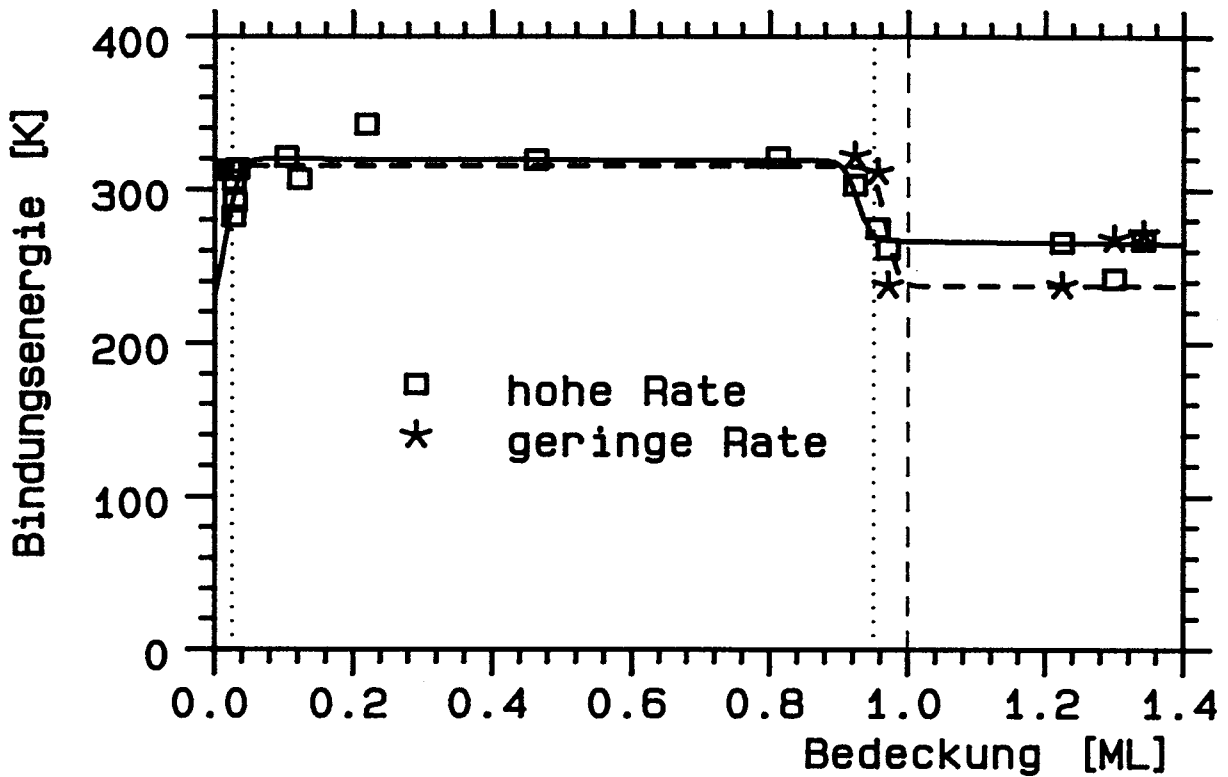


Abbildung V.E.17: Verlauf der aus der Anstiegsflanke ermittelten Bindungsenergie für die getemperten Spektren der Abb. V.B.30. Die Quadrate wurden nahe dem Peak-Maximum gewonnen, die Sterne am Beginn der Anstiegsflanke.

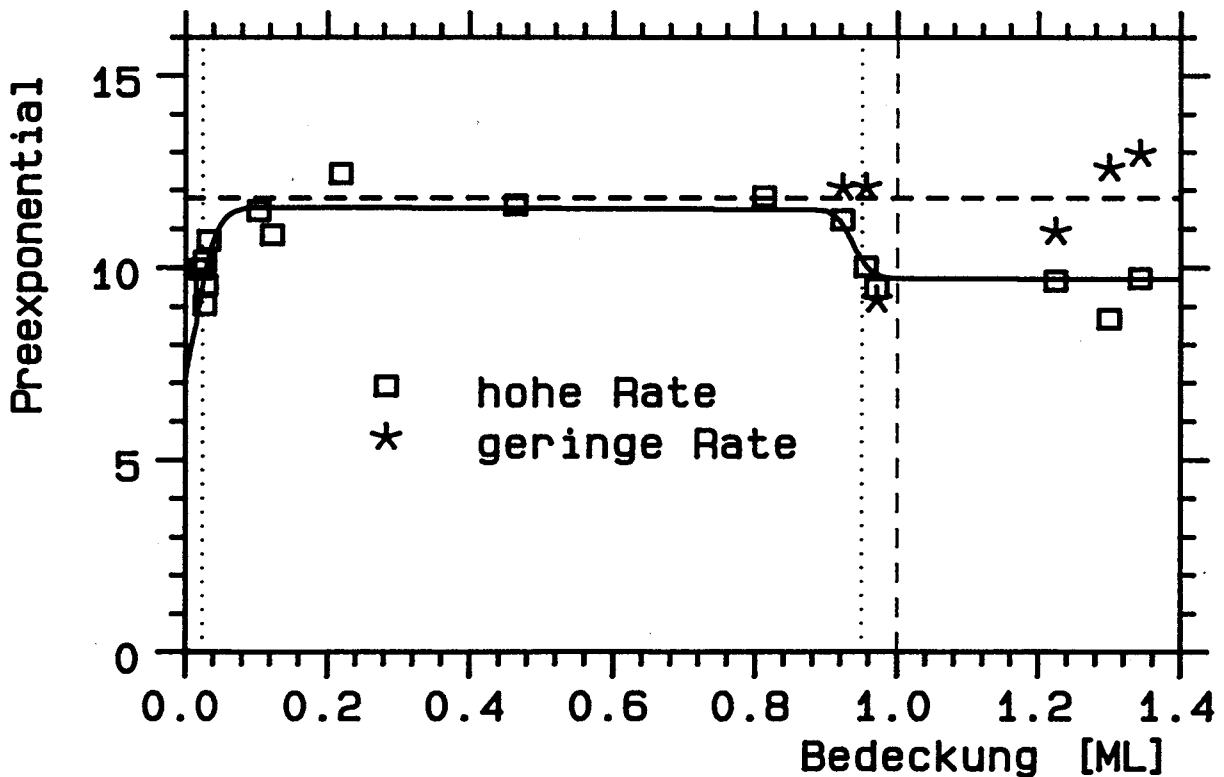


Abbildung V.E.18: Nach der Anstiegsflanken-Methode aus TPD-Spektren ermittelter Vorfaktor für die getemperten Spektren der Abb. V.B.30, aufgetragen gegen die Startbedeckung. (Symbole wie in Abb. V.E.16.)



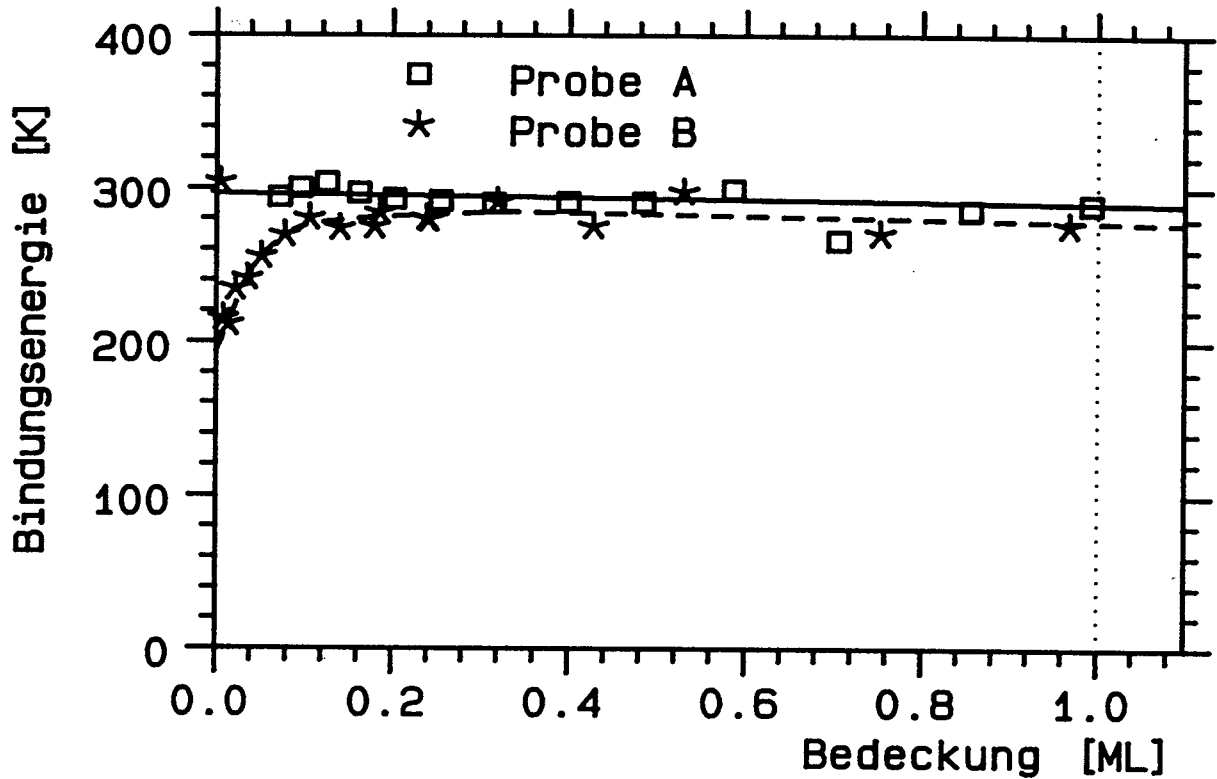


Abbildung V.E.19: Bindungsenergie von Neon auf den kohlenstoffverunreinigten Proben A und B gegen die Startbedeckung. Die Daten wurden aus den Anstiegsflanken der ungetemperten Spektren aus Abb. V.B.10 und 11 gewonnen.

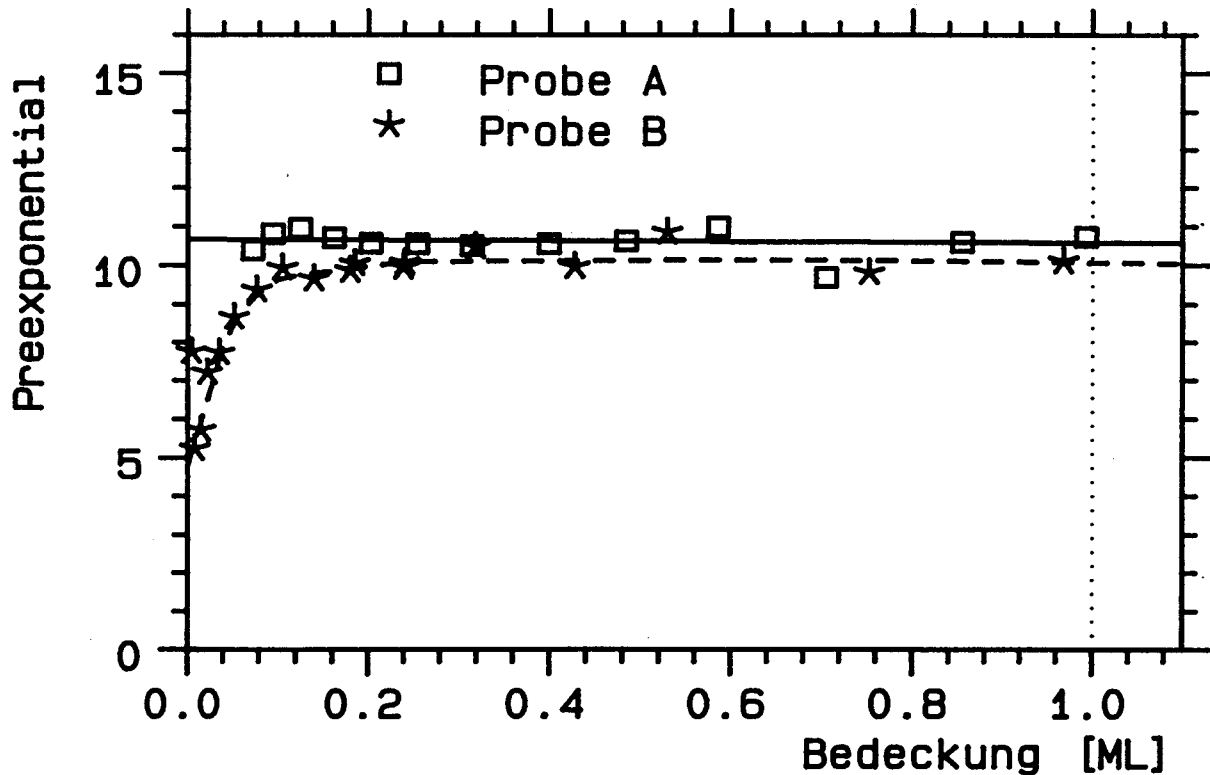


Abbildung V.E.20: Vorfaktor der Desorption von Neon auf den kohlenstoffverunreinigten Proben A und B gegen die Startbedeckung. Die Daten wurden aus den Anstiegsflanken der Spektren aus Abb. V.B.10 und 11 gewonnen.

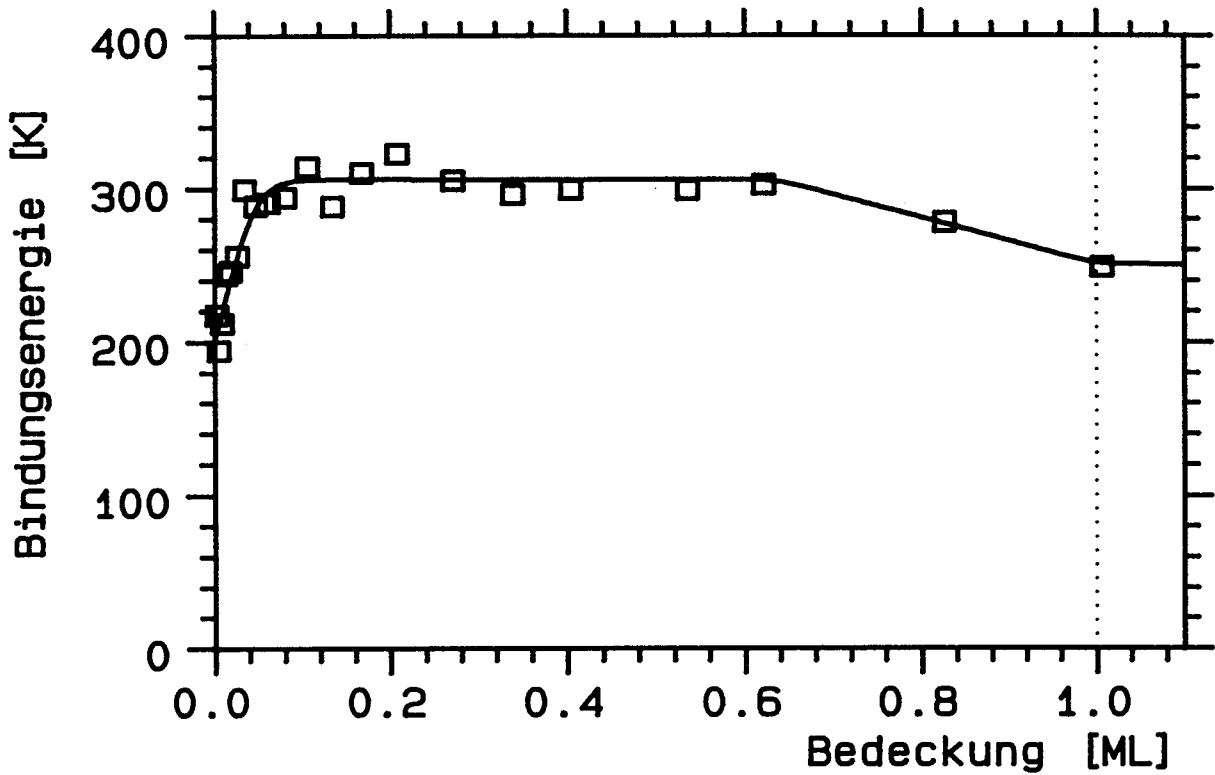


Abbildung V.E.21: Bindungsenergie von Neon auf der kohlenstoffverunreinigten Probe C1 in Abhängigkeit von der Startbedeckung. Die Daten wurden aus den Anstiegsflanken der ungetemperten Spektren aus Abb. V.B.12 gewonnen.

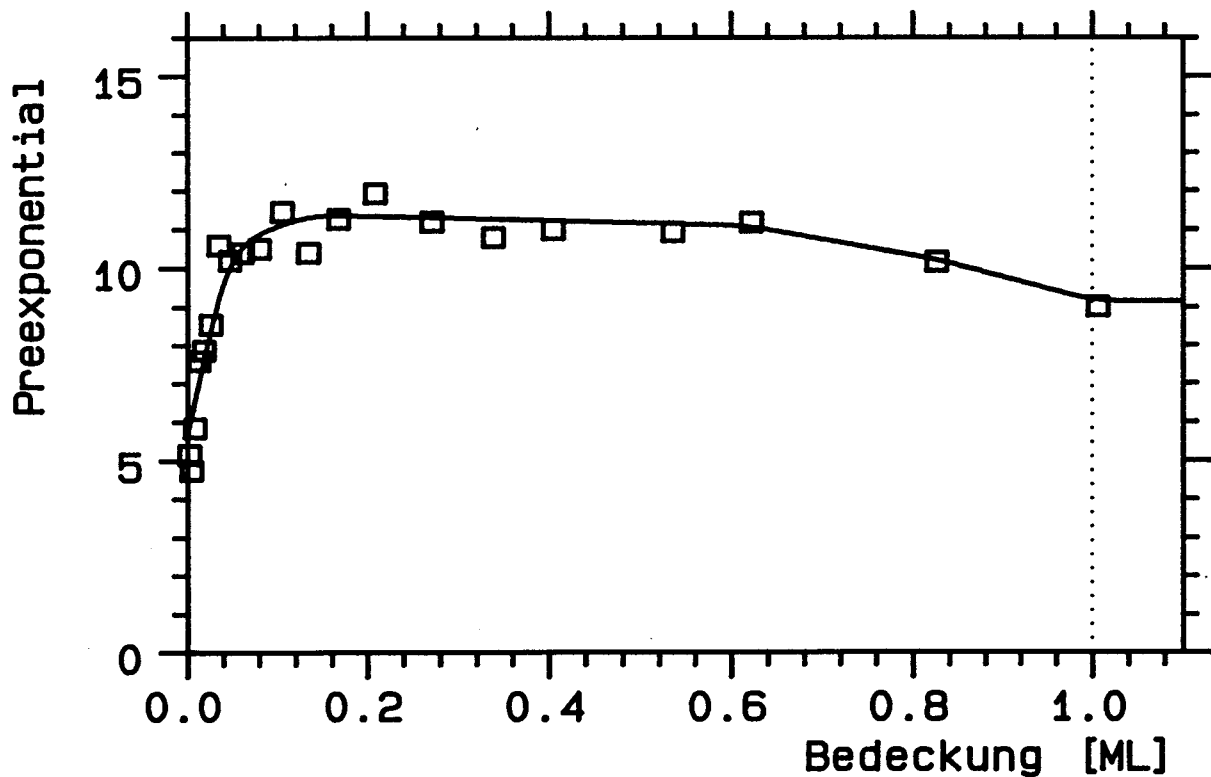


Abbildung V.E.22: Vorfaktor der Desorption von Neon auf der kohlenstoffverunreinigten Probe C1 in Abhängigkeit von der Startbedeckung. Die Daten wurden aus den Anstiegsflanken der Spektren aus Abb. V.B.12 gewonnen.

die Auswertung der in Abb.B.30 dargestellten getemperten Spektren auf der kohlenstofffreien Probe C1.

Der Mittelwert der Bindungsenergie liegt mit 320 K geringfügig höher als im ungetemperten Fall. Nahe der Vollbedeckung, im Zwischenzustand, ist hier deutlich ein Abfall der Desorptionsenergie zu beobachten. Es müssen zwei Bereiche der Flanke unterschieden werden, der nahe dem Maximum, hier mit Quadraten markiert, und der Bereich bei kleinen Raten bis ca. 0.01 ML/s, der durch Sterne dargestellt wird. Da im Zwischenzustand nur kleine Raten bis zu 0.01 ML/s auftreten, geben die Sterne dessen Eigenschaften wieder. Die Desorptionsenergie im Zwischenzustand liegt bei ca. 240 K, ein Wert, der nur unwesentlich größer als die Multilagendesorptionsenergie ist. Auch die Flanke nahe dem Maximum zeigt eine flachere Steigung, also geringere Bindungsenergie, was u.U. auf restliche Entropieeinflüsse zurückzuführen ist.

Im NB-Bereich, dessen Grenze hier bei ca. 0.04 ML liegt, ist ein wesentlich geringerer Abfall (50 K) zu beobachten als bei den ungetemperten Spektren (115 K). Dies äußert sich auch in einem konstanteren Vorfaktor, der 'lediglich' um 3 Zehnerpotenzen abfällt statt um 6. Eine Korrektur durch Berücksichtigung der Ordnung ändert daran nichts wesentliches.

Der Vorfaktor liegt insgesamt mit einem Mittelwert von ca.  $\log(k) = 11.5$ , wie auch die Bindungsenergie, geringfügig über dem Wert der ungetemperten Spektren. Beide Unterschiede sind nicht signifikant. Im Bereich des Zwischenzustandes fällt der Vorfaktor ab, der Verlauf ist jedoch wesentlich unklarer als es in Abb.18 den Anschein hat. Die Auswertung anderer getemperter Spektren weist zum Teil einen wesentlich geringeren Abfall auf oder zeigt größere Unterschiede zwischen dem oberen und dem unteren Teil der Flanke. Insgesamt können die Parameter des Zwischenzustandes bei Neon nicht mit der für sinnvolle Aussagen nötigen Präzision bestimmt werden.

Jetzt soll auf den Einfluß der Probenbeschaffenheit und der Präparation eingegangen werden. In Abb.19 und 20 sind die Desorptionsparameter der Proben A und B sowie in Abb.21 und 22 die der Probe C1 dargestellt, entsprechend der in Abb.B.10, B.11 und B.12 dargestellten Spektrenserien. In jedem Fall sind die Proben kohlenstoffkontaminiert.

Auf den beiden defektreichen Proben A und B fällt auf, daß der Abfall der Desorptionsenergie nahe der Vollbedeckung fehlt. Dieser Trend setzt sich auch in dem nicht dargestellten Bedeckungsbereich fort. Auf der Probe A ist ein leichter, nichtsignifikanter Anstieg der Desorptionsenergie zu kleinen Bedeckungen hin zu beobachten. Der zuvor beobachtete Abfall an der Regimegrenze kann nicht bestätigt werden, da Spektren mit geeigneter Bedeckung nicht aufgenommen wurden. Auf der Probe B findet er erwartungsgemäß bei ca. 0.05 ML statt.

Der Preexponential verhält sich gemäß dem Kompensationseffekt: Bei Annäherung an die Monolage fehlt der zuvor beobachtete Abfall und im NB-Regime erfolgt der Abfall auf der Probe B. Die Mittelwerte unterscheiden sich von den diskutierten Werten. Für die Probe A gilt  $E = 290$  K und  $\log(k) = 10.5$ , für die Probe B gilt  $E = 280$  K

und  $\log(k) = 10.2$ . Eine Bedeckungsabhängigkeit ist im HB-Bereich nicht sichtbar, der NB-Bereich ist durch die Probleme mit der Flanke bei ungetemperten Spektren nicht auswertbar.

Auf der wesentlich defektärmeren Probe C1 kann wieder der Abfall 'nahe' der Vollbedeckung für Desorptionsenergie und Preexponential beobachtet werden. Abb.15 und 21, die sich durch die Menge des koadsorbierten Kohlenstoffs unterscheiden, zeigen praktisch gleichen Verlauf der Desorptionsenergie. Auch der Mittelwert im HB-Regime ist gleich und der Preexponential weist fast keine Unterschiede auf. Betrachtet man die Originalspektren, so kann man jedoch einen deutlichen Unterschied in der Breite des Driftbereichs der Anstiegsflanke erkennen, der bereits diskutiert wurde. In Desorptionsenergie oder Vorfaktor ist davon fast nichts zu bemerken, außer einem gemeinsamen leichten Anstieg der beiden Größen bei Bedeckungen, die sich der unteren Grenze des HB-Regimes nähern. Dadurch wird deutlich, daß Bindungsenergie und Vorfaktor keine 'guten' (orthogonalen) Parameter zur Beschreibung der Desorption sind. Der Kompensationseffekt täuscht offensichtlich Informationen vor, was keine Eigenschaft der HRTPD-Methode, sondern des verwendeten 'Koordinatensystems' ist.

Alternativ bietet sich als Wertepaar die Desorptionsenergie  $E$  [K] und die genormte Desorptionstemperatur  $T_M$  [K] an, bei der die Rate  $r = 1$  ML/s ist. Es gilt:

$$T_M = E/k * 1/\ln(k_0) \quad (\text{V.E.1})$$

Anschaulich entspricht  $T_M$  einem horizontalen Schnitt der Kurven bei 1 ML/s. Der Kompensationseffekt, der durch eine Verflachung der Flanke  $E$  und  $k$  gegensinnig beeinflusst, hat auf  $T_M$  kaum Auswirkungen. Die Interpretierbarkeit dieses Wertepaars ist jedoch weniger einfach.

Eine andere Möglichkeit liegt in der Verwendung des chemischen Potentials, das durch die Gleichung

$$\mu N = E - kT[\ln(k_0) - \ln(kT/h) - \ln(s) - 1] \quad (\text{V.E.2})$$

gegeben ist, als 2. Parameter neben der Energie. Denkbar wäre eine äquivalente Größe, die den oft nicht bekannten Haftfaktor zunächst willkürlich  $s = 1$  setzt. Diese Größe hätte eine interpretierbare physikalische Bedeutung.

#### V.E.1.e Parameterbestimmung aus TPD-Isosteren

Die etablierte Methode zur Ermittlung der Bedeckungsabhängigkeit von Vorfaktor und Desorptionsenergie ist die Auswertung von Isosteren, die meist aus bedeckungsvariierten Spektrenserien gewonnen werden. Extrahieren wir aus dem vorhandenen Datenmaterial die Parameter auch auf diesem Weg.

In Abb.23 wird die bekannte Serie von Abb.B.18 auf der sauberen Probe C1 analysiert. Das Vorgehen ist folgendermaßen: Aus der TPD-Serie werden bei 500 äquidistanten

Bedeckungen von allen 24 Spektren die Raten gegen die Temperatur aufgetragen. Für jede dieser Bedeckungen ergibt sich also ein Satz von Punkten, deren Zahl mit wachsender Bedeckung bis auf 2 abnimmt, da immer weniger Spektren die notwendige Mindestbedeckung aufweisen. Durch jeden dieser Punktsätze wird in logarithmisch/inverser Darstellung eine Gerade gelegt, wodurch sich Desorptionsenergie und Vorfaktor ergeben.

In Abb.23 sind verschiedene so gewonnene Energien eingezeichnet. Sie kommen durch unterschiedliche Auswahl der Punkte zustande, die zu der Ausgleichsgeraden beitragen. Es ist wichtig die 'richtigen' Punkte einzubeziehen: Neben der von Kreuzer und Payne angesprochenen prinzipiellen Schwierigkeit, das 2-Phasengebiet betreffend, treten gravierende experimentelle Probleme auf. Es ist nicht mehr trivial den Punktesätzen anzusehen, ob ein Zahlenpaar aus einem sinnvollen Bereich der Ursprungsspektren stammt. Die Zahl der Spektren, die ausreichende Startbedeckung für einen bestimmten Schnitt aufweisen, steigt mit fallender Bedeckung. Wird ein Spektrum, das gerade ausreichende Bedeckung aufweist, mit in die Auswertung einbezogen, so wird die Rate im untersten Teil der Anstiegsflanke verwendet, wo sie ungenau ist (Untergrund). Es ist daher sinnvoll, die Punkte zu verwerfen, bei denen Startbedeckung und Rasterbedeckung zu nahe beieinander liegen.

Die Sterne in Abb.23 sind aus der Verwendung aller Punkte hervorgegangen. Die Dreiecke sind durch Verwerfen des Punktes mit der höchsten Bedeckung entstanden, die Quadrate durch Verwerfen der beiden Punkte mit der höchsten Bedeckung und damit geringsten Rate.

Man sieht gravierende Unterschiede zwischen der unterschiedlichen Punktauswahl. Die Sterne weisen im Abstand der Startbedeckung der Ursprungsspektren massive Einbrüche auf, die auf die Einbeziehung von Datenpaaren aus dem Vorbereich der Anstiegsflanke zurückzuführen sind. In diesem Spektrensatz ist es bei Bedeckungen unterhalb von 0.8 ML daher notwendig, diese Punkte nicht mit in die Auswertung einzubeziehen. Die Dreiecke gewähren den ausreichenden 'Sicherheitsabstand', der in den meisten Fällen genügt. Bei hohen Bedeckungen zwischen 0.7 und 0.8 ML führt jedoch die geringe Zahl von Meßpunkten, nämlich zwei, zu einem unsinnigen Verlauf. Der gleiche Effekt ist bei den Quadraten und einer entsprechend geringeren Bedeckung zwischen 0.6 und 0.7 ML zu beobachten. Daneben führt die geringere Punktzahl aber auch z.B. bei ca. 0.35 ML zu ähnlichen Abweichungen. Es ist daher nicht vorhersehbar, welches die 'richtigen' Punkte sind; hier wurden sie definiert durch einen glatten Verlauf des Ergebnisses bzw. Übereinstimmung mit HRTPD-Resultaten.

Man kann argumentieren, daß die Zwischenauflösung von 500 Punkten der ursprünglichen Zahl von Spektren völlig unangemessen ist, und daher eine unzutreffende Genauigkeit vorgespiegelt wird; durch Reduktion der Punktzahl ließe sich dieser Effekt beseitigen. Dies ist falsch, da durch eine geringere Punktzahl nur ein willkürlicher der hier dicht liegenden Punkte herausgegriffen wird. Kombiniert man dieses Verfahren noch mit der 'physikalischen Intuition', die sagt wie der Verlauf auszusehen hat, und wählt die

Punkte der Ausgleichsgeraden danach passend aus, so kann man zwar zu konsistenten Daten gelangen, nicht jedoch zu verlässlichen.

Die Ursache der Streuung liegt einerseits in der mangelnden Konstanz der Raten- und Temperaturmessung zwischen zwei beliebigen Spektren, andererseits in der nicht erfüllten Bedingung des Gleichgewichts. Zur Meßgenauigkeit: Im Extremfall kann es bei Neon vorkommen, daß sich die Flanken von zwei Spektren aufgrund von nicht eichbaren Verschiebungen der Temperaturachse schneiden. Bei der HRTPD-Methode sind ein oder höchstens zwei Spektren betroffen, deren Preexponential geringfügig falsch ist. Bei der Isosterenmethode werden durch die Mittelung alle Spektren in je 1 bis 2 Punkten betroffen. Das Ausmaß ist nicht abschätzbar, da die wechselseitigen Einflüsse unterschiedlicher Streuung nicht überschaubar sind. Jetzt zur Ermittlung der Geradenparameter: Neon ist problematisch hinsichtlich der Temperaturmessung, Schwierigkeiten, die zu ungenauen Wertepaaren Rate/Temperatur, führen treten jedoch auch bei der Auswertung anderer Edelgase aufgrund der Nichtgleichgewichtssituation auf. Dieser Effekt ist sehr wesentlich, wie auch die Heizratenvariation noch zeigen wird.

Eine Aufspaltung in zwei Bereiche, gemäß dem Vorschlag von Kreuzer und Payne, erwies sich als nicht sinnvoll, da die Willkür und die Streuungen dadurch erheblich gesteigert worden wären.

Vergleichen wir trotz der starken Schwankungen den Verlauf der Desorptionsenergie mit den HRTPD-Ergebnissen, so sehen wir gute Übereinstimmung im NB-Regime, und etwas schlechtere im Bereich hoher Bedeckungen. Gerade im Bereich der hohen Bedeckungen erwartet man jedoch gute Übereinstimmung, da hier die gleichen Bereiche der Spektren ausgewertet werden. Die Abweichungen sind vermutlich auf die diskutierten Temperatur- und Ratenfehler zurückzuführen. Für den NB-Bereich liefert die Isosterenmethode eine gute Bestätigung der HRTPD-Resultate. Der Mittelwert liegt mit ca. 325 K über dem Wert der HRTPD-Auswertung, jedoch nicht signifikant.

Der Preexponential kann aus den Punktsätzen natürlich genauso gewonnen werden und ist in Abb.24 dargestellt. Gemäß dem Kompensationseffekt treten die gleichen Schwankungen auf wie in der Desorptionsenergie. Auch sein Mittelwert ist mit ca.  $\log(k) = 11.5$  geringfügig größer als der HRTPD-Wert und der Abfall bei hohen Bedeckungen ist etwas stärker. Betrachten wir ein getempertes Spektrum, um die Schwierigkeiten bei kleinen Bedeckungen zu reduzieren. Abb.25 und 26 zeigen die zu Abb.17 und 18 korrespondierenden Daten der in Abb.B.30 dargestellten getemperten Schichten auf C1. Das Ergebnis ist völlig unbrauchbar. Die niedrige Zahl der Spektren ist dafür nur zu einem geringen Teil verantwortlich. Die etwas schärfere Struktur, gekoppelt mit einer Startbedeckungsabhängigkeit der Rate, spielt eine wesentliche Rolle. Im Kapitel I werden die Ursachen detailliert diskutiert. Ähnlich unbrauchbare Ergebnisse liefert die Auswertung der Serie B.10 auf der Probe A. Die Serie B.11 auf der Probe B ergibt interpretierbare Ergebnisse, die jedoch deutlich schlechter sind als Abb.23 und 24. Die Spektren der kohlenstoffverunreinigten Probe C1 (B.12) lassen sich ebenfalls auswerten,

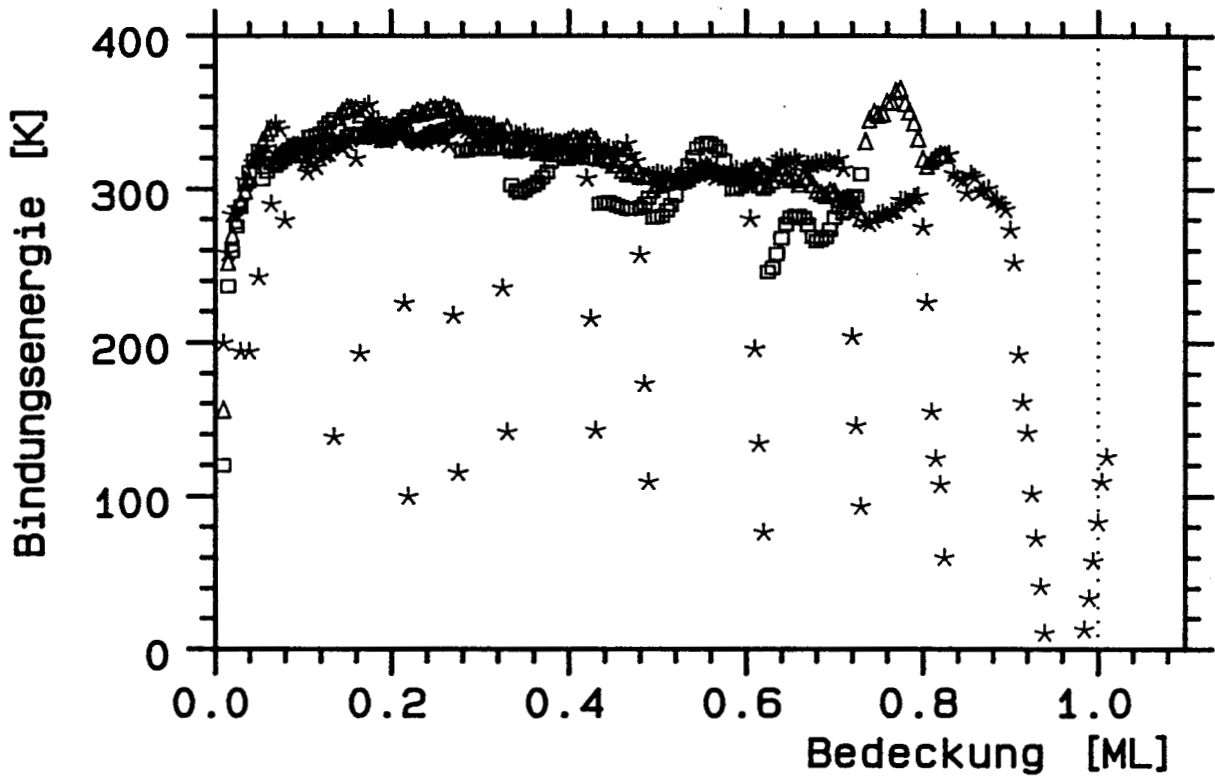


Abbildung V.E.23: Aus Isosteren gewonnene Bindungsenergie für die ungetemperten Spektren der Abb. V.B.18 gegen die aktuelle Bedeckung. Die Symbole stehen für verschiedene Auswahl der Isosteren-Punkte (siehe Text). (Vgl. Abb. 15)

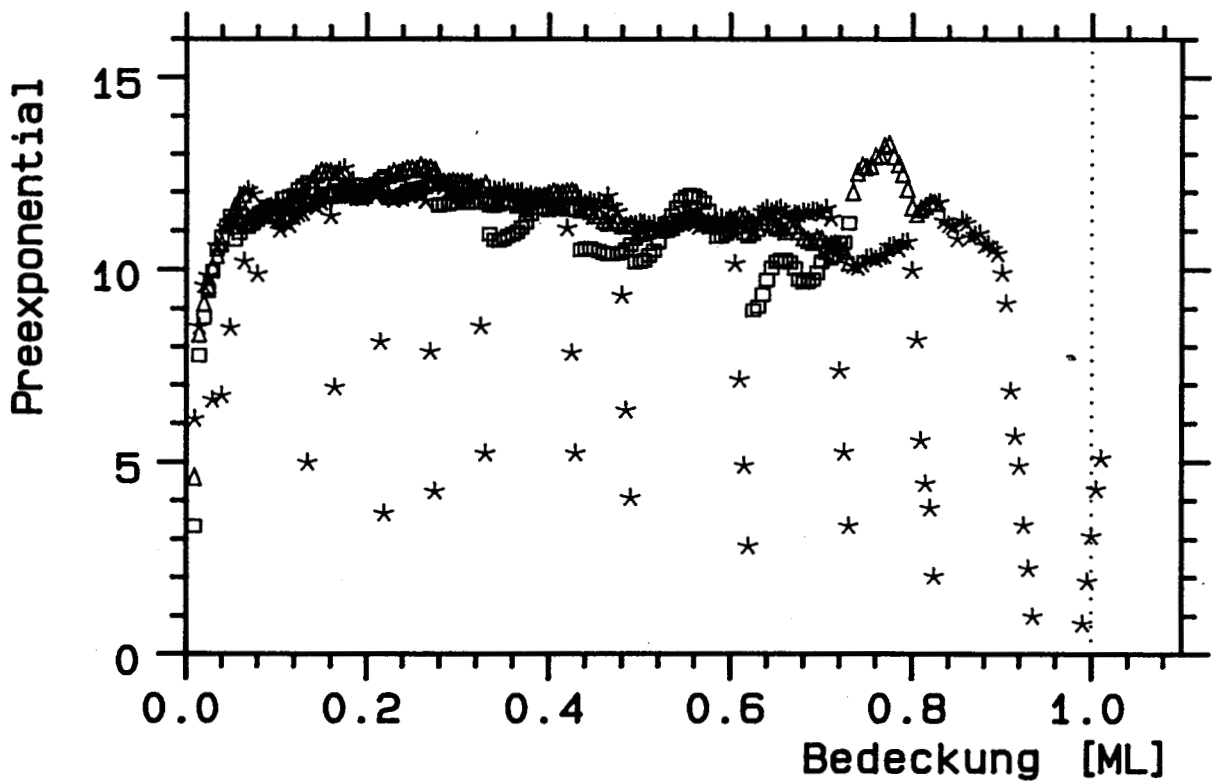


Abbildung V.E.24: Aus Isosteren gewonnener Vorfaktor für die Spektren der Abb. V.B.18 gegen die aktuelle Bedeckung. Es wurden unterschiedlich viele Punkte der Isosteren berücksichtigt (verschiedene Symbole). (Vgl. Abb. V.E.16)

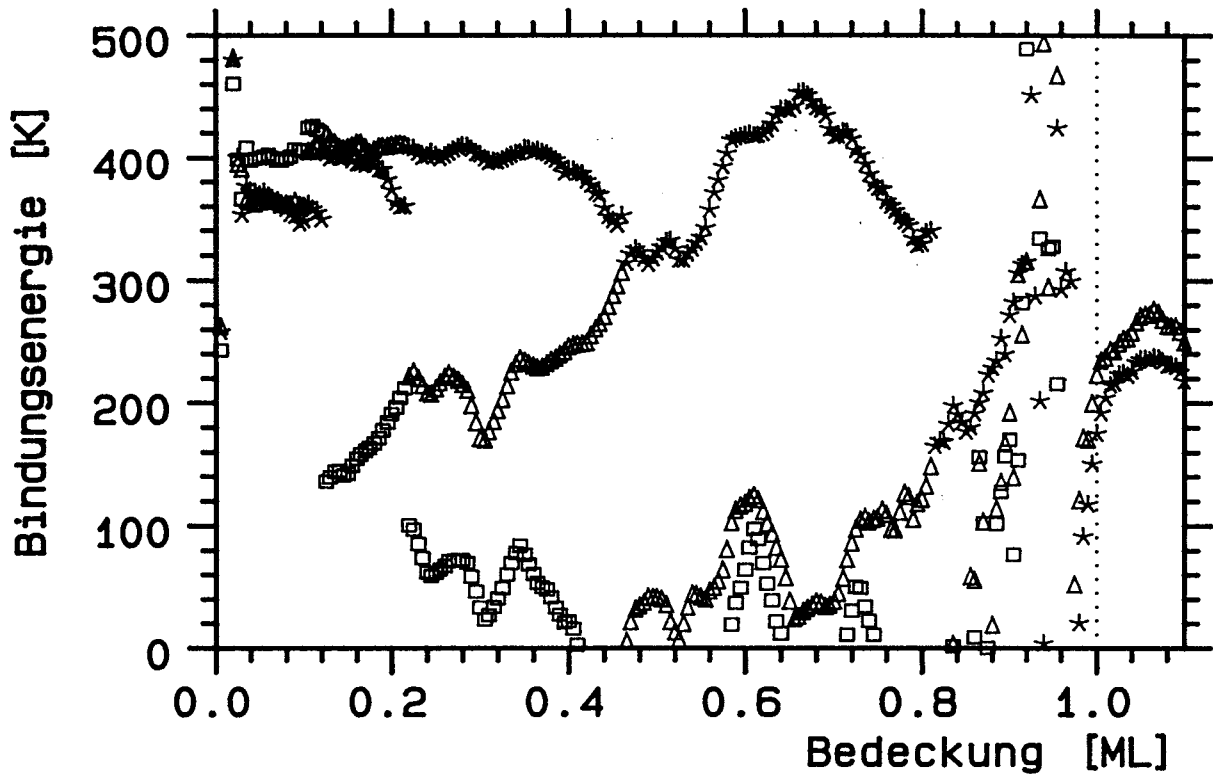


Abbildung V.E.25: Isostere Bindungsenergie für die getemperten Neon-Spektren der Abb. V.B.30 gegen die aktuelle Bedeckung. Die Symbole stehen für verschiedene Auswahl der Isosteren-Punkte. (Vgl. Abb. V.E.17)

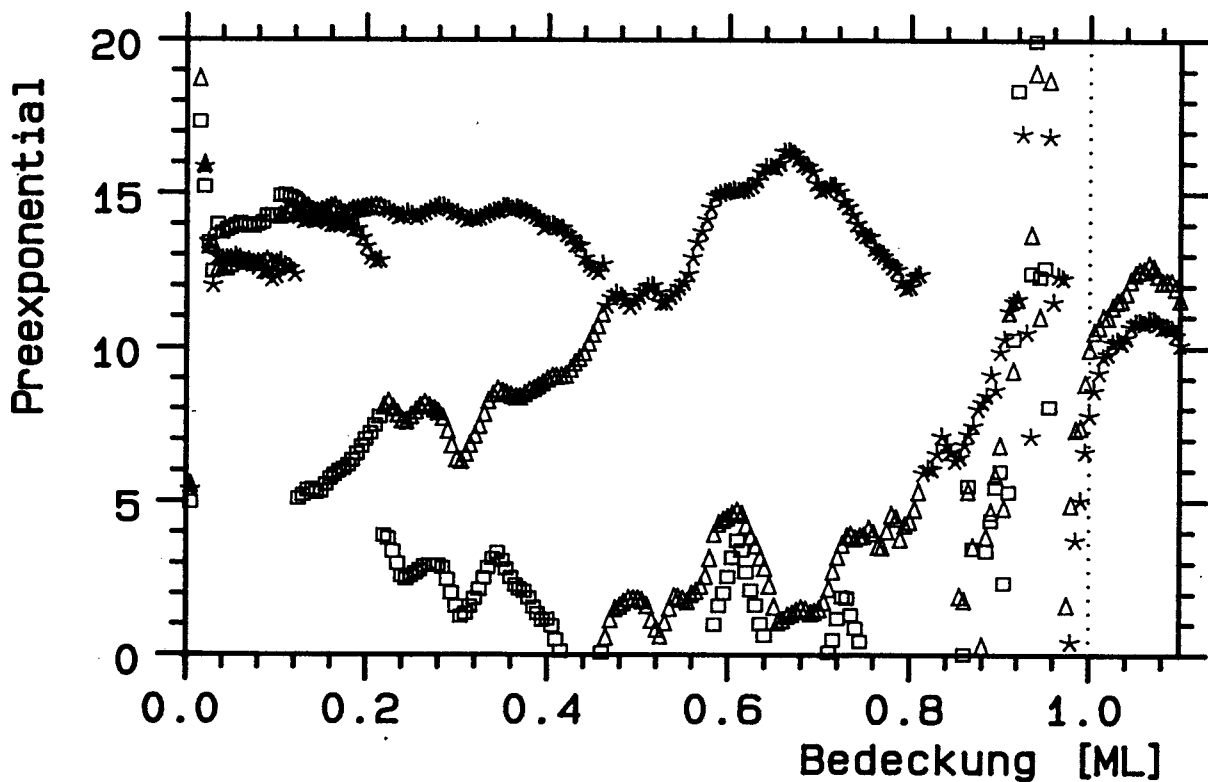


Abbildung V.E.26: Isosterer Vorfaktor für die Spektren der Abb. V.B.30 gegen die aktuelle Bedeckung. Es wurden unterschiedlich viele Punkte der Isosteren berücksichtigt (verschiedene Symbole). (Vgl. Abb. V.E.18)



jedoch auch hier nur unter Zuhilfenahme der Intuition. Neue Informationen lassen sich dadurch nicht gewinnen, weshalb auch auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet wird.

Damit wird die isostere Auswertung der bedeckungsvariieren Spektrensätze abgeschlossen. Zusammenfassend kann man sagen, daß zumindest bei den für Neon geltenden Randbedingungen keine zuverlässigen Informationen gewonnen werden können. Trotzdem ist die Methode der isosteren Auswertung nicht vollständig unbrauchbar. Es wird vermutet, daß die Startbedeckung ein entscheidender verdeckter Parameter ist, der die sinnvolle Auswertung verhindert. Blicke er konstant, bei gleichzeitiger Variation der Temperatur, sollten sich vernünftige Daten ergeben. Die Heizratenvariation als Quelle der Isosteren erfüllt diese Bedingung:

In Abb.B.32 wurde die Heizrate zwischen 0.01 und 2 K/s variiert. Legen wir der Isostereauswertung diese Serie zugrunde, so ergeben sich Abb.27 und 28. Zweierlei fällt auf: Erstens ist das Ergebnis trotz der geringen Spektrenzahl sehr glatt und weist keinerlei Ähnlichkeit mit dem zerklüfteten Verlauf der bedeckungsvariieren Spektren auf. Zweitens liegt der Mittelwert der Bindungsenergie mit 460 K deutlich über dem Wert, der sich aus den beiden anderen Verfahren ergibt. Auch der Preexponential ist, entsprechend dem Kompensationseffekt, erheblich größer, sein Mittelwert liegt bei ca.  $\log(k) = 17.5$ .

Wenden wir uns zunächst dem ersten Punkt zu. Die Spektren der Abb.B.32 sind in ihrer relativen Lage nicht besser definiert als z.B. die der Abb.B.18, sondern eher schlechter. Die Qualität der Rate ist durch die extremen Heizraten ebenfalls schlechter. Der einzige Unterschied, der das glattere Gesamtergebnis erklärt, ist die Konstanz der Startbedeckung. Dies ist ein starker Hinweis auf die Relevanz der Startbedeckung als Parameter.

Nun zum Mittelwert der Energie. In Abb.B.32 kann man sehen, daß die Anstiegsflanken bei unterschiedlichen Heizraten nicht aufeinanderliegen, wie es in allen Simulationen der Fall ist. Da man mittels der Isosteren die Steigung verschiedener Punkte gleicher Bedeckung miteinander vergleicht, also z.B. die Maxima, ist es leicht, anhand der Originalspektren zu sehen, daß sich die Steigung der Flanke und der gedachten Linie durch die Maxima unterscheiden. Die gedachte Linie ist erheblich steiler als die Flanken, die durch Isosteren ermittelte Energie also größer. Da diese Verschiebung bei konstanter Heizrate und variabler Bedeckung nicht auftritt, stimmen die Isosteren aus Spektren variabler Bedeckung in den auswertbaren Fällen mit den HRTPD-Werten grob überein.

Vor der weiteren Diskussion des Verlaufs, wird eine zweite Spektrenserie mit eingebracht. Abb.29 zeigt Heizratenvariation zwischen 0.01 und 1 K/s einer ungetemperten Schicht. Die korrespondierende Energie und Vorfaktor sind in Abb.30 und 31 zu sehen. Die Mittelwerte sind mit 380 K und  $\log(k) = 14.2$  geringer als in Abb.27 und 28. Das Spektrum mit 0.01 K/s fällt etwas aus dem Rahmen, wie die Unterschiede im Verlauf zeigen, wenn man dieses Spektrum unberücksichtigt läßt (Dreiecke und Quadrate). In beiden Fällen ist ein Abfall der Desorptionsenergie sichtbar beim Überschreiten der 1. ML.

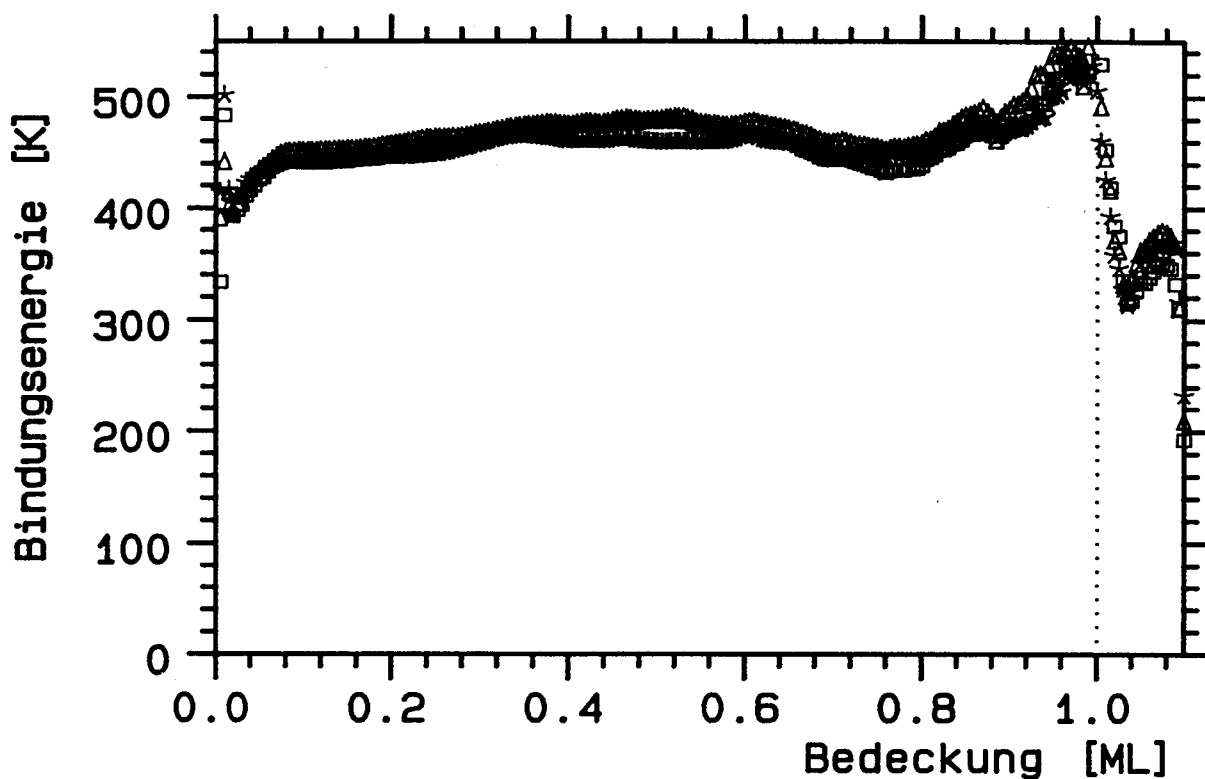


Abbildung V.E.27: Aus Isosteren gewonnene Bindungsenergie von Neon für die heizratenvariieren Spektren der Abb. V.B.32 gegen die aktuelle Bedeckung. Die Symbole stehen für verschiedene Auswahl der Isosteren-Punkte.

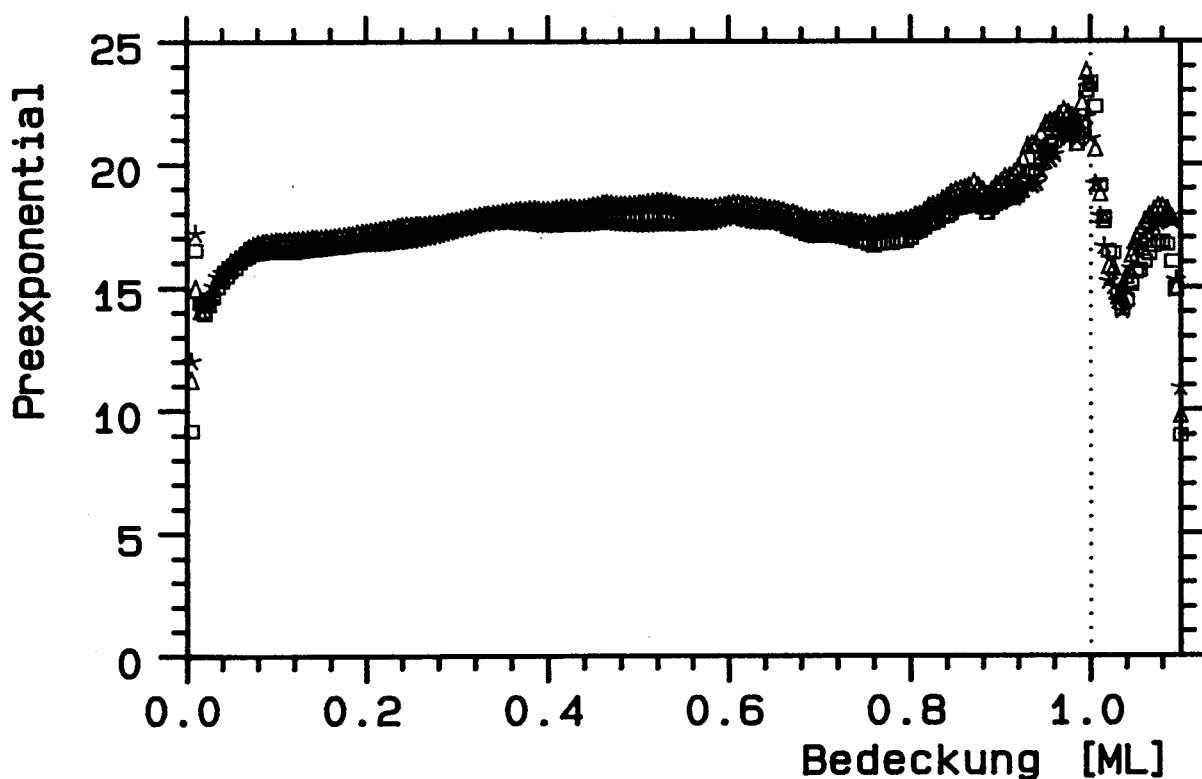


Abbildung V.E.28: Isosterer Vorfaktor für die heizratenvariieren Spektren der Abb. V.B.32 gegen die aktuelle Bedeckung. Es wurden unterschiedlich viele Punkte der Isosteren berücksichtigt.

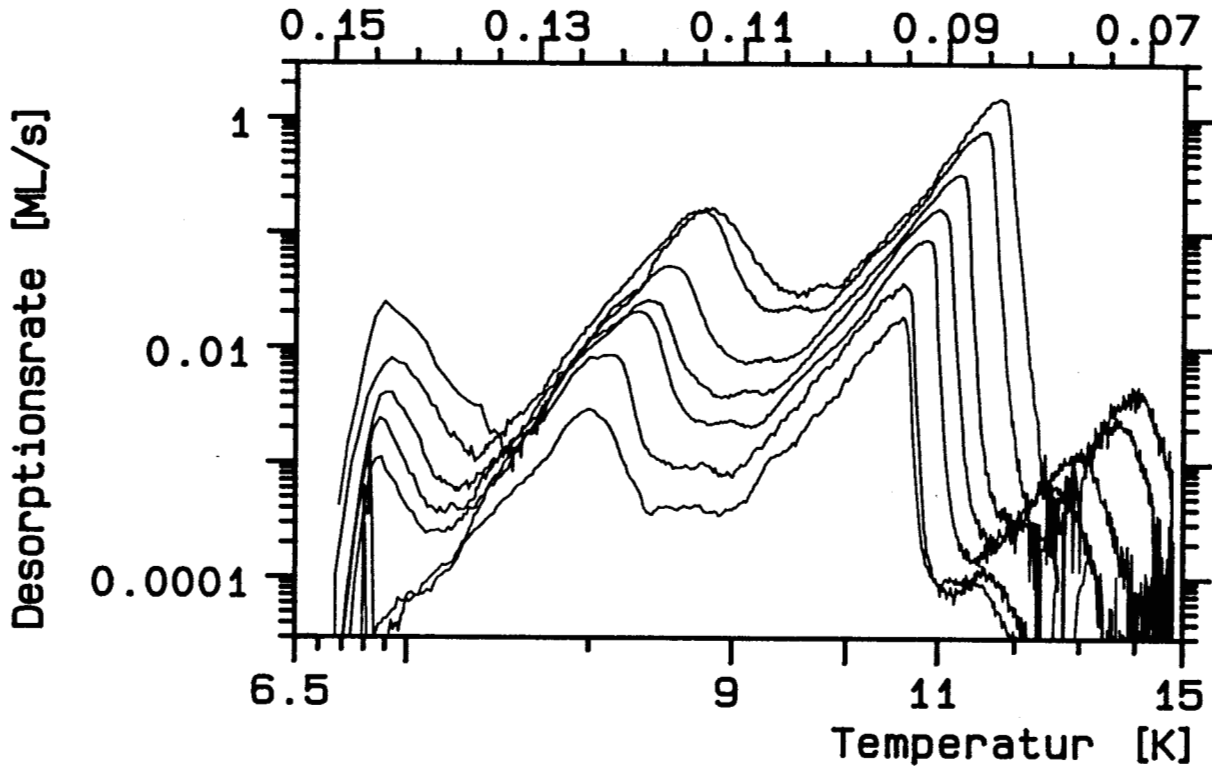


Abbildung V.E.29: Abb. V.E.29 zeigt einen weiteren Satz heizratenvariiertes Neon-TPD-Spektren mit ca. 1.2 ML Startbedeckung auf der Probe C1. Die Heizrate betrug 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 und 1 K/s.

Auch der aus der HRTPD-Auswertung bekannte Abfall im NB-Bereich ist sichtbar, wenn auch in geringerem Ausmaß. In Abb.27 und 28 findet weiter ein erheblicher Anstieg in beiden Parametern kurz vor der Grenze der 1. ML statt. Aus den Originalspektren ist er höchstens in Form eines Normierungsproblems greifbar.

Damit ist nachgewiesen, daß unter Bedingungen, in denen die Startbedeckung eine Rolle bei der Charakterisierung der Schicht spielt, isostere Auswerteverfahren in Verbindung mit bedeckungsvariierten Serien zu unsinnigen Ergebnissen führen. In solchen Fällen ist es jedoch möglich, die Isosterenauswertung mittels Heizratenvariation durchzuführen, wenn sichergestellt ist, daß das durch den Temperaturverlauf hervorgerufene Nichtgleichgewicht keine Rolle spielt.

Fassen wir die Ergebnisse der TPD-Daten der Neonmonolage zusammen:

Die Bindungsenergie liegt auf der kohlenstofffreien glatten Probe im Hochbedeckungsregime, also zwischen 0.025 und 1.0 ML, bei 305 K mit einem Vorfaktor von  $\log(k) = 11.0$ . Tempern der Schicht hat insignifikant geringen Einfluß auf das HB-Regime, Desorptionsenergie und Vorfaktor steigen auf 320 K und 11.5. Eine defektreiche Oberfläche weist eine geringere mittlere Desorptionsenergie von ca. 280 K mit einem Vorfaktor von  $\log(k) = 10.2$  auf. Durch Kohlenstoffkoadsorption werden beide Größen nicht merklich beeinflusst, obwohl deutliche Unterschiede in den Ausgangsdaten sichtbar sind. Die Ursache dieses Paradoxons liegt in dem insuffizienten 'Koordinatensystem'  $E/k$ : Durch den Kompensationseffekt werden  $E$  und  $k$  mit so starken uninteressanten Schwankungen beaufschlagt, daß die in den Originaldaten

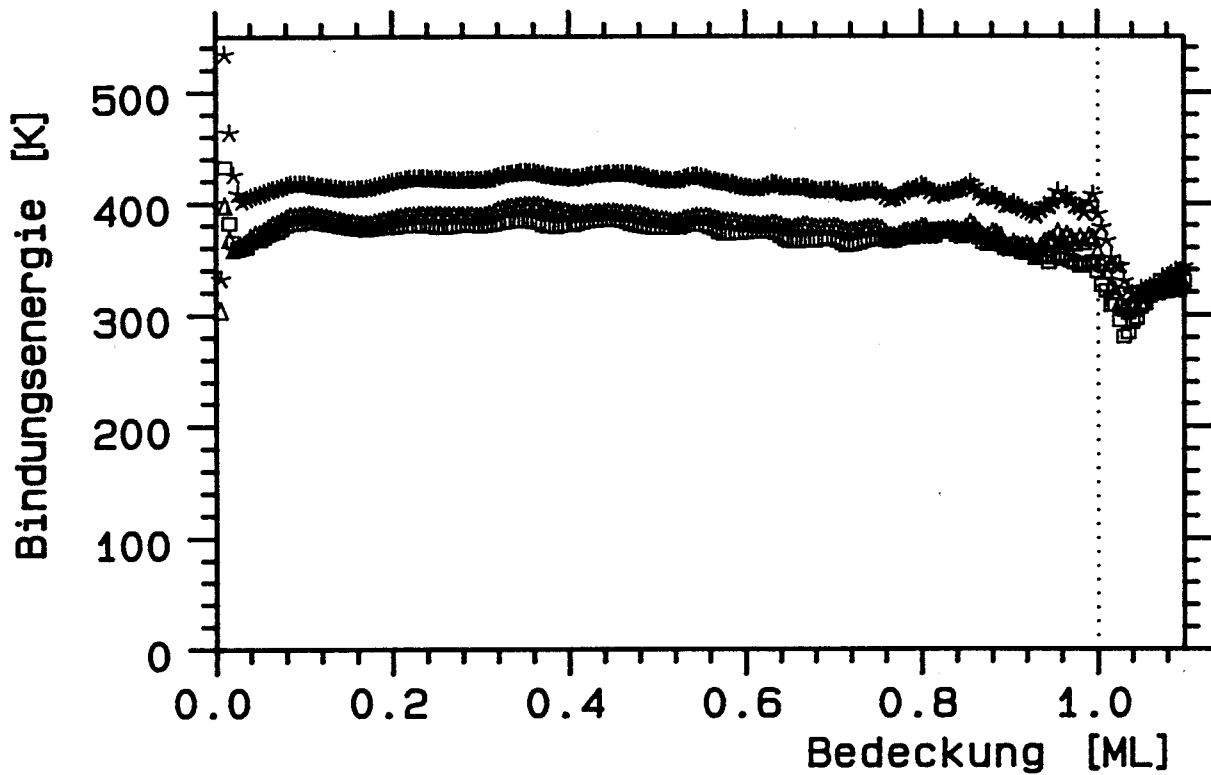


Abbildung V.E.30: Isostere Bindungsenergie von Neon für die heizratenvariieren Spektren der Abb. V.E.29 gegen die aktuelle Bedeckung. Die Symbole stehen für verschiedene Auswahl der Isosteren-Punkte.

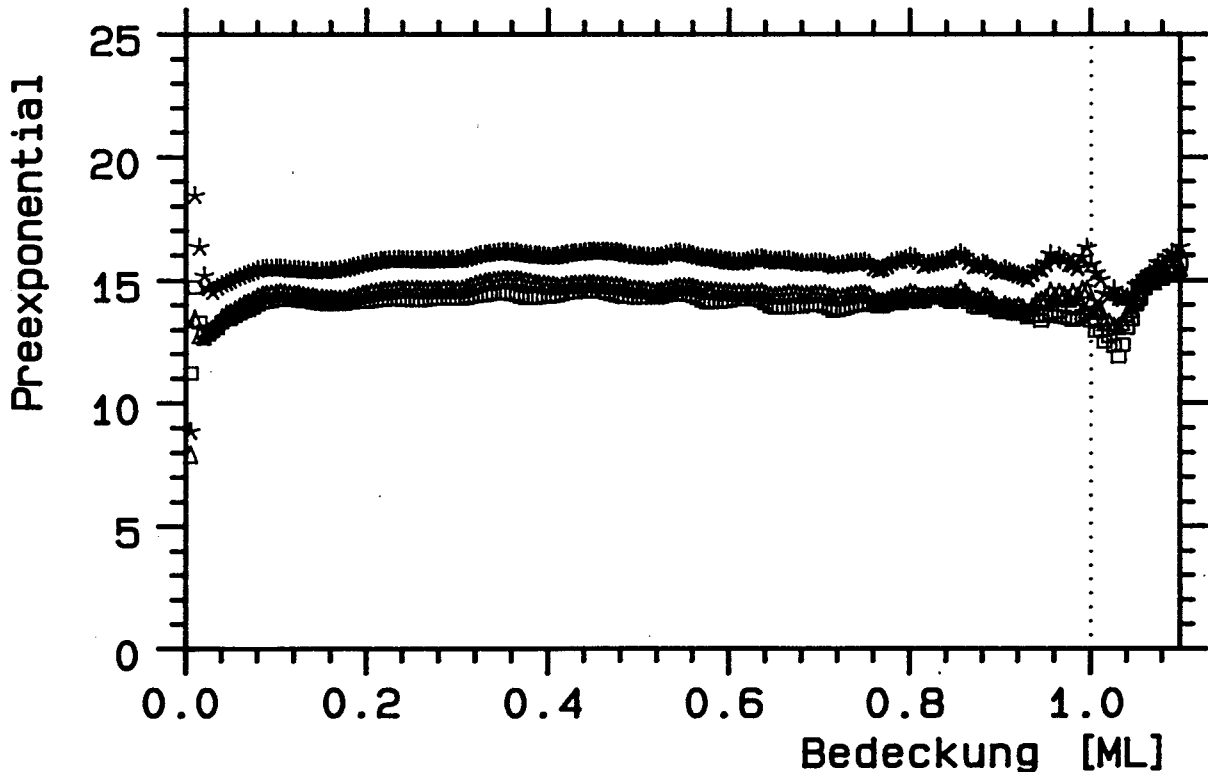


Abbildung V.E.31: Isosterer Vorfaktor für die heizratenvariieren Neon-Spektren der Abb. V.B.32 gegen die aktuelle Bedeckung. Wieder wurden unterschiedlich viele Punkte der Isosteren berücksichtigt.

enthaltene Information nicht mehr sichtbar ist.

Der Zwischenzustand nahe 1 ML kann nur bei getemperten Spektren gemessen werden, seine Desorptionsparameter sind mit großen Unsicherheiten behaftet, sie betragen etwa  $E = 240$  K und  $\log(k) = 11.5$ .

Im Niederbedeckungsregime unter 0.025 ML fallen Desorptionsenergie und Vorfaktor deutlich ab, bei ungetemperten Spektren bis auf 190 K und  $\log(k) = 4.5$  für 0.002 ML, im Fall der ungetemperten Spektren bis auf 280 K und  $\log(k) = 9$  bei 0.01 ML. Im ungetemperten Fall sind Anteile von ungleichmäßigen Schichtverteilungen in der Auswertung enthalten, die das Ergebnis über den Kompensationseffekt zu niedrigeren Werten verfälschen. Die getemperten Spektren enthalten nur noch einen geringen Anteil davon, der Abfall, nicht jedoch sein Ausmaß, ist vermutlich signifikant. Die Auswirkungen von Defekten und Kohlenstoffverunreinigungen sind gering und beschränken sich überwiegend auf die Verschiebung der Regimegrenze.

Die Berücksichtigung der Ordnung im Vorfaktor liefert keine neuen Erkenntnisse, da bereits ohne diese Korrektur im HB-Bereich zum Teil ein Anstieg mit sinkender Bedeckung auftritt, der durch die Einbeziehung der positiven Ordnung in den Vorfaktor eher verstärkt wird. Eine repulsive laterale WW, äquivalent zu einem solchen Anstieg der Desorptionsenergie mit sinkender Bedeckung, macht keinen Sinn. Im NB-Bereich ist die Korrektur durch die Ordnung bei weitem nicht ausreichend, um den starken Abfall zu kompensieren.

Mittels isosterer Auswertung lassen sich aus den bedeckungsvariieren Spektren keine sinnvollen Ergebnisse gewinnen, da Nichtgleichgewicht im Sinne von Startbedeckungsabhängigkeit herrscht. Aus den heizratenvariieren Spektren läßt sich die Desorptionsenergie zu 380 K bis 460 K bestimmen, mit einem Vorfaktor zwischen  $\log(k) = 14.2$  und 17.5. Die Diskrepanz zur HRTPD-Methode ist in den Ausgangsspektren bereits ohne Hilfsmittel sichtbar. Sie äußert sich in der Parallelversetzung der heizratenvariieren Anstiegsflanken. Eine Erklärung dieses Effekts ist mit keinem bekannten Modell möglich.

## V.E.2 Argon

### V.E.2.a Vergleich der TPD-Spektren mit der Simulation

Argon ist in weiten Bereichen des Desorptionsverhaltens ähnlich dem Neon. Der Vergleich mit den Simulationsergebnissen kann daher kürzer ausfallen als dort. Abb.B.47 zeigt Submonolagen von Argon auf der Probe C1. Bis auf das Spektrum mit der geringsten Bedeckung, sie beträgt 0.028 ML, liegen die Anstiegsflanken aller Spektren sehr gut auf einer Geraden. Nach den Regeln von Redhead ergibt sich daraus die Ordnung  $m = 0$  für den HB-Bereich.

Die Spektren der Abb.B.48 wurden unter anderen Bedingungen aufgenommen; da jedoch der NB-Bereich sonst nicht untersucht wurde, wird er anhand dieser Serie auf der Probe C3 besprochen. Die Regimegrenze ist in guter Übereinstimmung mit der von Abb.B.47. Das erste Spektrum, das deutlich von der gemeinsamen Flanke abweicht, weist, nach Abzug des Peaks bei 45 K, eine Bedeckung von 0.025 ML auf. Die Ordnung des NB-Bereichs ergibt sich nach Redhead zu 2, wieder verbunden mit der Inkonsistenz, daß in dem einfachen Ordnungsbild damit eine Rekombination bei der Desorption verbunden ist, was bei Edelgasen natürlich keinen Sinn macht.

Jetzt zum Vergleich mit der Simulation. Die Desorptionsparameter wurden so gewählt, daß sie eine ähnliche Desorptionstemperatur ergeben wie Argon. Der Vergleich ist also in diesem Sinne 'realistischer' als im Falle von Neon. Abb.D.3 zeigt für  $m = 0$  gute Übereinstimmung mit dem Experiment, soweit es die ansteigende Flanke angeht, und ist in Übereinstimmung mit Redheads Regeln. Der Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$ , wie er in Abb.D.7 zu sehen ist, hat in dieser Form ebenso wie bei Neon keine Bedeutung, wie man am Fehlen des Knicks in der Flanke nahe der Bedeckung 1.0 ML erkennen kann. Für alle Modelle, die einen Faktor  $\Theta^m$  enthalten, gilt, daß die Drift der Flanke in der Simulation auf die gewählte Ordnung  $m = 0.25$  zurückzuführen ist. Im Experiment ergibt sich für Argon eher eine Ordnung von  $m = 0$ . Die übrigen Eigenschaften der Simulation werden davon nicht beeinflusst. Für die gemäßigte Form des Entropiefaktors, gemäß dem Modell 1c in Abb.D.11, fehlen ebenfalls die signifikanten Merkmale. Der temperaturlineare Beitrag  $kT/h$  aus dem Modell 1d kann prinzipiell nicht beobachtet werden (Abb.D.14) und die lineare Bindungsenergieänderung des Modells 1e (Abb.D.17 bzw. D.18) ist ebenfalls sicher unzutreffend.

Damit sind alle einphasigen Modelle betrachtet und wir wenden uns dem ersten Zweiphasenmodell 2 zu, das beliebigen Austausch zwischen den beiden Phasen zuläßt. In Abb.D.24 ist ein 'Kippen' der Anstiegsflanke sichtbar, das auf die unterschiedlichen Anteile der beiden Phasen mit verschiedener Bindungsenergie an der Gesamtrate zurückzuführen ist. Ein solcher Effekt fehlt im Experiment. Weiter endet in der Simulation das Koexistenzgebiet bei 0.1 ML, wodurch unterhalb dieser Bedeckung die Anstiegsflanke gemäß der dann wirksamen 1. Ordnung schnell zu höheren Temperaturen driftet. Diese Grenze ließe sich jedoch durch Änderung der Dichte von  $n = 0.1$  auf  $n = 0.025$  anpassen.

Das Anwachsen der Verrundung mit sinkender Bedeckung ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die bedeckungsabhängige Steigung der Flanke läßt dieses Modell jedoch ausscheiden, da die Ursache, die Unterschiede der Bindungsenergien, in der Simulation eher noch zu gering angenommen wurden.

Die Verbesserung und Erweiterung des Modells 2 durch eine thermodynamische Untermuerung von Kreuzer und Payne, das Modell 4, ist in Abb.D.46 dargestellt. Von den beiden kritischen Temperaturen kommt nur die höhere von 50 K in Betracht, da ein Sprung, wie er durch einen kritischen Punkt im Desorptionsbereich hervorgerufen würde, im Experiment fehlt. Die in der Simulation angenommenen Haftfaktoren 1 und 0.5 sind für Argon sehr realistisch. Die Extrapolation der Gastemperaturabhängigkeit auf die Desorptionstemperatur ergibt  $s_0 = 0.4$ . Das Driften der Anstiegsflanke innerhalb des Koexistenzgebietes, das durch die unterschiedlichen Haftfaktoren hervorgerufen wird, ist bei Argon jedoch inkompatibel mit dem Experiment. Um Übereinstimmung zu erzielen, wäre es notwendig, gleiche Haftfaktoren auf der unbedeckten und bedeckten Oberfläche anzunehmen. Mit den Ergebnissen der Adsorptionskinetik kann das nicht in Einklang gebracht werden. Weiter fehlt der Knick in der Anstiegsflanke, der durch den Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$  hervorgerufen wird. Wie bei Neon könnte allerdings der Zwischenzustand mit diesem Knick in Zusammenhang gebracht werden, wenn auch die Übereinstimmung mäßig ist.

Das Nichtgleichgewichtsmodell 3 ist das letzte in der Folge. Für Neon hatten wir eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment festgestellt. Abb.D.32 zeigt die entsprechenden Simulationen. Es sind zwei Peaks zu sehen; bei Neon liegt der erwartete Niedertemperaturpeak aufgrund der mangelnden Kühlmöglichkeiten nicht im aufgenommenen Temperaturbereich. Für Argon hingegen ist die tiefste Temperatur ausreichend niedrig, und der Peak müßte sichtbar sein. Abb.B.54 zeigt den vollen Temperaturbereich. Wie in Kapitel IV.B.2 ausführlich diskutiert, tritt ein solcher Niedertemperaturpeak auf. Er wurde mit der Desorption einzelner Atome in Verbindung gebracht, im Gegensatz zur Desorption aus einer (geschlossenen) Schicht.

Im Modell 3 ist der Niedertemperaturpeak mit der Desorption aus der 2D-Gasphase verbunden. Er resultiert aus den bei der Adsorption auf der Oberfläche fixierten, nicht in der kondensierten Phase akkumulierten Atomen, die, aufgrund der, mangels nächster Nachbarn, deutlich geringeren Desorptionsenergie bei niedrigeren Temperaturen desorbieren. Die im Modell 3 zunächst getroffene Annahme, daß bei der Adsorption sich die Gleichgewichtsdichten einstellen, hat zur Folge, daß das Integral des Niedertemperaturpeaks, aufgrund des größeren Flächenanteils der 2D-Gasphase bei kleineren Gesamtbedeckungen, mit wachsender Gesamtbedeckung fällt. Diese sehr ungewöhnliche Eigenschaft steht im Widerspruch zum Experiment. Dort wird ein annähernd gesamtbedeckungsproportionaler Verlauf beobachtet. Ein solcher Verlauf ergibt sich auch in der Simulation, wenn man die Gleichgewichtsbedingung bei der Adsorption aufgibt, die auch aus der Sicht des Modells unsinnig erscheint. Warum sollte sich bei so geringer

Beweglichkeit Gleichgewicht einstellen?

Statt der Annahme von Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen soll eine kompliziertere 'Regel', eingeführt werden: Die in der 2D-Gasphase eingefrorene Menge soll erheblich geringer sein, statt 10 % eher 0.2 % ML bei Vollbedeckung. Weiter soll die Zahl der Atome im wesentlichen proportional zur Dosis sein. Man erwartet dann zunächst einen linearen Anstieg dieser Spezies, solange ausreichend Fläche für einzelne Atome zur Verfügung steht. Durch wachsende Gesamtbedeckung sinkt der freie Flächenanteil und das Integral wächst langsamer. Soweit herrschte Übereinstimmung mit Abb.B.55. Bei Bedeckungen nahe 1 ML erwartet man jedoch eine Abnahme dieses Peaks, da zwar noch auf einer sehr geringen Fläche die Dichte zunimmt, jedoch diese Fläche sehr schnell abnimmt. Dieser Effekt sollte erst sehr nahe bei 1.0 ML eintreten.

Ein solches Modell wurde nicht simuliert, da es sich in der Darstellung nicht wesentlich von dem gezeigten unterscheiden würde. Der Niedertemperaturpeak wäre gemäß der geringeren Sättigung kleiner und würde mit der Gesamtbedeckung wachsen, in guter Übereinstimmung mit Abb.B.54. Auch das Verhältnis der Peaktemperaturen stimmt grob, wenn man berücksichtigt, daß sich durch die niedrigere Sättigungsbedeckung der Peak leicht zu tieferen Temperaturen verschiebt. Der im Experiment zu beobachtende zweite Niedertemperaturpeak tritt in der Simulation nicht auf, von einem 2-Phasenmodell ist das auch nicht anders zu erwarten.

Die gute Übereinstimmung mit dem Niedertemperaturpeak soll jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß sich Simulation und Experiment im Verlauf des Hauptpeaks deutlich unterscheiden. Im Experiment ist die gemeinsame Anstiegsflanke zwischen 0.025 und 1.0 ML sehr deutlich ausgeprägt. In der Simulation ist in Abb.D.32 eine wesentliche Drift der Flanke durch die Bedeckungsvariation zu beobachten, die durch die 2D-Verdampfung am Rand der kondensierten Phase hervorgerufen wird. Die Länge der Randlinie ist hier proportional zu  $\Theta_1^{0.5}$  angenommen, woraus sich die Verschiebung der Flanke ergibt.

Wie kann im Rahmen dieses Modells eine gemeinsame Anstiegsflanke simuliert werden? Aus mathematischer Sicht bietet es sich an, die Ordnung zu  $\xi = 0$  zu setzen. Die physikalische Vorstellungskraft wird durch diese Unabhängigkeit der 2D-Verdampfungsrate von der Bedeckung in der kondensierten Phase stark strapaziert. Geht man von vielen unabhängigen Inseln aus, von denen gleichzeitig Verdampfung erfolgt, so sind 2 Fälle denkbar: Im ersten Fall entsprechen die Dichten der beiden Phasen den Gleichgewichtswerten, was einem Gleichgewichtsmodell entspricht. Im zweiten wird die Verdampfung durch die Länge der Randlinie bestimmt, der Fall, der in der Simulation behandelt wurde. Hier erscheint es kaum denkbar, daß diese Länge zwischen 0.025 und 1.0 ML unabhängig von der Gesamtbedeckung sein soll.

Mehrere Auswege bieten sich an:

Zuerst die Annahme von annähernd gleicher Bindungsenergie der beiden Phasen, wie es in der Simulation von Abb.D.33 zu sehen ist. Dadurch tritt allerdings eine wesentliche Eigenschaft des Modells, der Niedertemperaturpeak, nicht mehr auf, da dazu



eine wesentlich geringere Bindungsenergie der 2D-Gasphase notwendig ist. Da selbst unter diesen Bedingungen die Anstiegsflanke nicht ausreichend bedeckungsunabhängig ist, stellt das keine sinnvolle Erklärung dar.

Als zweites kommt das 'Löchermodell' 3b in Frage. Im Gegensatz zur Annahme von Inseln mit einer Randlinie proportional zu deren Umfang, geht es von Löchern in einer geschlossenen Schicht mit einer Randlinie proportional zum Umfang der Löcher aus. Die Desorptionsrate steigt dadurch mit sinkender Bedeckung, wenn überwiegend die Austauschrate  $r_{12}$  desorptionsbestimmend ist. In Abb.D.43 ist eine solche Simulation zu sehen. Die Energien wurden jedoch so gewählt, daß die Gesamtrate durch die Desorption aus der kondensierten Phase und durch 2D-Verdampfung gemeinsam bestimmt wird. Die Flanken liegen zwar nicht perfekt aufeinander, im Experiment ist dies jedoch ebenfalls nur in guter Näherung der Fall.

Abgesehen vom mangelnden Realitätsbezug der eingesetzten Parameter, erscheint eine solche Konstruktion jedoch unbefriedigend, da es notwendig ist, die Parameter genau abzugleichen, um die gewünschte gemeinsame Anstiegsflanke zu erzielen. Ein Modell, daß dies intrinsisch lieferte, wäre wesentlich überzeugender.

Damit ist einerseits die Relevanz der Konfiguration der Atome zu Desorptionsbeginn deutlich geworden, andererseits gezeigt, daß die diskutierten Modelle nur unzureichend den experimentellen Tatbestand wiedergeben können. Weder die Gleichgewichtsmodelle, die an der Notwendigkeit kranker, gleiche Vorfaktoren und Bindungsenergien bzw. gleiche Haftfaktoren zur Erklärung der gemeinsamen Anstiegsflanke zu benötigen, noch das Nichtgleichgewichtsmodell, das nur mittels komplizierter Annahmen Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt, liefern eine befriedigende Beschreibung des Sachverhalts.

Bei Neon wurde an dieser Stelle der Einfluß der Schichtpräparation und der Probenqualität diskutiert. Für Argon liegt kein so umfangreiches Datenmaterial vor. Der Vergleich zwischen Abb.B.47 und B.48 zeigt jedoch, daß bei Argon die Breite des Driftbereichs der Anstiegsflanke durch sinkende Probenqualität geringfügig vergrößert wird. Bei Neon war der umgekehrte Effekt zu beobachten.

### V.E.2.b Vergleich der ITPD-Spektren mit der Simulation

Bei Neon ließ sich sehr gute Übereinstimmung zwischen isothermen und linear aufgeheizten Spektren erzielen. Setzt man für Argon eine ähnlich gute Übereinstimmung voraus, so erwartet man 'ziemlich langweilige' Spektren. Die 0. Ordnung läßt über einen weiten Bereich bedeckungsunabhängige Raten erwarten.

Dies ist nicht so! Abb.32 zeigt isotherme Argondesorption bei 40 K mit Bedeckungen zwischen 0.2 und 1.2 ML. Jede Kurve kann in zwei oder drei Regime unterteilt werden, in denen die Ordnung annähernd konstant ist. So ergibt sich für die höchste Startbedeckung eine Ordnung von  $m = 0.25$  zwischen 0.2 und 0.7 ML, und von  $m = 1.4$  zwischen 0.01 und 0.05 ML. Durch Extrapolation kann die Regimegrenze zu 0.08 ML bestimmt werden.

Dieses Ergebnis steht scheinbar im krassen Widerspruch zu den TPD-Spektren der

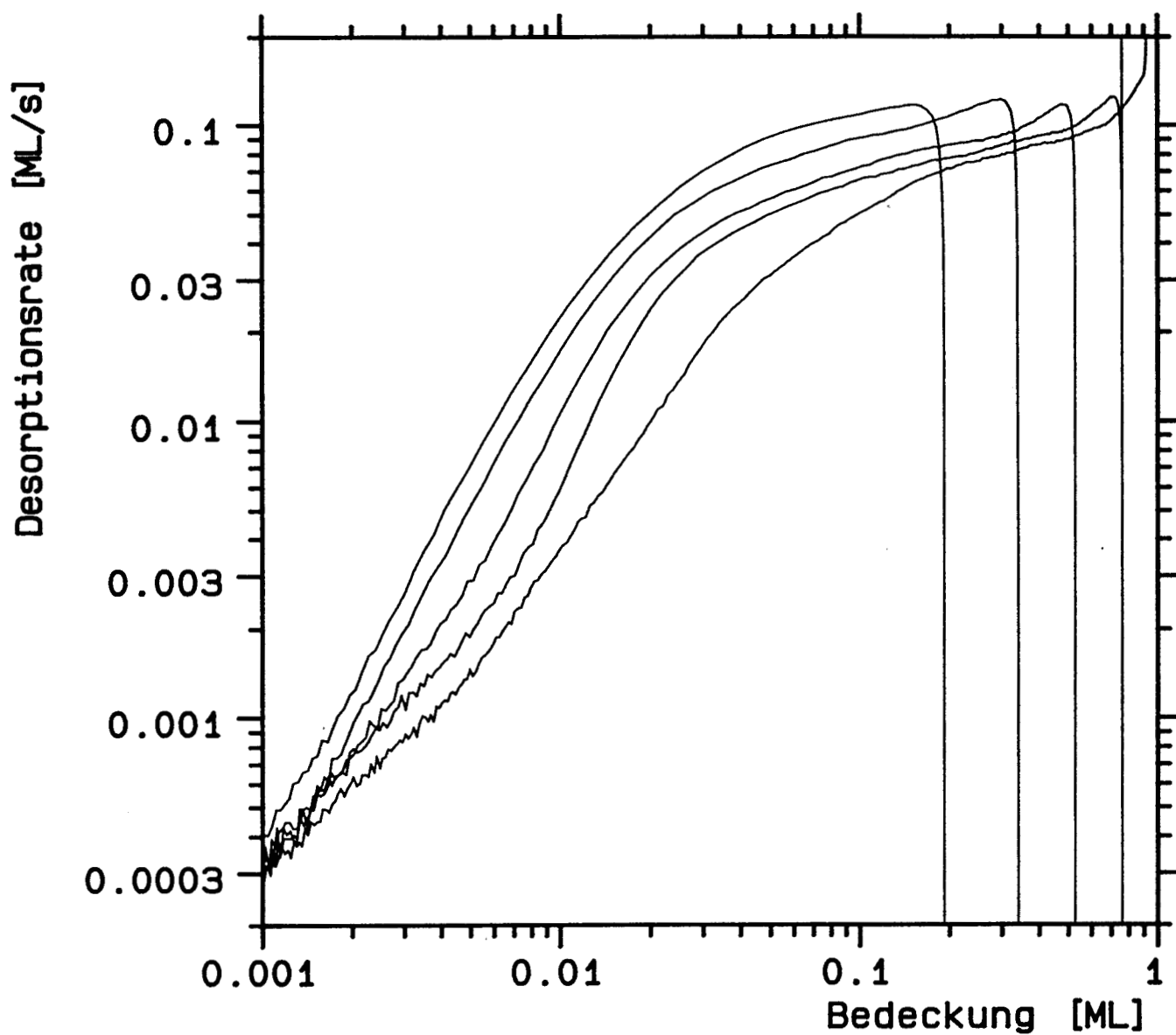


Abbildung V.E.32: Isotherme Argon-Desorptionsspektren mit variabler Startbedeckung, die bei der Temperatur 40 K auf der Probe C2 gemessen wurden.

Abb.B.47. Auf diesen kann man eindeutig eine gemeinsame Anstiegsflanke ausmachen, die bis herunter zu 0.025 ML gilt. Dieser Widerspruch läßt sich lösen, indem man den Bereich der Rate in den ITPD-Spektren betrachtet, der bei den TPD-Spektren für die Flanke verantwortlich ist. Es handelt sich um den Anfangsbereich direkt nach Desorptionsbeginn. Dieser Bereich weist bei den ITPD-Spektren unabhängig von der Startbedeckung die gleiche Rate auf, was mit einer bedeckungsunabhängigen Anstiegsflanke gleichzusetzen ist. Auf weitere Details dieses Vergleichs wird bei der Umrechnung von TPD- in ITPD-Spektren noch eingegangen.

Bei Neon waren Nichtgleichgewichtseffekte zu beobachten, die für sich betrachtet noch nicht signifikant waren. In Abb.32 bestehen keine Zweifel mehr über solche Effekte. Zwischen 0.005 und 0.02 ML unterscheidet sich die Rate um den Faktor 7 je nach Startbedeckung der Schicht von 0.2 oder 1.2 ML.

Kommen wir jetzt zum Vergleich mit der Simulation. Das einfachste Modell 1a kann natürlich nur eines der Regime wiedergeben (Abb.D.5). Die Korrekturen durch den Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$  (Abb.D.9 und D.13) können als Hinweis verstanden werden, daß der Anstieg der Rate nahe der Vollbedeckung auf Entropieeinflüsse zurückzuführen ist. Das Modell 1e weist allerdings eine ähnliche Kurvenform auf, die hier durch lineare Änderung der Bindungsenergie hervorgerufen wird (Abb.D.20). Der Temperaturterm  $kT/h$  (Abb.D.16) führt erwartungsgemäß zu keiner Verbesserung der Übereinstimmung. Keines der 1-Phasenmodelle kann also den in mehrere Regime gegliederten Verlauf annähernd wiedergeben.

Bei den 2-Phasenmodellen wird die Übereinstimmung bereits erheblich besser. Das Gleichgewichtsmodell 2 gibt bei einer Dichte von ca.  $n_2 = 0.06$  den Verlauf einer einzelnen Kurve aus Abb.32 schon ansatzweise wieder (Abb.D.26).

Auch das Gleichgewichtsmodell 4 beschreibt wesentliche Eigenschaften des Experiments zutreffend (Abb.D.48), nämlich den Überschießer bei Desorptionsbeginn, die beiden Regime, deren Phasengrenze durch die Wahl einer geeigneten kritischen Temperatur an das Experiment angepaßt werden kann, und den NB-Bereich, dessen Ordnung grob mit dem Experiment übereinstimmt. Die Ordnung des HB-Bereichs kann durch geeignete Wahl der Haftfaktoren festgelegt werden. Aus dem Verhältnis der Raten an den beiden Rändern des Koexistenzgebietes  $r_1/r_2 = 2$  bei Startbedeckung 0.75 ML ergibt sich ein Haftfaktorverhältnis von ebenfalls 2, also  $s_0 = 0.5$  und  $s_1 = 1$ . Dies ist mit der Extrapolation des Haftfaktors auf Desorptionstemperatur ( $s_0(40 \text{ K}) = 0.4$ ) in Übereinstimmung. Trotzdem beschreibt das Modell die Verhältnisse nur unzureichend, da es mit einem solchen Haftfaktor natürlich nicht die 0. Ordnung des TPD-Verlaufs wiedergeben kann und auch die Nichtgleichgewichtseffekte keine Erklärung finden.

Betrachten wir als letztes das Modell 3, das solche Effekte im Prinzip beschreiben kann. Abb.D.34, D.35 und D.40 zeigen Simulationen, deren Verlauf dem Experiment bisher am nächsten kommt. Aber auch hier stellt sich das Problem, daß TPD und ITPD-Daten nicht mit dem gleichen Parametersatz zu fiten sind. In TPD erwies sich eine

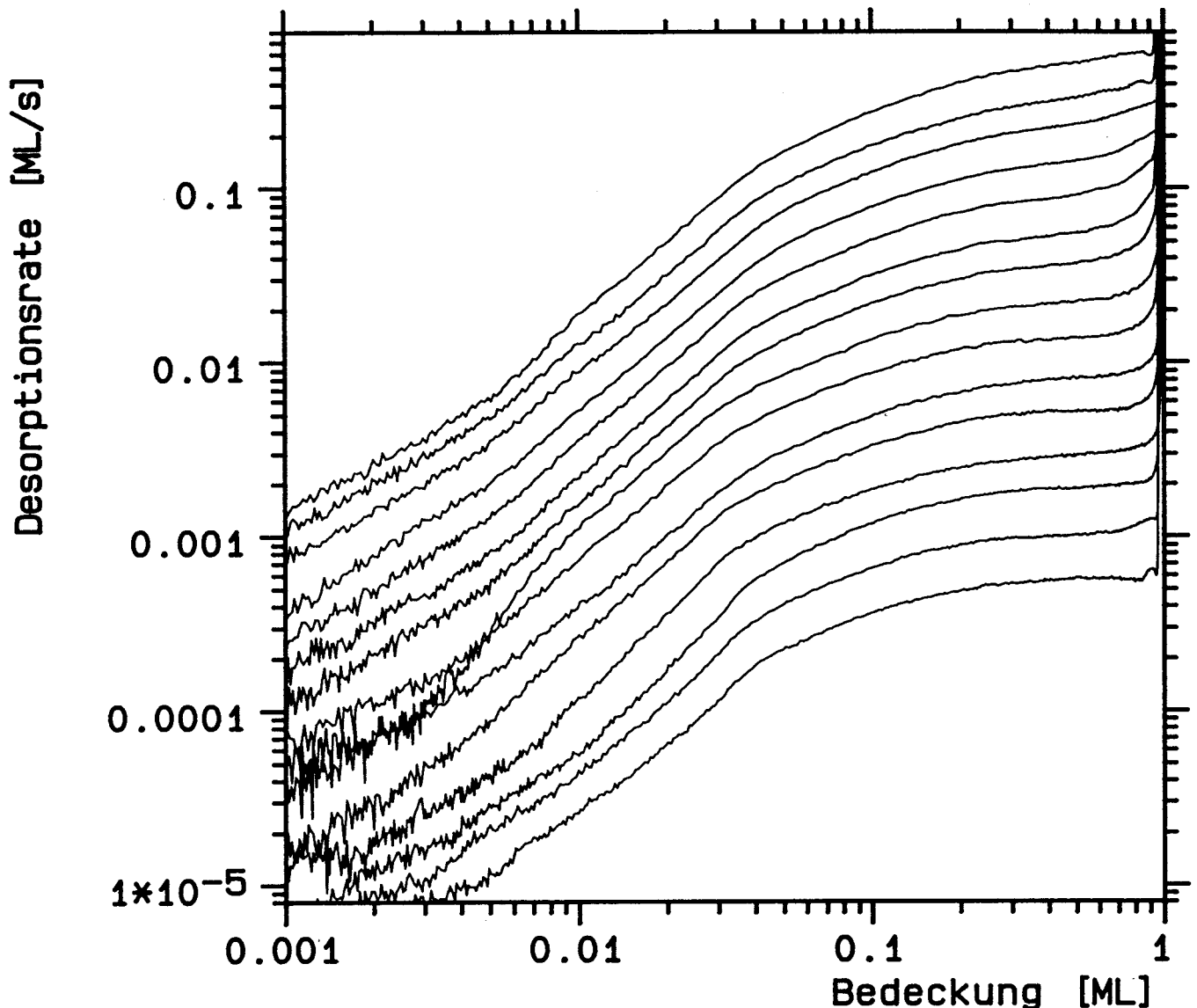


Abbildung V.E.33: Isotherme Argon-Desorptionsspektren mit Starbedeckung 1 ML und variabler Desorptionstemperatur (von 35 bis 42 K in 0.5 K-Schritten). Sie wurden auf der Probe C2 gemessen.

geringe Bedeckung der Phase 2 mit eingefrorenen Einzelatomen als beste Erklärung der Kurven, in ITPD muß man dagegen eine hohe Bedeckung in dieser Phase annehmen, um die Nichtgleichgewichtseffekte ausreichend zu erklären.

Betrachten wir die temperaturvariierte isotherme Desorption bevor wir uns ein Urteil bilden: Abb.33 zeigt solche Spektren. Der Desorptionstemperaturbereich erstreckt sich von ca. 35 K bis 42 K. Auf den ersten Blick sind keine systematischen Veränderungen der Spektren sichtbar, natürlich mit Ausnahme der Parallelverschiebung durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Rate. Das Modell 4 ist das einzige, das Änderungen erwarten läßt; sie sollten in einer Abnahme der Breite des Koexistenzgebietes mit steigender Temperatur bestehen. Werten wir die Spektren systematisch aus, um

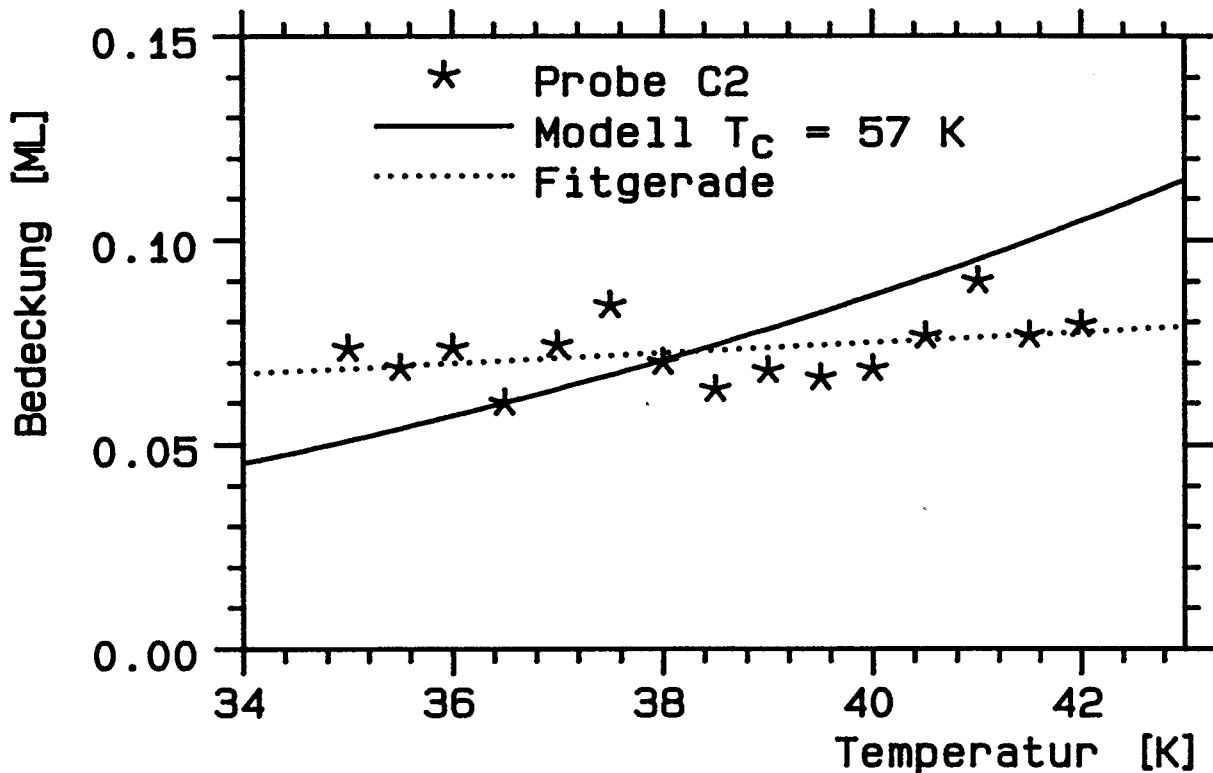


Abbildung V.E.34: Regimegrenze HB-Bereich - NB-Bereich für die Argon-ITPD-Spektren der Abb. V.E.33. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der Phasengrenze in Bragg-Williams-Näherung (Fitparameter  $T_c$ ).

einen solchen Effekt zu erkennen.

Abb.34 zeigt den Verlauf der Regimegrenze, die durch den Schnitt zweier Geraden festgelegt ist, die jeweils die beiden Regime nähern. In der Bragg-Williams-Näherung ergibt sich für die kritische Temperatur 57 K. Die entsprechende Kurve ist eingezeichnet, der Anstieg der Grenze zu höheren Temperaturen hin ist im Experiment jedoch erheblich geringer. Die Bragg-Williams-Näherung, in der die Phasengrenze berechnet wird, ist also falsch. Darüber hinaus wird die Gültigkeit der Aufteilung in zwei Phasen in Frage gestellt.

Die Ordnung des HB-Regimes ist in Abb.35 dargestellt. Sie scheint mit der Temperatur leicht anzusteigen, von  $m = 0.05$  auf 0.25 im Temperaturintervall 35 bis 42 K, wenn auch Untergrundprobleme bei den sehr kleinen Raten und die Festlegung der Bereichsgrenzen Fehler verursachen können.

Im NB-Regime nimmt die den Untergrund betreffende Problematik eher zu. Der Verlauf der Ordnung mit der Temperatur aus Abb.36 kann daher als konstant angesehen werden. Der Mittelwert beträgt  $m = 1.4$ .

Für die Ordnung des NB-Regimes ist eine Temperaturabhängigkeit bei keinem der untersuchten Modelle zu erwarten. Die untere Regimegrenze des HB-Regimes hingegen sollte sich, im Rahmen des Modells 4, bei Annäherung an die kritische Temperatur, zu höheren Werten verschieben. Das Fehlen der Verschiebung ist ein wesentlicher Widerspruch zum Modell. Da die Koexistenzgrenze sich nicht verschiebt, kann man vom Modell 4 auch keine Änderung der HB-Ordnung mit der Temperatur erwarten. Hier ist

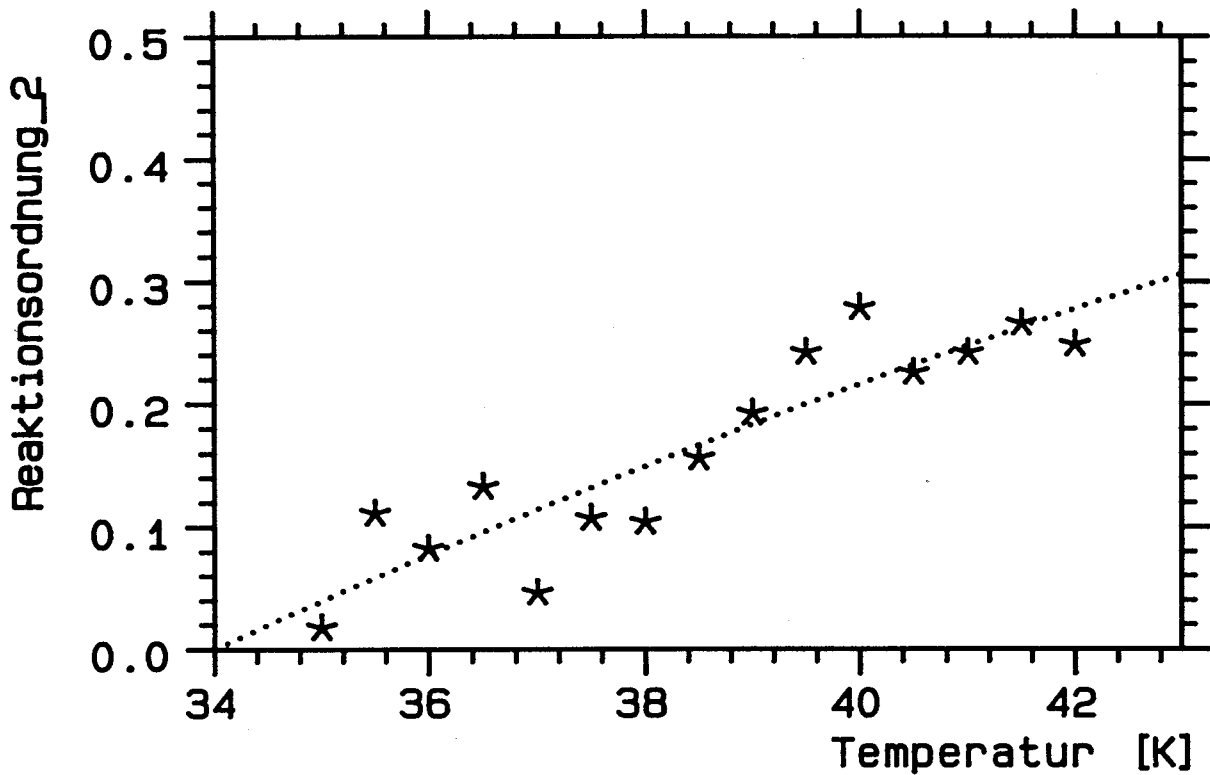


Abbildung V.E.35: Verlauf der Ordnung des HB-Bereiches für die Argon-ITPD-Spektren der Abb. V.E.33 in Abhängigkeit von  $T_{des}$ .

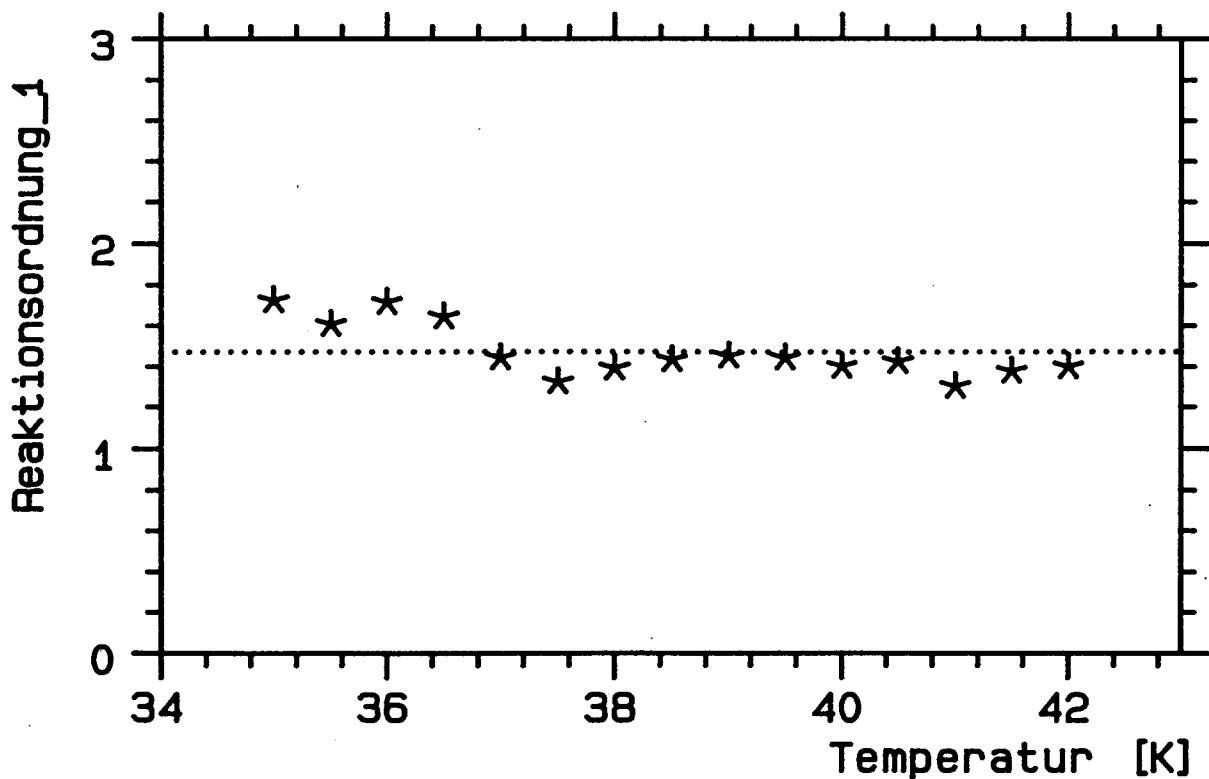


Abbildung V.E.36: Ordnung des NB-Bereiches für die Argon-ITPD-Spektren der Abb. V.E.33 in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur. Sie beträgt unabhängig von  $T_{des}$  etwa 1.4.

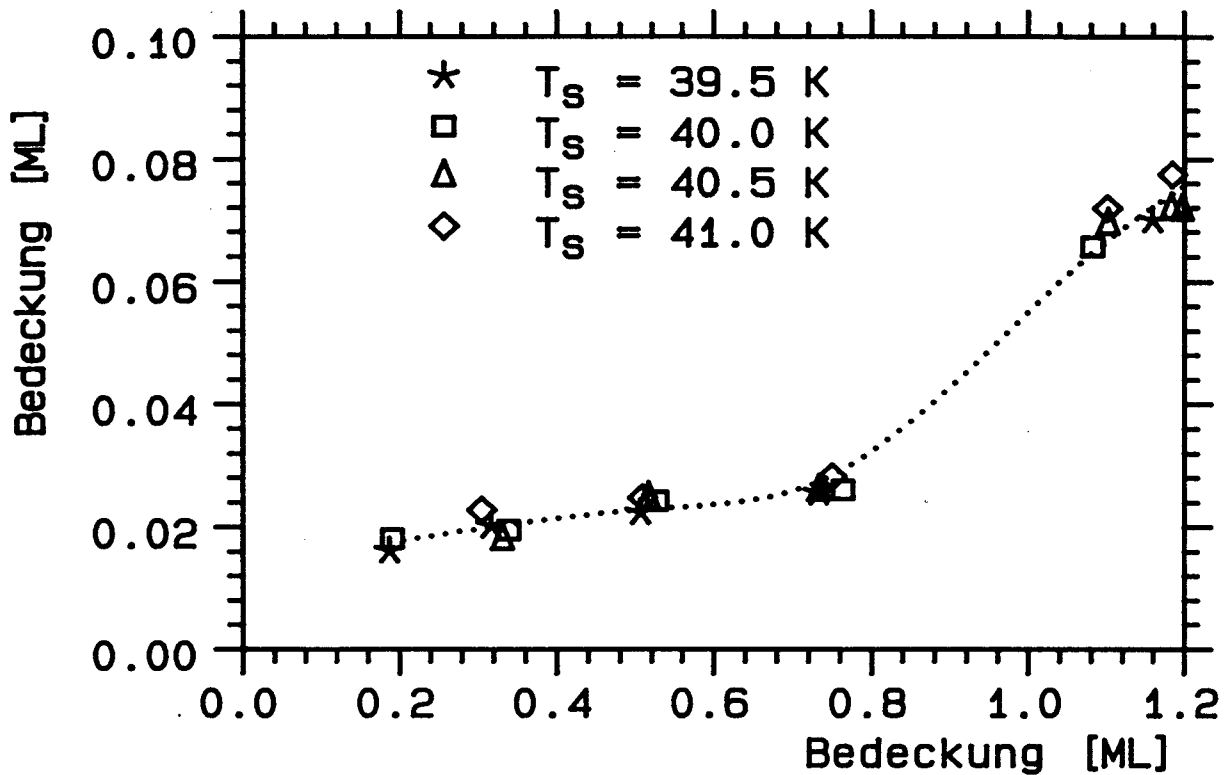


Abbildung V.E.37: Verlauf der Regimegrenze mit der Startbedeckung, gewonnen aus isothermen Argon-Desorptions-Spektren. Ein Einfluß der Desorptionstemperatur ist wie auch in Abb. V.E.34 nicht zu sehen.

ein weiterer Widerspruch zum Experiment.

Kommen wir jetzt zur Auswertung der Bedeckungsabhängigkeit. In Abb.37 ist der Verlauf der Regimegrenze eingezeichnet. Die unterschiedlichen Symbole stammen aus verschiedenen Serien bei Desorptionstemperaturen zwischen 39.5 und 41.0 K. Für Bedeckungen oberhalb der 1. Monolage ergibt sich der aus Abb.34 bekannte Wert von 0.07 ML. Mit sinkender Startbedeckung fällt die Regimegrenze bis auf 0.02 ML. Wie die Konstanz der Meßpunkte bei unterschiedlichen Temperaturen und Abb.34 zeigen, ist diese Verkleinerung des HB-Bereichs eine reine Bedeckungseigenschaft. Bei keinem der Modelle ergibt sich aus der Simulation eine Startbedeckungsabhängigkeit der Koexistenzgrenze. Da es sich um eine Nichtgleichgewichtseigenschaft handelt, kommt prinzipiell nur das Modell 3 zur Erklärung in Betracht: Durch unterschiedliche Verteilung der Startbedeckung auf die beiden Phasen kann man sich in seinem Rahmen eine Verschiebung der oberen Koexistenzgrenze vorstellen. Die untere Grenze wird jedoch durch die 2D-Verdampfungseigenschaften sowie die Gleichgewichtsdichte bestimmt und liegt daher fest. Die Gleichsetzung der Regimegrenze im Experiment mit der Phasengrenze im Modell wird daher erneut in Frage gestellt.

Die Ordnung des HB-Regimes ist hingegen weitgehend bedeckungsunabhängig. Abb.38 zeigt den Verlauf, der einem Mittelwert von ca.  $m = 0.23$  entspricht. Im NB-Regime erfolgt ein Abfall der Ordnung im Bereich der Sättigungsbdeckung der 1. Monolage (Abb.39). Bis ca. 0.9 ML ergibt sich als Mittelwert  $m = 1.9$ , darüber  $m = 1.4$ .

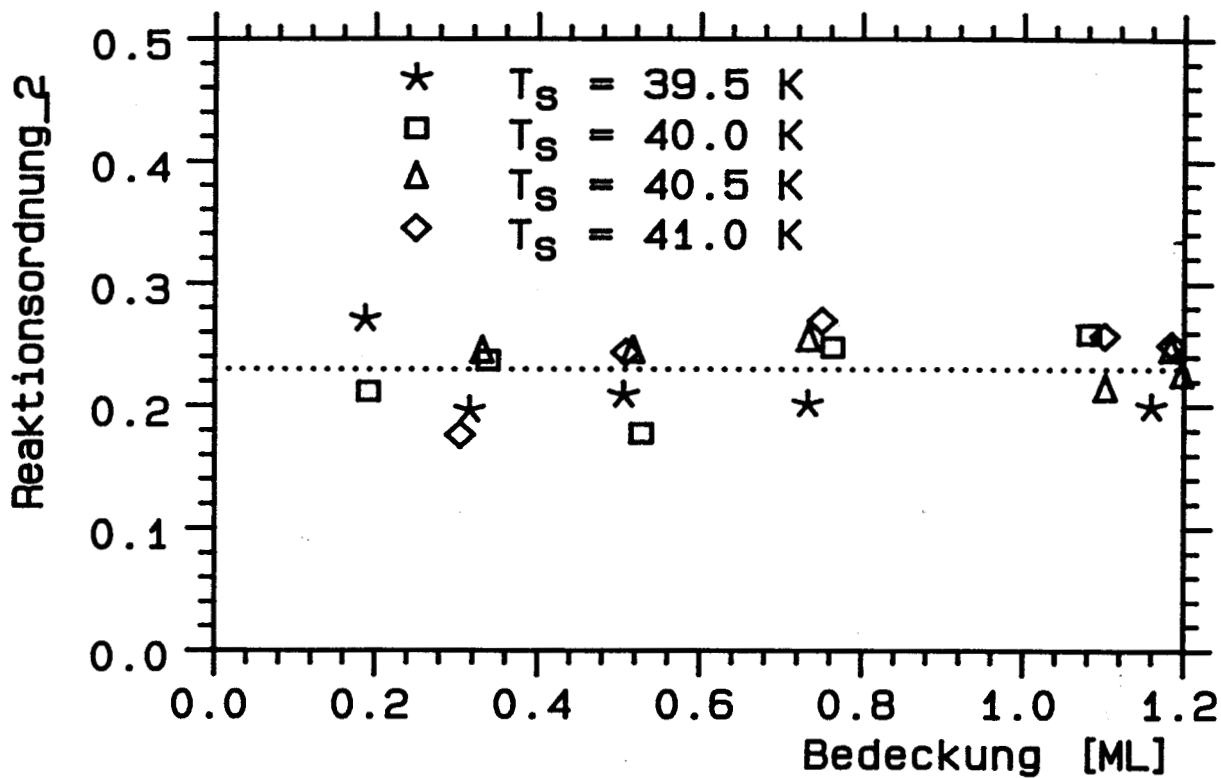


Abbildung V.E.38: Verlauf der Ordnung des HB-Bereiches für Argon-ITPD-Spektren in Abhängigkeit von der Startbedeckung für vier verschiedene Desorptionstemperaturen. Die Ordnung ist weitgehend unabhängig von  $\Theta_s$ .

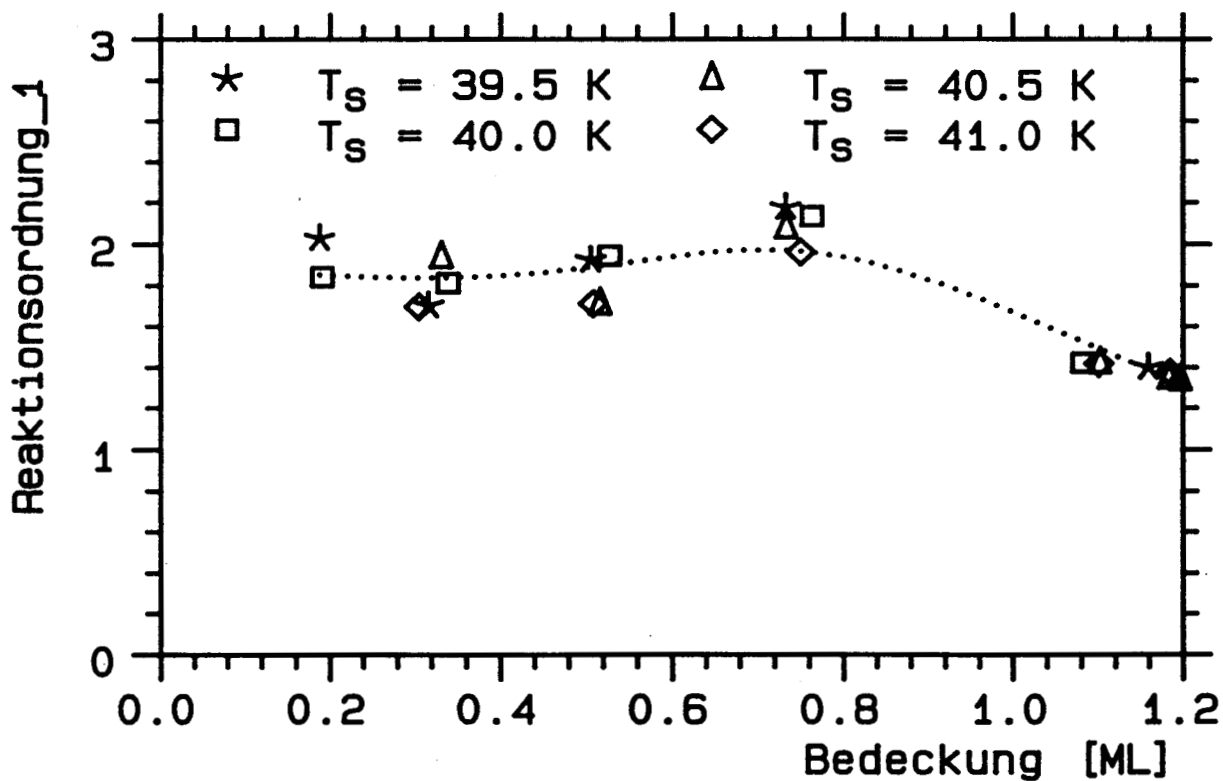


Abbildung V.E.39: Ordnung des NB-Bereiches für die Argon-ITPD-Spektren als Funktion der Startbedeckung (für verschiedene Desorptionstemperaturen).



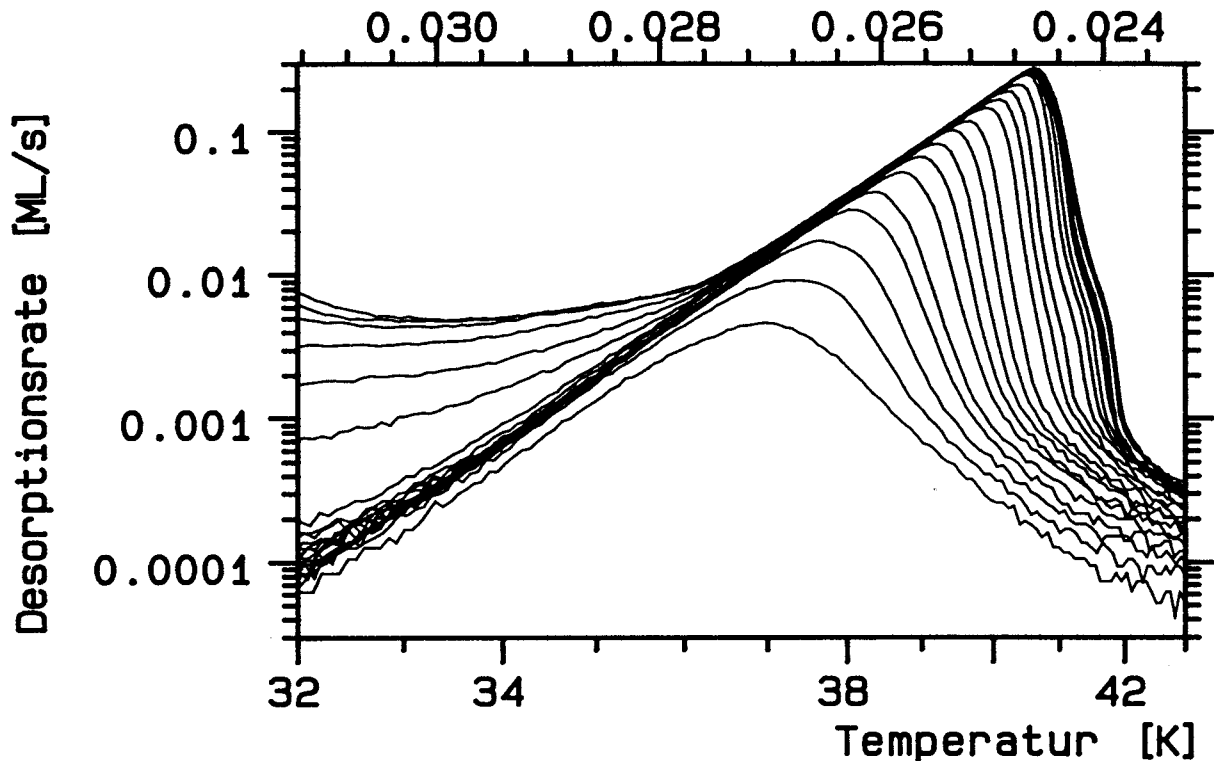


Abbildung V.E.40: Bereich des Desorptionspeaks der Argon-TPD-Spektren der Abb. V.B.47. Es handelt sich um ungetemperte Schichten, das Substrat war die Probe C1.

Die Unsicherheiten sind in diesem Bereich wieder besonders groß.

Für alle Modelle gilt, daß die Ordnung in einem Regime und dessen Grenzen unabhängig von der Startbedeckung sind, die Nichtgleichgewichtseffekte des Modells 3, die auf den Abbau der eingefrorenen Einzelatome zurückzuführen sind, ausgenommen.

Damit erweisen sich alle betrachteten Modelle als unzureichend zur Erklärung der beobachteten experimentellen Fakten. Je nachdem, welchem Teil der Daten man die höhere Priorität einräumt, gelangt man zu unterschiedlichen Schlüssen das Desorptionsverhalten betreffend.

### V.E.2.c Vergleich der gemessenen TPD und ITPD-Spektren

In Abb.40 ist der relevante Ausschnitt der Spektren aus Abb.B.47 zu sehen. Die auf der Probe C1 aufgenommenen Spektren werden gemäß der bekannten Prozedur in ITPD-Spektren umgewandelt, wieder unter der Annahme, daß die Desorptionsenergie bedeckungsunabhängig ist und der Vorfaktor temperaturunabhängig. Zunächst wird als Bindungsenergie die Steigung der Anstiegsflanke jedes einzelnen Spektrums verwendet.

Das Resultat ist in Abb.41 dargestellt. Vergleicht man es mit Abb.32, den direkt gemessenen isothermen Spektren auf der Probe C2, so fällt das Fehlen eines Teils der Nichtgleichgewichtseffekte auf. Im HB-Regime ist die Ordnung fast perfekt  $m = 0$ , wodurch die niedrigeren Bedeckungen in sehr guter Näherung auf den Kurven mit höherer Startbedeckung liegen. Die übrigen Eigenschaften stimmen gut mit den direkten isother-

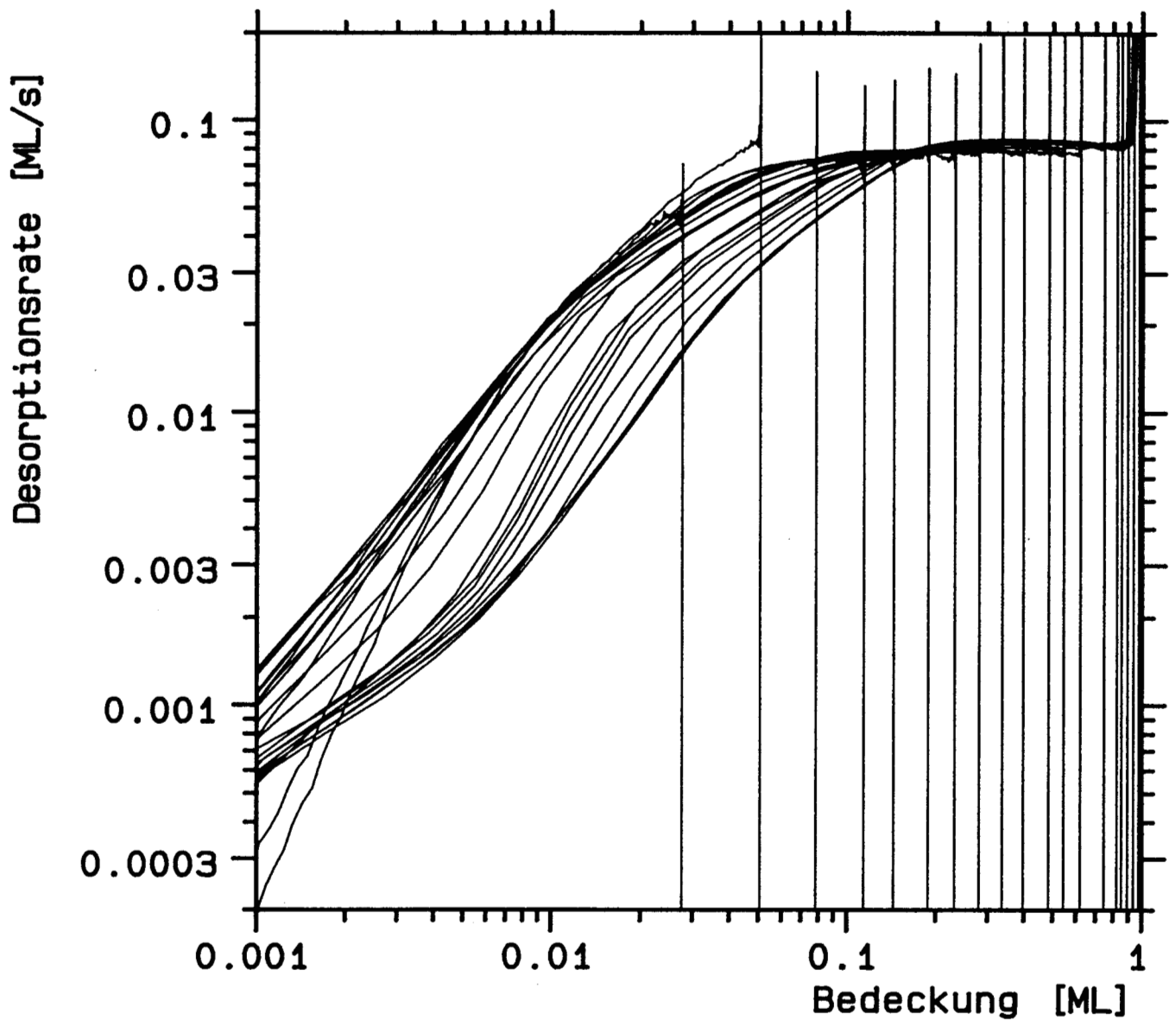


Abbildung V.E.41: Abb. V.E.41 zeigt die aus den Ar-TPD-Spektren der Abb. V.E.40 nach der im Text beschriebenen Methode errechneten ITPD-Spektren. Es wurde eine eigene Bindungsenergie (etwa 1240 K) für jedes Spektrum verwendet.

men Messungen überein: Die Regimegrenze verschiebt sich von ca. 0.02 nach 0.1 ML, je nach Startbedeckung. Es bildet sich um die Bedeckung 0.01 ML ein Bereich, in dem die Rate stark mit wachsender Startbedeckung, aber konstanter aktueller Bedeckung sinkt. Der Nichtgleichgewichtsquotient beträgt 6 bei 0.01 ML. Die Ordnung im NB-Regime liegt zwischen 1.2 und 1.7.

Der zuvor diskutierte Widerspruch, der die gemeinsame Anstiegsflanke der TPD-Spektren und die Ordnung  $m = 0.2$  der ITPD-Spektren betraf, scheint damit gelöst. Ein neuer tritt auf: Warum ergeben sich aus den linear aufgeheizten Spektren und den originären Isothermen unterschiedliche Ordnungen? Die naheliegendste Erklärung ist, daß die Voraussetzungen der Umrechnung nicht zutreffend sind. Die wesentliche Annahme der Umrechnung, konstante Bindungsenergie über den gesamten Bedeckungsbereich, ist keineswegs selbstverständlich. Die zu Desorptionsbeginn vorliegende Energie wird festgehalten und in der Umrechnung verwendet. Die physikalische Rest-Information über das System wird dadurch in den Vorfaktor, bzw. die Ordnung deligiert, daher der Ordnungsplot als Darstellung des Resultats. Will man hingegen die verhältnismäßig geringen Abweichungen zwischen gemessenen und umgerechneten Isothermen der Energie zuschreiben, so muß man diese auch von der aktuellen Bedeckung  $E(\Theta, \Theta_S)$  abhängig machen. Eine Temperaturabhängigkeit der Energie macht keinen Sinn, da das zu Widersprüchen mit den Isothermen mit variabler Desorptionstemperatur führen würde (Abb.33), bei denen über 3 Zehnerpotenzen der Rate keinerlei Temperaturabhängigkeit auftritt. Diese Restbedeckungsabhängigkeit der Energie bedeutet für den Umrechnungsfaktor, daß er nicht mehr einer Gerade in der HRTPD-Darstellung entspricht, sondern einer willkürlich gekrümmten Kurve. Damit ist die Umrechnung perfekt durchführbar, eine Interpretation der Energie jedoch kaum möglich.

Die Energie ist weitgehend unabhängig von der Startbedeckung (vgl. E.2.d). Ihr Mittelwert beträgt ca. 1240 K. Wenn wir, wie bei Neon, eine völlig konstante, vom Startwert des Einzelspektrums leicht abweichende, Desorptionsenergie verwenden, so ergibt sich ein anderes Bild. Abb.42 zeigt die Umrechnung eines TPD-Spektrums mit 3 Energien zwischen 1200 und 1600 K. Man sieht, daß der Einfluß sich auf die Ordnung zwischen 0.5 und 1 ML beschränkt, abgesehen von einer Parallelverschiebung. Es scheint möglich, auf diesem Wege TPD- und ITPD-Daten weiter anzunähern.

In Abb.43 ist die Umrechnung des gesamten Spektrensatzes mit 1400 K durchgeführt. Die Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Daten ist ausgezeichnet, wenn man von der Form des Überschießers bei Desorptionsbeginn absieht. Nachdem es gelungen ist, auch in diesem Punkt TPD und ITPD-Messungen ineinander überzuführen, ist das Problem auf die Frage nach der Ursache der 'anderen' Desorptionsenergie reduziert. Der Unterschied von ca. 13 % zwischen den beiden Energien ist durch statistische Unsicherheit nicht erklärbar. Die Bestimmung der Desorptionsenergie aus der Flanke wurde andererseits durch vielfältige Simulationen abgesichert.

Eine Möglichkeit zur Lösung der Widersprüche wäre die Annahme systematischer

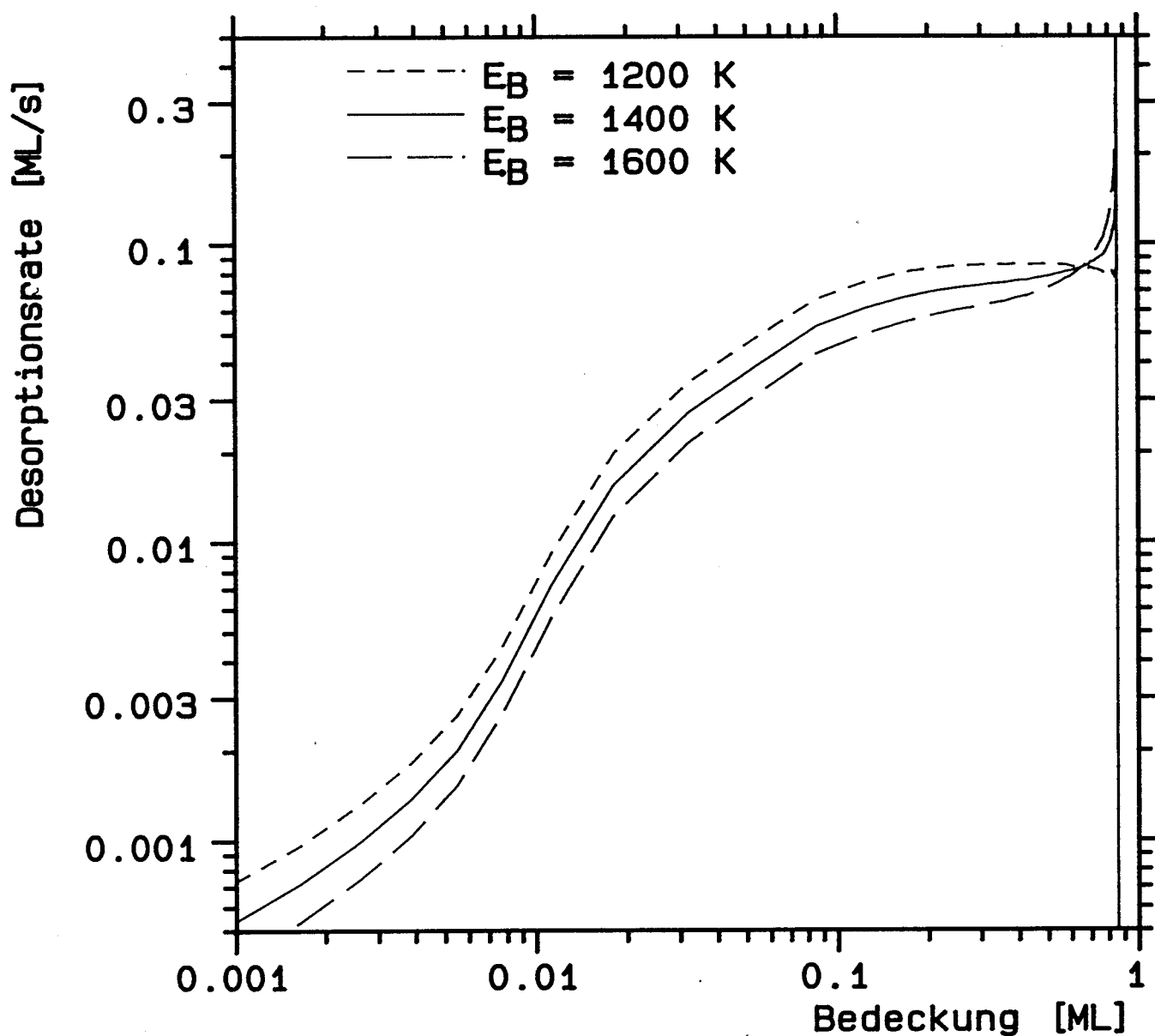
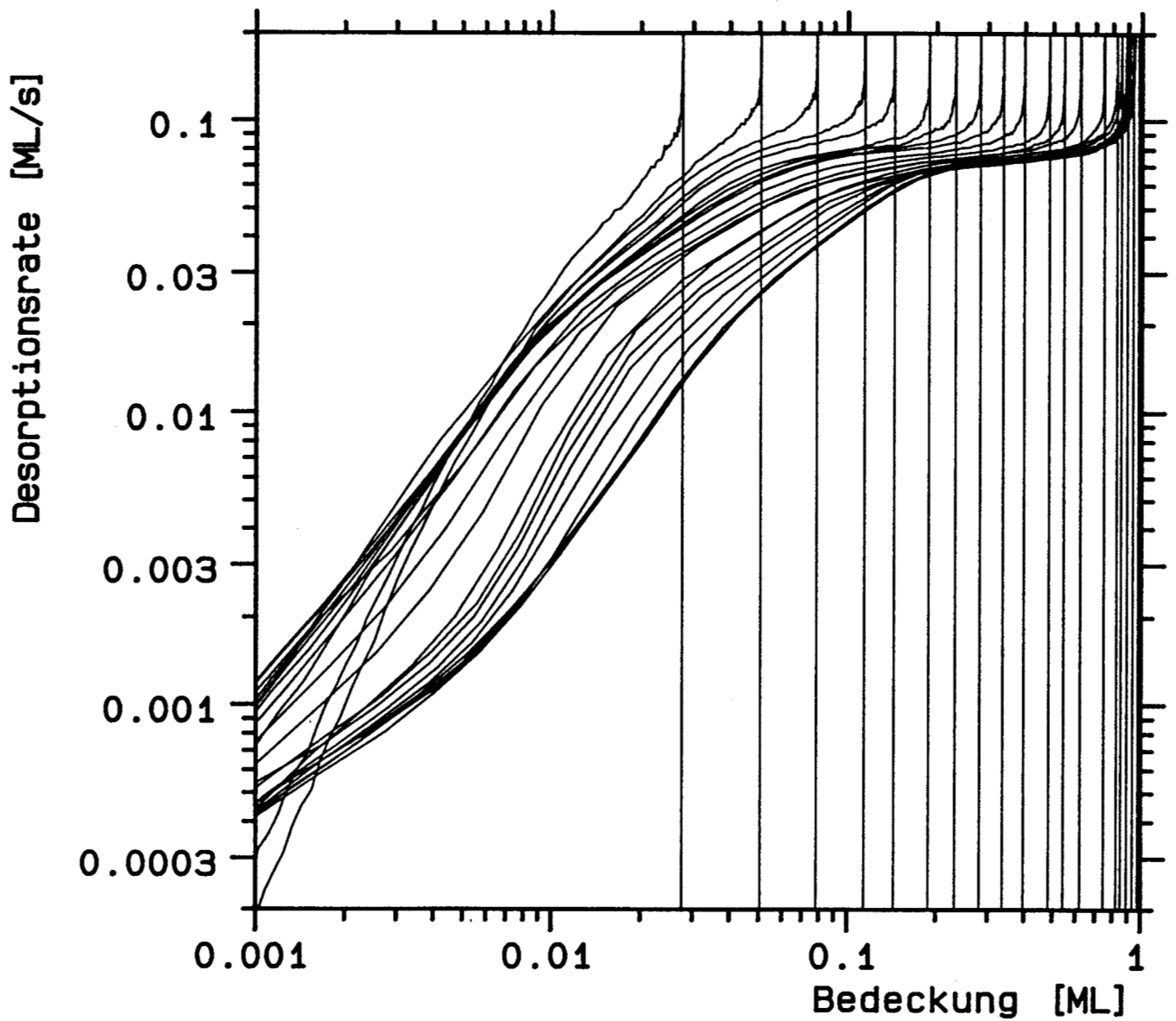


Abbildung V.E.42: Einfluß der bei der Umrechnung von TPD nach ITPD eingesetzten Bindungsenergie auf die Form des erzeugten ITPD-Spektrums. Unterschiede in der Ordnung treten im Bereich von 0.5 bis 1 ML auf.



**Abbildung V.E.43:** Abb. V.E.43 zeigt die aus den Ar-TPD-Spektren der Abb. V.E.40 errechneten ITPD-Spektren, wobei hier eine Startbedeckungs-unabhängige Bindungsenergie von 1400 K verwendet wurde.

Temperaturfehler. Da in die Gleichungen nur der Quotient aus Desorptionsenergie und Temperatur eingeht, kann im Experiment dazwischen nicht getrennt werden. Es wäre denkbar, daß die isothermen Messungen zwar der gemessenen Temperatur nach isotherm sind, die reale Temperatur jedoch während der Desorptionszeit fällt. Dadurch würde bei ITPD eine Ordnung größer Null vorgetäuscht. Beim linearen Aufheizen könnte dieser Meßfehler aufgrund einer anderen Zeitskala weitgehend fehlen.

Diese Erklärung steht jedoch im Widerspruch zu den temperaturvariierten Messungen der Abb.33. Falls der Zeitmaßstab diese wichtige Rolle spielte, würde man einen Bereich erwarten – vermutlich bei kurzen Desorptionszeiten – in dem die Ordnung sich dem TPD-Verhalten nähert oder sich wenigstens ändert. Dies ist nicht der Fall, obwohl die Zeitskala zwischen 7 und 3500 s liegt. Damit kann ausgeschlossen werden, daß durch solche Temperaturfehler ein wesentlicher Beitrag zur Ordnung geleistet wird. Man kann also davon ausgehen, daß die Diskrepanzen zwischen den TPD und ITPD-Spektren von einer leichten Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsparameter hervorgerufen werden, wobei eine tiefergehende Interpretation noch aussteht.

Fassen wir die isothermen Ergebnisse von Argon zusammen:

Die Desorption kann in zwei Regime unterteilt werden, deren Grenze für kleine Bedeckungen bei ca. 0.02 ML liegt und bei Startbedeckungen nahe 1 ML stark ansteigt, auf 0.07 ML. Für 0.07 ML kann man eine kritische Temperatur von 57 K abschätzen, für 0.02 ML ergibt sich 77 K. Die im Modell aus diesen kritischen Temperaturen resultierende Temperaturabhängigkeit der Grenze fehlt im Experiment völlig. Zwischen TPD- und ITPD-Isothermen kann man weitgehende Übereinstimmung erzielen, wenn man von konstanter Desorptionsenergie ausgeht. Die Ordnung im HB-Bereich ergibt sich im ITPD-Experiment temperaturunabhängig zu  $m = 0.23$ , im umgerechneten TPD-Experiment beträgt sie  $m = 0$ , falls man die Umrechnungsenergie mit 1240 K aus der Flanke entnimmt oder  $m = 0.2$ , in Übereinstimmung mit dem ITPD-Experiment, wenn man eine Energie von 1400 K zugrundelegt. Im NB-Bereich hängt die Ordnung von der Startbedeckung ab. Bis ca. 0.9 ML liegt sie bei  $m = 1.9$  und nimmt darüber bis auf  $m = 1.4$  bei 1.1 ML ab. Die Abweichung von der erwarteten Ordnung  $m = 1$  ist zwar statistisch signifikant, systematische Einflüsse haben jedoch vermutlich einen Anteil.

#### V.E.2.d Parameterbestimmung mit der HRTPD-Methode

Aus der bereits mehrfach analysierten Abb.B.47 werden durch Untersuchung der Anstiegsflanken die Desorptionsparameter extrahiert. Abb.44 und 45 zeigen das Ergebnis:

Die Desorptionsenergie von Argon weist zwischen 0.7 und 1.0 ML geringfügig höhere Werte auf, die über den Kompensationseffekt zu höheren Vorfaktoren in diesem Bereich führen. Im übrigen Bereich ist die Desorptionsenergie praktisch konstant, insbesondere ist kein Abfall bei kleinen Bedeckungen zu beobachten. Neben einem geglätteten Verlauf

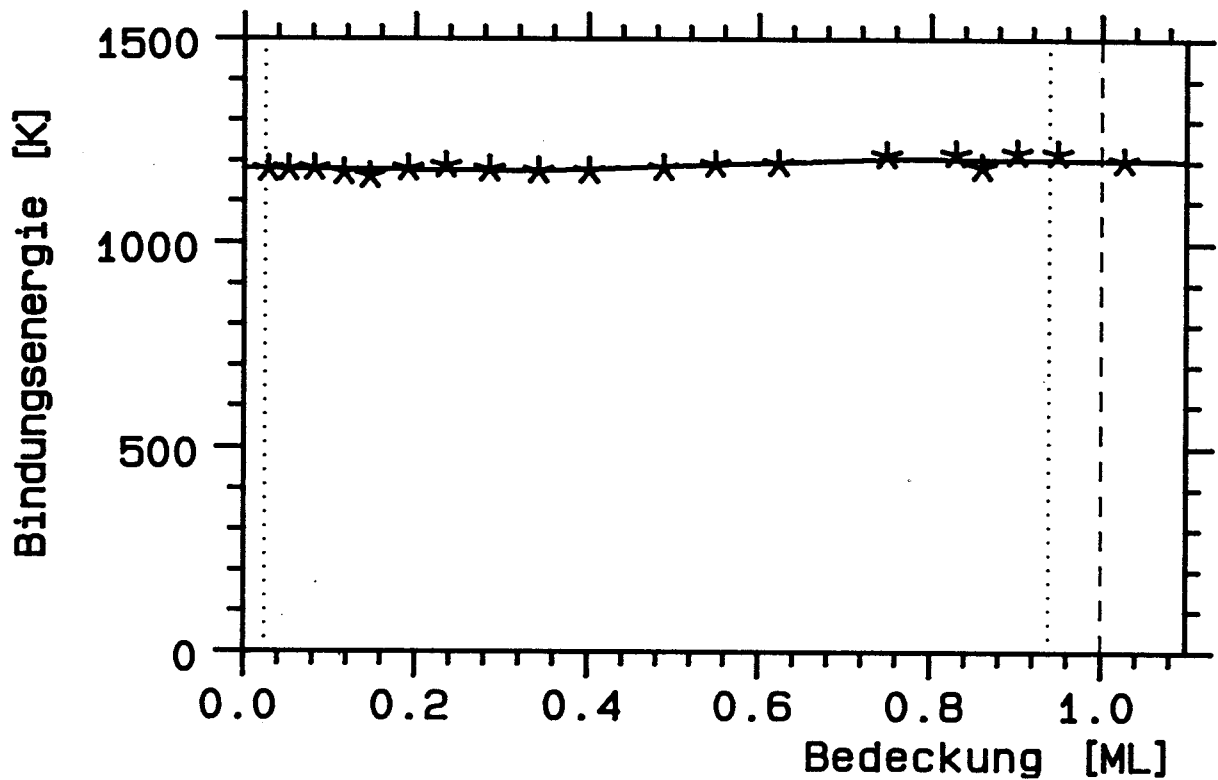


Abbildung V.E.44: Verlauf der Bindungsenergie von Argon in Abhängigkeit von der Startbedeckung für die ungetemperten Spektren der Abb. V.B.47 (Probe C1). Die Bindungsenergie wurde aus der Anstiegsflanke der Spektren ermittelt.

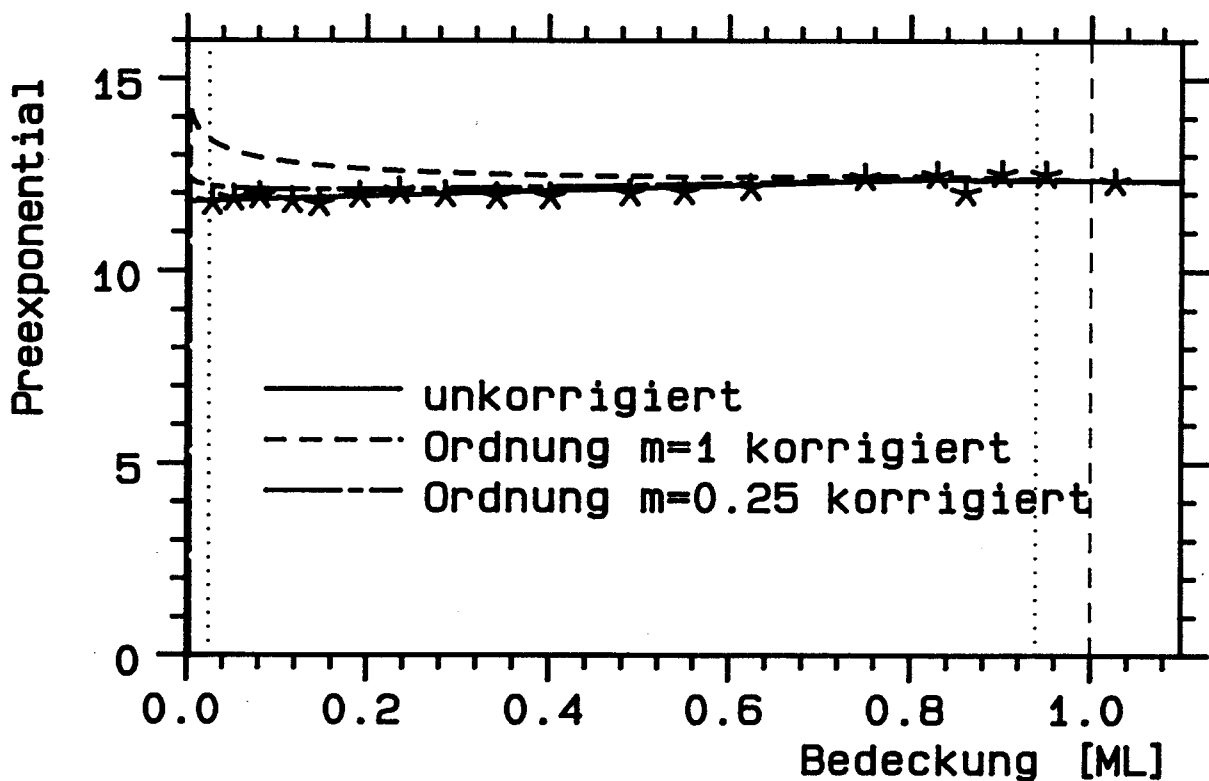


Abbildung V.E.45: Aus der Anstiegsflanke bestimmter Vorfaktor der Argon-Desorption für die Spektren der Abb. V.B.47. Es sind auch Ausgleichskurven eingezeichnet, bei denen ein Term  $\Theta_{sm}$  aus dem Vorfaktor herausgezogen ist.

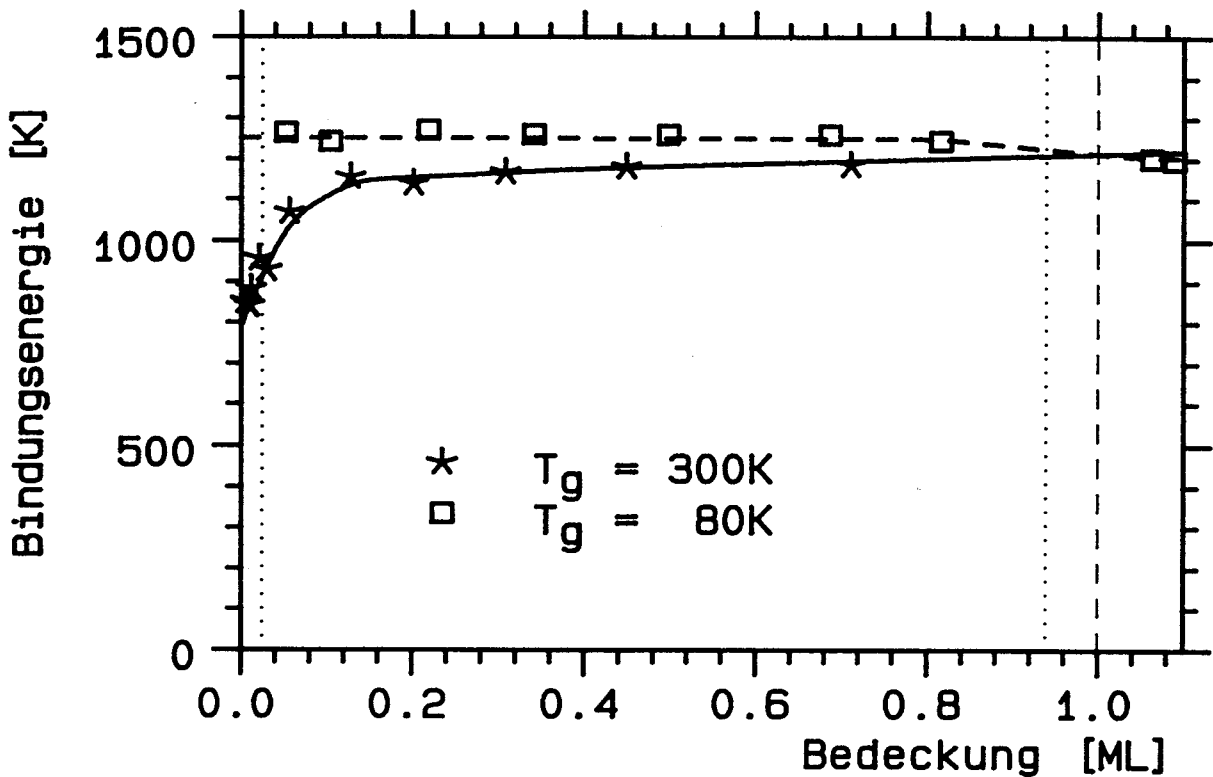


Abbildung V.E.46: Aus den Anstiegsflanken ermittelte Bindungsenergie für ungetemperte Argon-Spektren auf den Proben C3 bei  $T_{Gas} = 300\text{ K}$  (Sterne) und C1 bei  $T_{Gas} = 80\text{ K}$  (Quadrate) als Funktion der Startbedeckung.

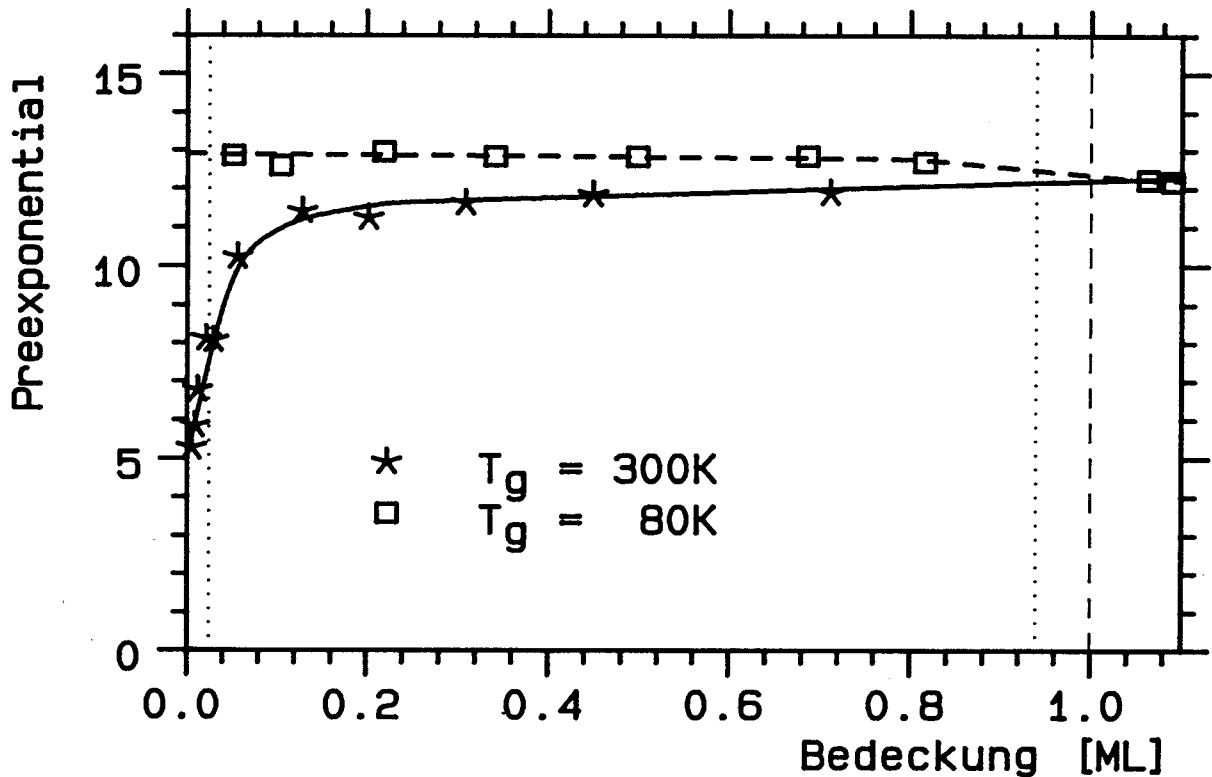


Abbildung V.E.47: Aus den Anstiegsflanken ermittelter Vorfaktor für die ungetemperten Argon-Spektren auf den Proben C3 ( $T_{Gas} = 300\text{ K}$ , Sterne) und C1 ( $T_{Gas} = 80\text{ K}$ , Quadrate) als Funktion der Startbedeckung.



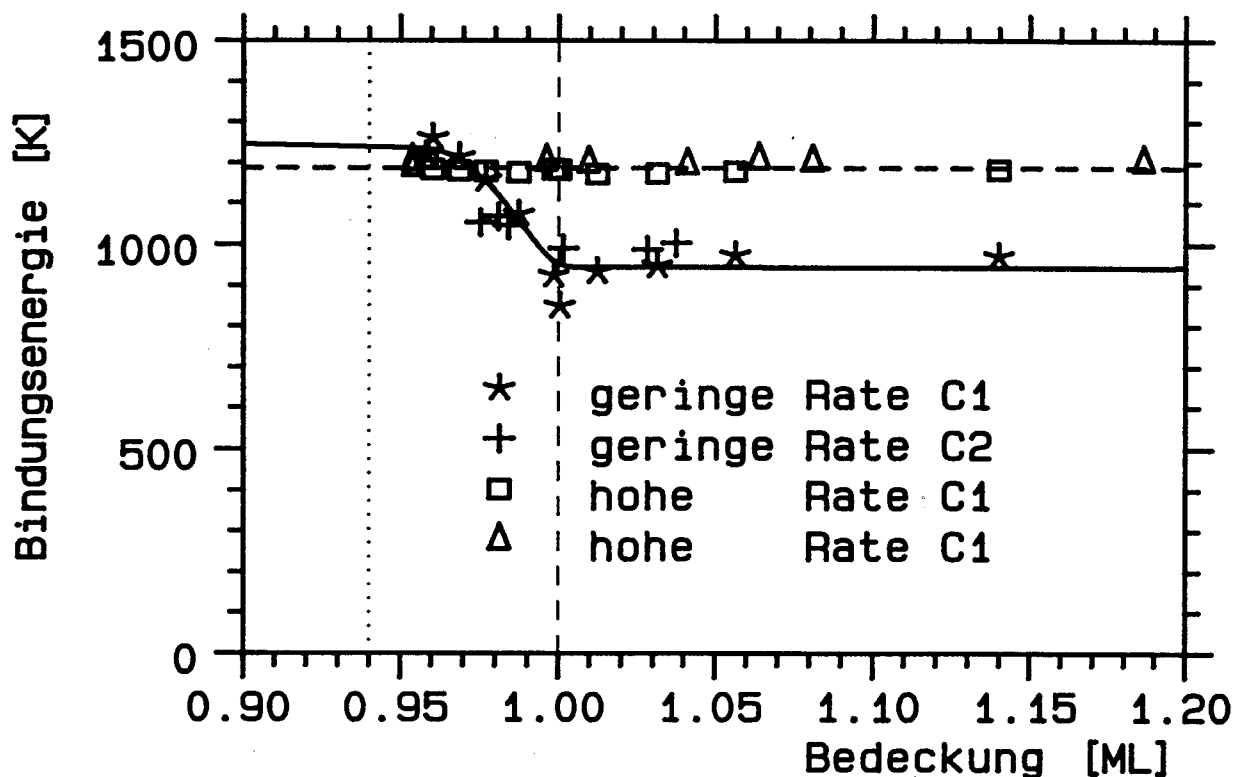


Abbildung V.E.48: Verlauf der Bindungsenergie von Argon im Zwischenzustand, gemessen auf zwei verschiedenen Proben. Sie wurde aus der Anstiegsflanke getemperter Spektren bestimmt. (Hohe Rate: Bereich des Peakmaximums)

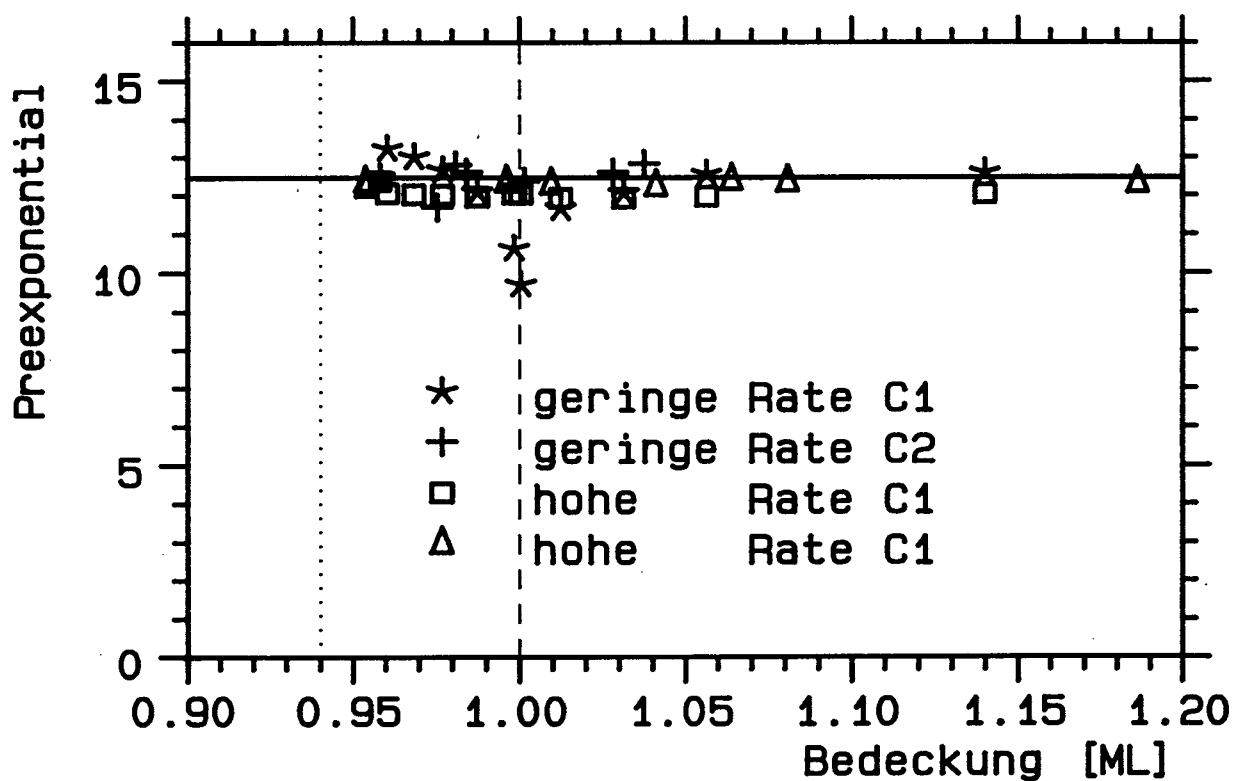


Abbildung V.E.49: Verlauf des Vorfaktors im Zwischenzustand gegen die Startbedeckung. Er wurde ermittelt aus der Anstiegsflanke der in Abb. V.E.48 bereits ausgewerteten Spektren.

ist gestrichelt eine Linie eingezeichnet, die dem auf die Zahl der Restatome normierten Vorfaktor entspricht. Der leichte Abfall im unkorrigierten Vorfaktor wird dadurch überkompensiert. Eine Korrektur, die zu einem konstanteren Verlauf des Preexponential führt, müßte mit ca.  $\Theta^{0.4}$  erfolgen. Dies ist mit der aus ITPD bestimmten Ordnung  $m = 0.23$  nicht in Übereinstimmung. Die geringe Bedeckungsabhängigkeit des Vorfaktors kann jedoch durch Abspaltung der Ordnung trotzdem erklärt werden, da die Meßgenauigkeit für diese Unterscheidung nicht ausreicht.

Bei Neon konnte ein gravierender Einfluß der Probenbeschaffenheit auf die ermittelten Parameter festgestellt werden. Die Argonmessungen sind nicht so reichhaltig, trotzdem ist auch hier ein Einfluß sichtbar. Abb.B.47 wurde auf Probe C1 gemessen, B.48 auf C3. Die zugehörigen Parameter sind in Abb.46 und 47 dargestellt (Sterne,  $T_G = 300$  K). Der sehr wesentliche Unterschied zu der glatten sauberen Probe (Abb.44 und 45) besteht in einem Abfall von Bindungsenergie und Vorfaktor ab 0.05 ML. Dabei ist der zusätzliche Peak bei 43 K zu beachten, der die Bedeckungseichung auf den beiden Proben gegeneinander um bis zu 0.03 ML verschiebt. Die Grenze ist daher identisch mit der Regimegrenze bei 0.025 ML. Der Vorfaktor fällt auf der rauhen Probe noch deutlich stärker ab (7 Zehnerpotenzen) als die Bindungsenergie, was sich auch schon vor dem Erreichen der Regimegrenze zeigt.

Auf den beiden Abbildungen ist neben der Auswertung der Spektren bei  $T_G = 300$  K auf der Probe C3 auch eine Serie bei  $T_G = 80$  K auf der Probe C1 dargestellt. Die Werte weichen von denen in Abb.44 und 45 ab, wobei der einzige Unterschied in der Gastemperatur während der Adsorption besteht: Die Desorptionsenergie steigt leicht mit fallender Bedeckung, der Endwert ist ca. 7 % über dem 300 K – Wert; der Kompensationseffekt verursacht beim Vorfaktor einen ähnlichen Verlauf. Die Abweichung ist statistisch signifikant, ob jedoch die Gastemperatur deren Ursache ist, kann nicht mit Sicherheit ausgesagt werden. Die Ursache liegt hier nicht in einer Verbreiterung der Peaks.

Der Abfall von Energie und Vorfaktor in NB-Regime auf C3 wird vermutlich zum einen von der schon bei Neon diskutierten Mittelung über unterschiedlich bedeckte Bereiche verursacht, zum anderen scheint die mangelnde Beweglichkeit der Einzelatome einen solchen Abfall wie bei Neon zu begünstigen.

Die geringe Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur deutet wieder auf einen Nichtgleichgewichtszustand hin, da nur so ein Einfluß überhaupt möglich ist. Durch die geringere Energie der Atome beim Auftreffen erwartet man eher eine gleichmäßigere Verteilung, da zur Inselbildung größere Beweglichkeit notwendig ist. Die daraus resultierenden kleineren Inseln mit ihrer insgesamt größeren Randlinie wären in Übereinstimmung mit einem größeren Preexponential, wie er beobachtet wird. Da jedoch auch die Desorptionsenergie ansteigt, was auf diese Weise nicht begründbar ist, kann über die tieferliegende Ursache der vermutlich primären Desorptionsenergieänderung keine Aussage gemacht werden, da obige Überlegungen eher auf vereinzelt und damit leichter gebundene Atome bei niedrigeren Gastemperaturen hindeuten.

Jetzt soll auf den Verlauf der Desorptionsparameter im Zwischenzustand eingegangen werden. In Abb.B.49 sind die entsprechenden Spektren dargestellt. Die Auswertung ist in Abb.48 und 49 zu sehen. Zwei Bereiche der Flanken wurden ausgewertet, der Niederratenbereich bis etwa 0.01 ML/s, der dem Zwischenzustand entspricht, und der Hochratenbereich nahe dem Maximum der Monolage. Die Sterne entsprechen dem Niederratenbereich aus Abb.B.49 (Probe C1) und die Kreuze einer äquivalent präparierten Schicht auf Probe C2. Der Hochratenbereich aus obiger Abbildung wird durch Quadrate dargestellt und die Dreiecke entsprechen dem gleichen Ratenbereich aus Abb.B.44 (Probe C1).

Der Zwischenzustand, der sich von ca. 0.94 bis 1.00 ML erstreckt, ist mit einer deutlichen Absenkung der Desorptionsenergie verbunden. Die darin nicht gebundenen Atome werden nicht beeinflusst, wie man anhand der oberen Punkte erkennen kann, die im Zwischenzustand adsorbierten Atome desorbieren mit erheblich geringerer Energie. Wenn der Zustand fast leer ist, beträgt sie 1250 K, wenn er vollständig gefüllt ist, 960 K. Der Preexponential ändert sich, von 2 Ausreißern abgesehen, dabei nicht; es liegt also kein Kompensationseffekt vor.

#### V.E.2.e Parameterbestimmung aus TPD-Isosteren

Der Versuch, mittels Isosteren verlässliche Informationen aus bedeckungsvariieren TPD-Spektren zu extrahieren, ist bei Neon aufgrund von Nichtgleichgewichtseffekten gescheitert. Da diese Effekte bei Argon erheblich größer sind, ist eine vernünftige Aussage auch hier nicht zu erwarten.

Abb.50 und 51 zeigen die Auswertung der Serie aus Abb.B.47. Die verwendeten Symbole weisen die gleiche Nomenklatur hinsichtlich der Auswahl der verwendeten Meßpunkte der Isosteren auf wie bei Neon. Der Verlauf der Kurven ist erheblich glatter, wenn auch bei 0.4 und 0.75 ML deutliche Ausreißer zu beobachten sind. Bei Bedeckungen unter 0.15 ML und über 0.9 ML fallen Desorptionsenergie und Vorfaktor stark ab. In einer typischen Auswertung würde man zwar das Ausmaß dieses Absinkens bis zu einer Energie nahe 0 anzweifeln, das Absinken an sich jedoch nicht in Frage stellen. Im Rahmen der in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen wird selbst das Absinken angezweifelt, da es im Widerspruch zu der Auswertung der Flanke steht.

Als Ursache des sehr schlechten Ergebnisses kann man zwei Eigenschaften der Originalspektren ausmachen:

Oberhalb von 42 K gibt es einen Peak, der zur Bestimmung der Bedeckung mit beiträgt. Er wird jedoch offensichtlich bei geringen Bedeckungen noch nicht gesättigt, sondern wächst mit der Gesamtbedeckung. Er stellt daher einen startbedeckungsunabhängigen Offset dar. Die Schnitte scheinbar konstanter Bedeckung erfolgen also bei um bis zur Differenzpeakfläche falschen Bedeckungswerten. Bei höheren Bedeckungen spielt das eine untergeordnete Rolle, bei niedrigeren kommt es zu Abweichungen.

Die zweite, vermutlich wichtigere, Ursache ist die abfallende Flanke des Hauptpeaks.

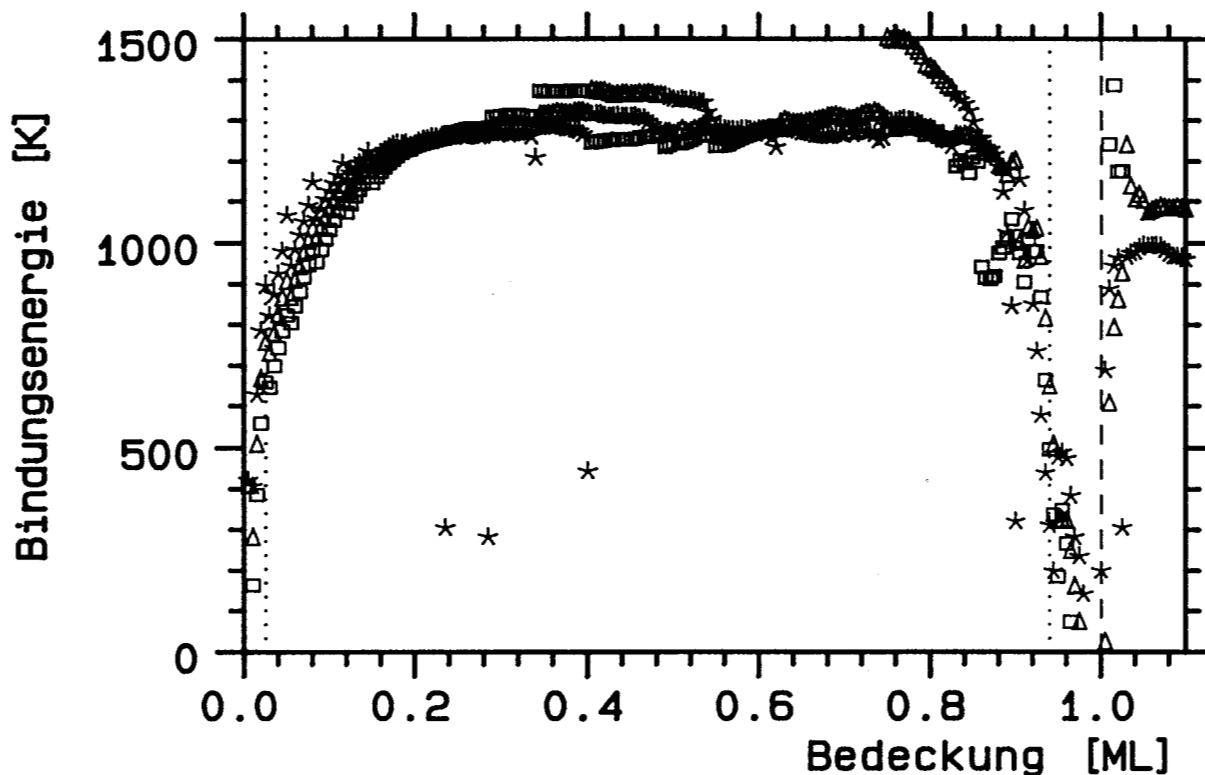


Abbildung V.E.50: Isostere Bindungsenergie von Argon, die aus den ungetemperten TPD-Spektren der Abb. V.B.47 gewonnen wurde. Wie bei Neon bezeichnen die Symbole verschiedene Auswahl der Isosteren- Punkte. (Vgl. Abb. V.E.44)

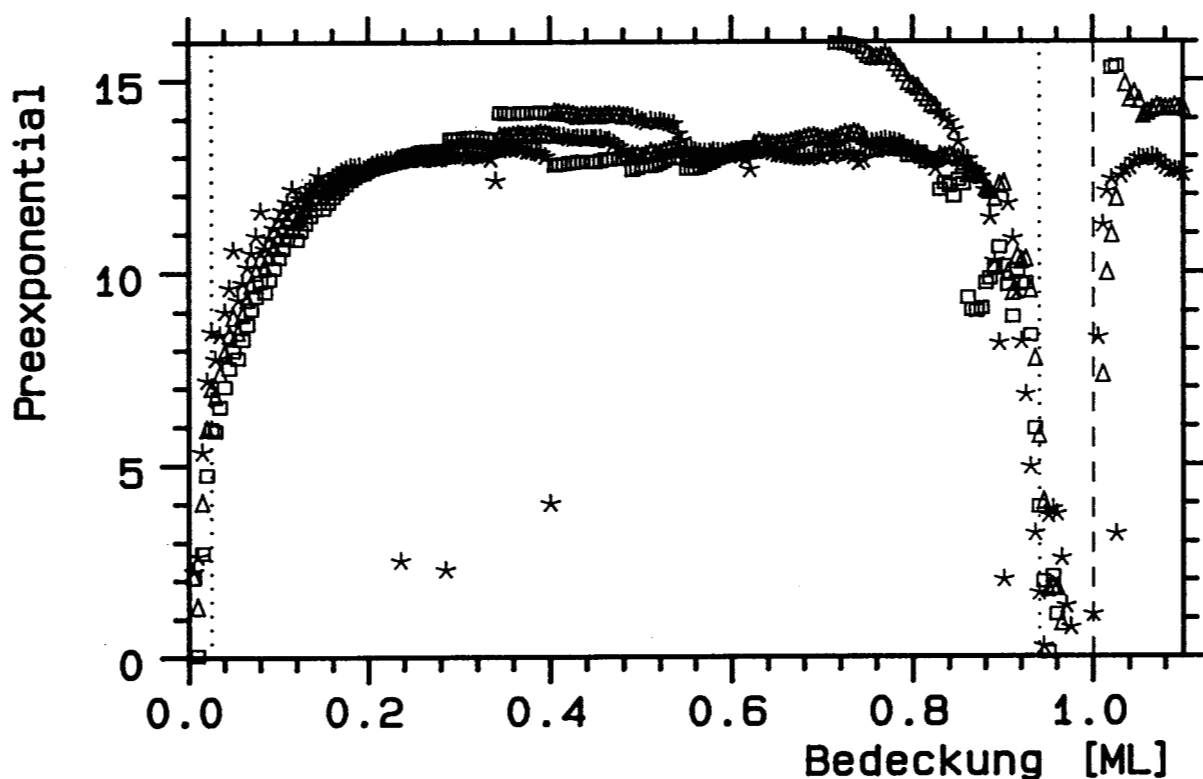


Abbildung V.E.51: Isosterer Vorfaktor der Argon-Desorption, der aus den TPD-Spektren der Abb. V.B.47 gewonnen wurde. Wie bei Neon bezeichnen die Symbole verschiedene Auswahl der Isosteren- Punkte. (Vgl. Abb. V.E.45)

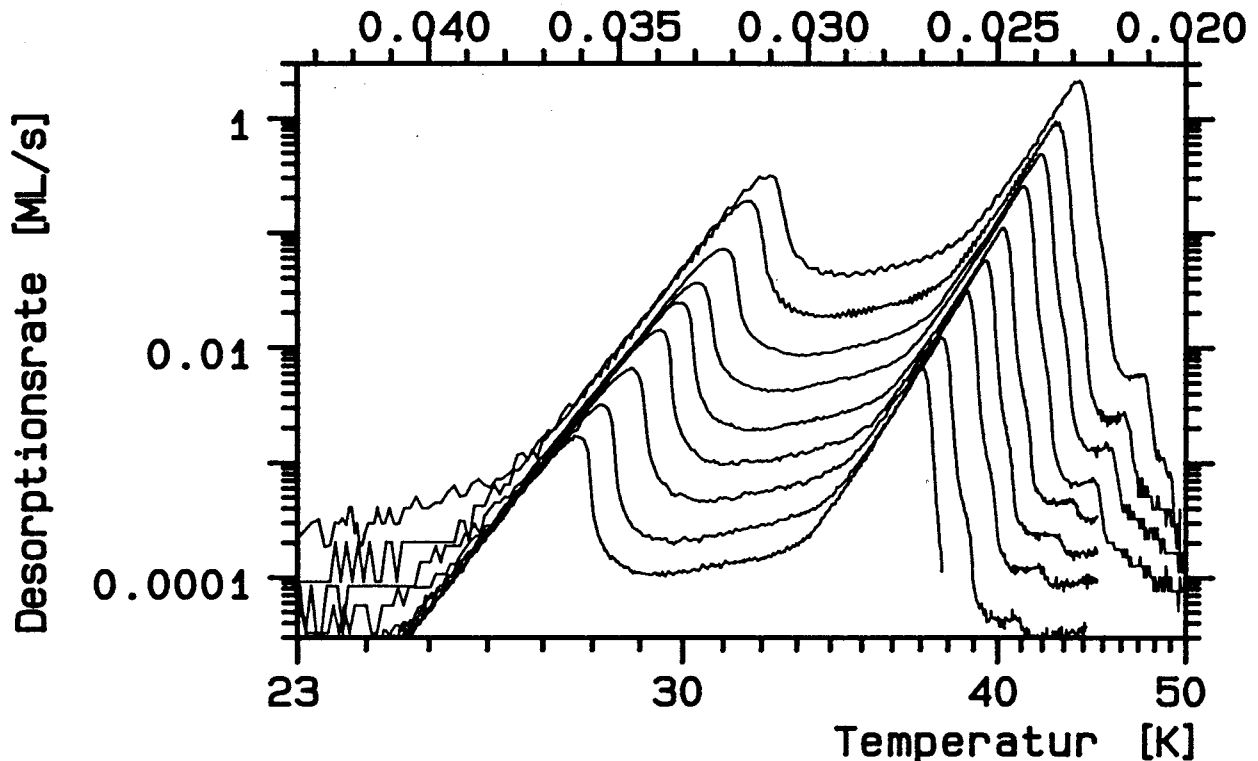


Abbildung V.E.52: Abb. V.E.52 zeigt einen weiteren Satz heizratenvariiertes Argon-TPD-Spektren, die mit Heizraten zwischen 0.01 und 5 K/s (in 1-2-5-Schritten) von ungetemperten Schichten aufgenommen wurden. ( $\Theta_S \approx 1.15$ )

Die in ihr gespeicherte Menge ist von der Startbedeckung abhängig, wie man sich trotz der flächenverzerrenden HRTPD-Auftragungsart anhand von Abb.B.47 verdeutlichen kann. In Abb.37 ist der gleiche Effekt aus isothermen Daten dargestellt. Bei der Isosterenerzeugung tritt durch diese unterschiedlich gefüllte NB-Phase ein bedeckungsabhängiger Meßfehler für die HB-Phase, die der Anstiegsflanke entspricht, auf. Bei kleinen Bedeckungen wird der Effekt wieder extrem.

Isostere Auswertung erfordert also bei der Verwendung von bedeckungsvariierten Spektren das sukzessive Auffüllen der Zustände. Ein Zweiphasenmechanismus, bei dem nicht sichergestellt ist, daß die 2D-Gasphase vollständig gefüllt ist, solange die kondensierte Phase existiert, führt zu unsinnigen Resultaten. Das hier diskutierte Nichtgleichgewicht verletzt genau diese Bedingung.

Verwenden wir statt der bedeckungsvariierten Serien heizratenvariierte. Abb.B.51 zeigt bereits solche Spektren, die durch Tempern einer dickeren Schicht entstanden. Ein weiterer Satz ungetempertes Spektren, mit einem Variationsbereich der Heizrate von 0.01 bis 5 K/s, ist in Abb.52 dargestellt.

Die Ergebnisse der Auswertung sind nicht ganz konsistent. Abb.53 und 54 zeigen die Resultate aus dem getemperten Satz, Abb.55 und 56 die der ungetemperten Spektren. In beiden Fällen liegt ein annähernd konstanter Verlauf der Parameter vor. Im getemperten Fall ergibt sich ein Mittelwert von 1420 K und  $\log(k) = 14.5$ . Unterhalb von 0.25 ML fällt die Energie um ca. 100 K ab, um bei 0.05 ML noch einmal anzusteigen. Letzteres

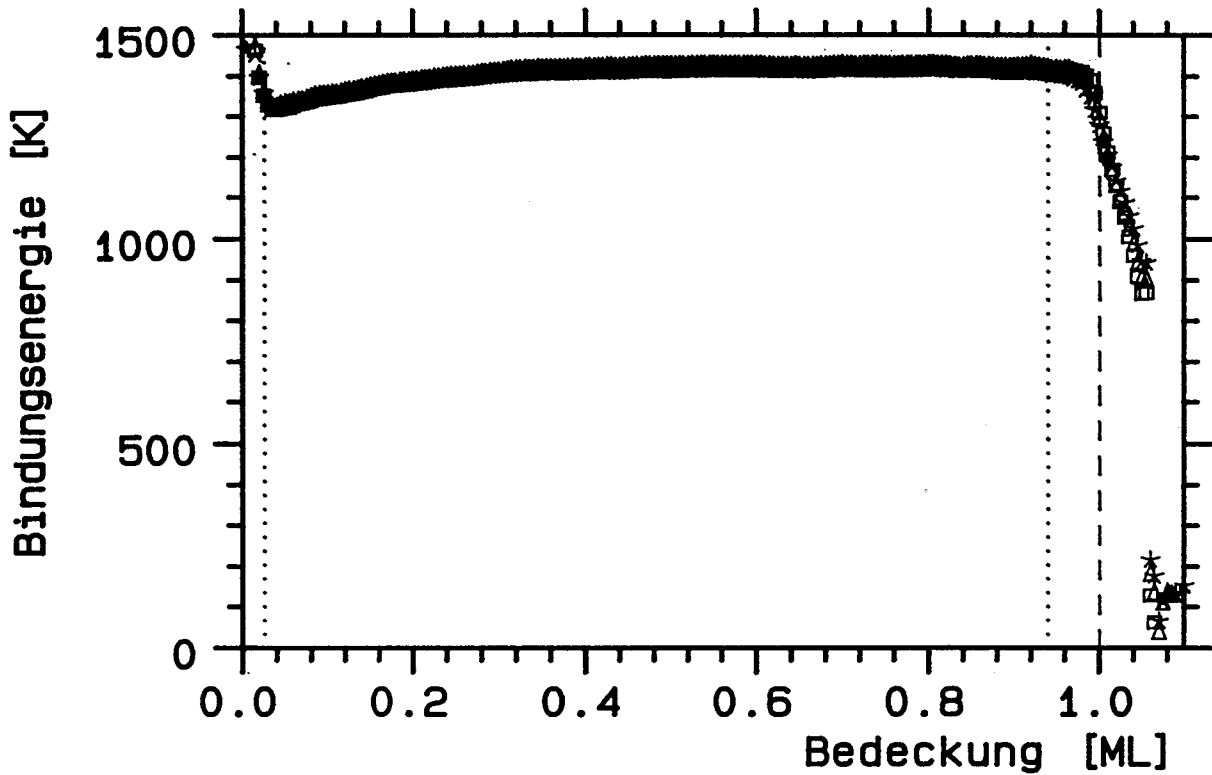


Abbildung V.E.53: Isostere Argon- Bindungsenergie, ermittelt aus den getemperten heizratenvariieren Spektren der Abb. V.B.51 mit jeweils verschiedener Anzahl von Isosteren-Punkten.

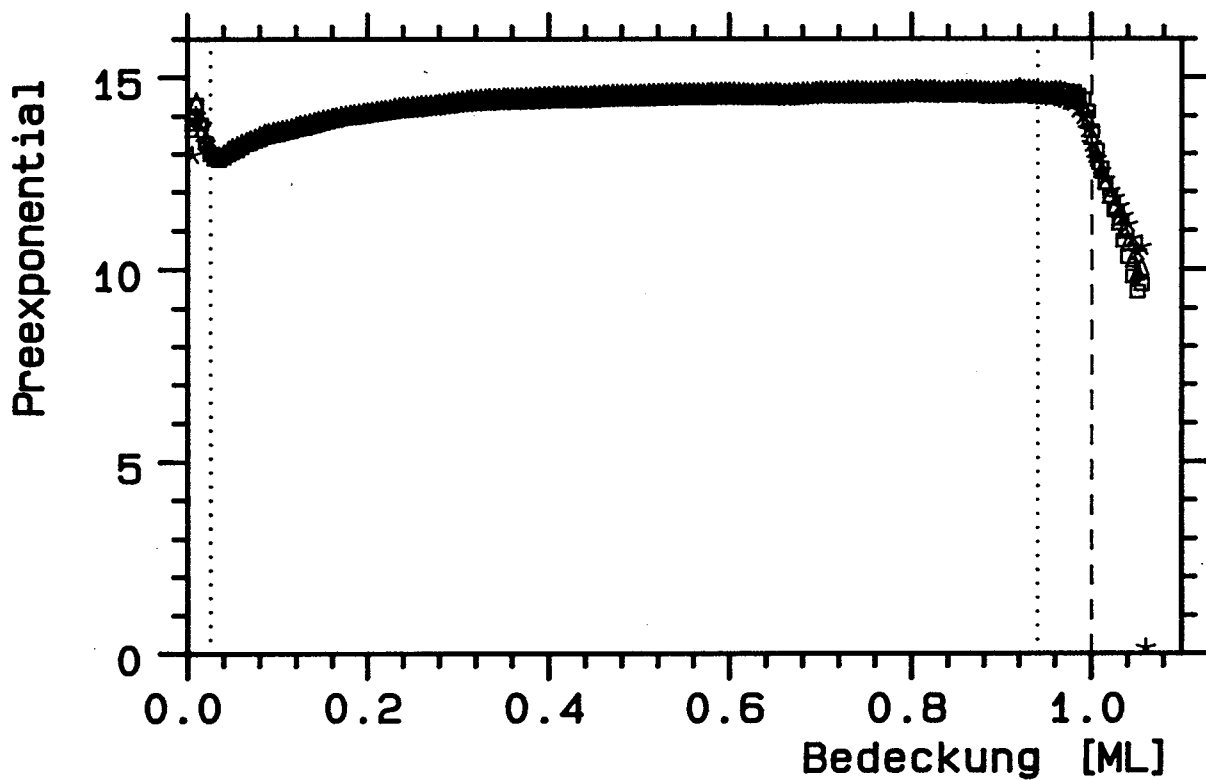


Abbildung V.E.54: Aus Isosteren ermittelter Argon- Vorfaktor der getemperten heizratenvariieren Spektren aus Abb. V.B.51 mit jeweils verschiedener Anzahl von Isosteren-Punkten.

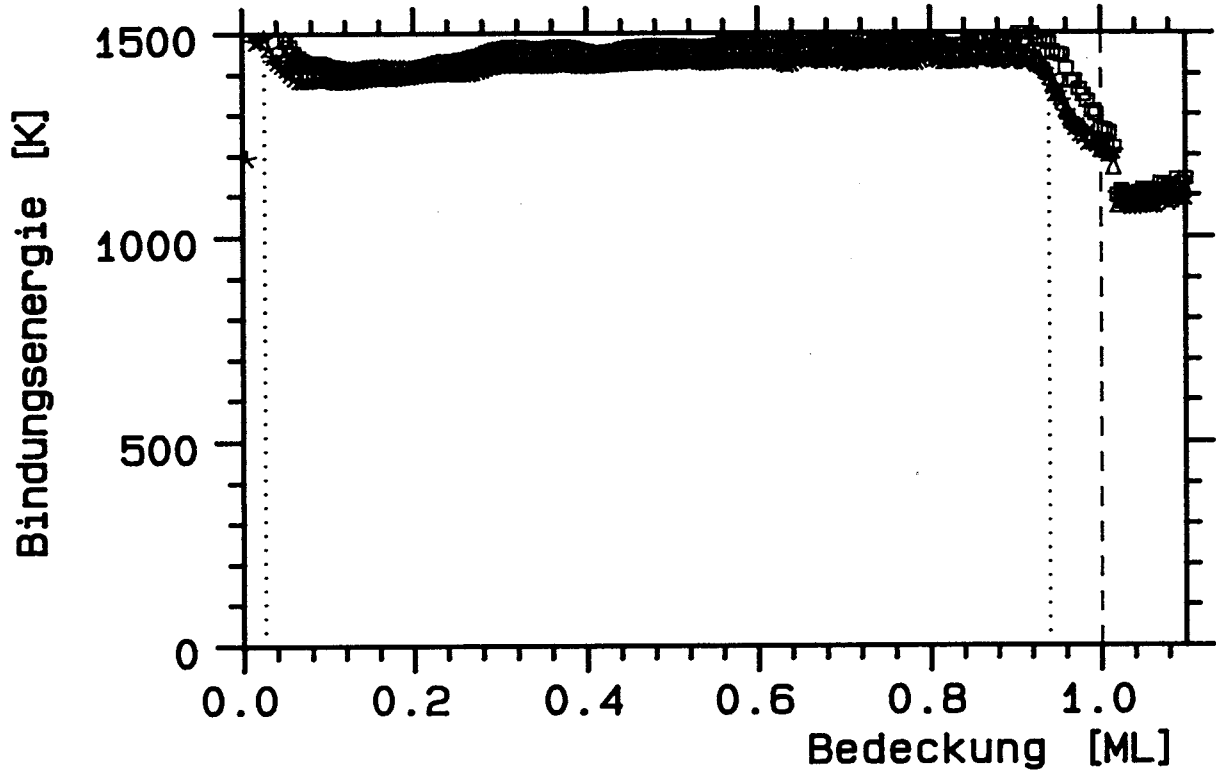


Abbildung V.E.55: Isostere Argon- Bindungsenergie, ermittelt aus den ungetemperten heizratenvariieren Spektren der Abb. V.E.52 mit jeweils verschiedener Anzahl von Isosteren-Punkten.

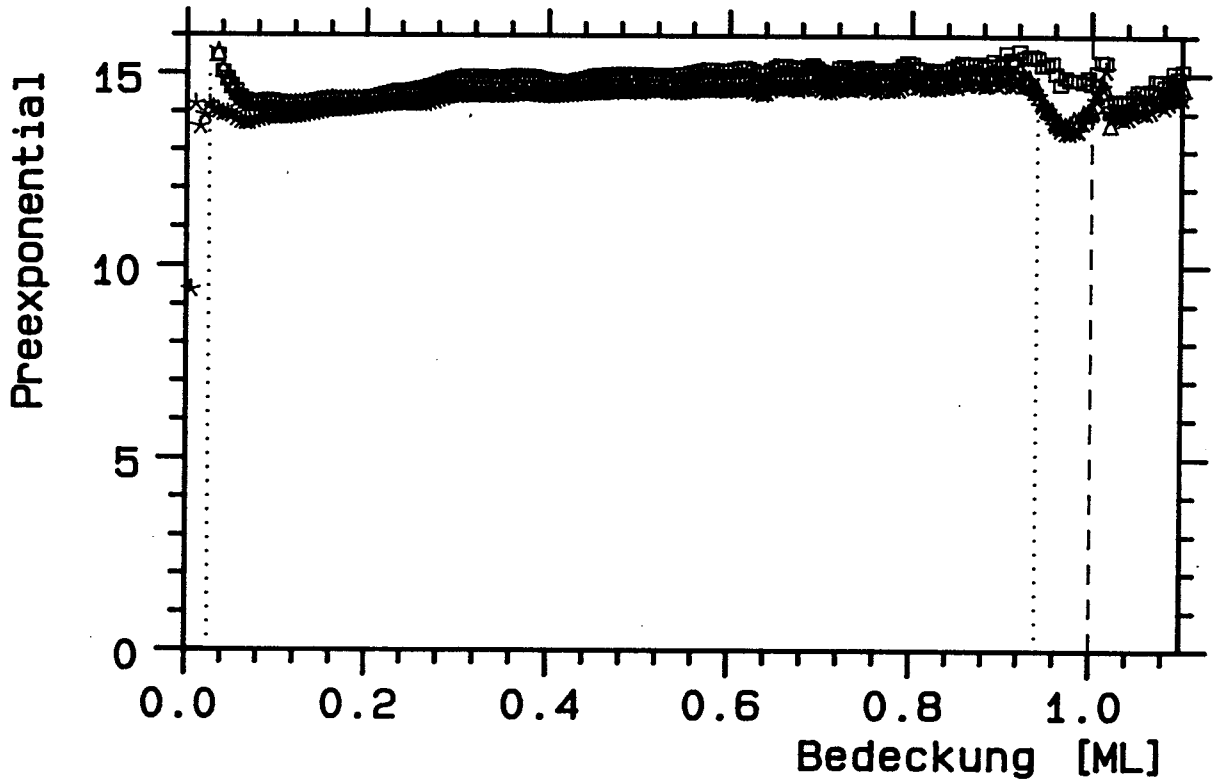


Abbildung V.E.56: Aus Isosteren ermittelter Argon- Vorfaktor der ungetemperten heizratenvariieren Spektren aus Abb. V.E.52 mit jeweils verschiedener Anzahl von Isosteren-Punkten.

ist u.U. ein Artefakt aus dem zu unpräzisen Ratenbereich oberhalb des Maximums. Der Abfall der Parameter bei Vollbedeckung ist auf die zu ungenaue Präparation in diesem Bereich zurückzuführen und ohne Bedeutung.

Im ungetemperten Fall liegen die Mittelwerte bei 1450 K und  $\log(k) = 15.0$ . Die Bindungsenergie fällt leicht mit sinkender Bedeckung, wodurch auch der Vorfaktor gleiches Verhalten aufweist. Der Anstieg bei Bedeckungen unterhalb 0.05 ML ist knapp signifikant, jedoch kaum in diesem Ausmaß richtig und 'bestätigt' damit den Anstieg in Abb.53. Die Bindungsenergie reduziert sich im Zwischenzustand bis auf 1200 K, also um etwa den gleichen Betrag, der sich auch aus der HRTPD-Auswertung ergibt.

Die Ursache für den Unterschied von 15 % in der Bindungsenergie aus der HRTPD-Auswertung und der Auswertung der heizratenvariieren Isosteren ist, wie schon bei Neon, unklar. In den Originalspektren der Abb.B.51 und 52 ist wieder die Parallelverschiebung der Anstiegsflanken zu beobachten, die für diesen Effekt verantwortlich ist. Eichfehler der Heizrate oder ähnliche Effekte kommen nicht in Betracht, da außer Temperatur und Rate keine weiteren Größen in die Auswertung eingehen, die Bedeckung ergibt sich direkt aus der Rate durch Integration.

Fassen wir die Ergebnisse der TPD-Messungen von Argonmonolagen zusammen: Abhängig von der Bedeckung kann man mehrere Regime der Desorption beobachten. Das Niederbedeckungsregime unterhalb 0.03 ML ist mit einer starken Drift des Peaks zu höheren Temperaturen bei fallender Bedeckung gekoppelt. Bindungsenergie und Vorfaktor in diesem Bereich sind von der Probenbeschaffenheit abhängig. Auf einer glatten Probe ergibt sich  $E = 1180$  K und  $\log(k) = 12.0$ , auf einer etwas rauheren Probe sinkt die Energie bis auf 900 K bei  $\log(k) = 6$ , was wahrscheinlich überwiegend durch eine Peakverbreiterung, verursacht durch Überlagerung von Bereichen mit unterschiedlicher Bedeckung hervorgerufen wird.

Im Hochbedeckungsregime zwischen 0.03 und 0.94 ML ergibt sich, unabhängig von der Bedeckung,  $E = 1200$  K und  $\log(k) = 12.0$ . Verringerung der Gastemperatur bei der Adsorption auf 80 K führt zu einer geringen Anhebung des Mittelwerts auf 1250 K mit leicht steigender Tendenz zu niederen Bedeckungen. Der Vorfaktor wächst auf  $\log(k) = 12.8$ .

Im Zwischenzustand oberhalb von 0.94 ML, der nur bei getemperten Schichten beobachtet werden kann, erfolgt eine deutliche Reduktion der Bindungsenergie. Sie geht von 1250 K nach 960 K bei einem konstanten Vorfaktor von  $\log(k) = 12.3$ .

Die isostere Auswertung der bedeckungsvariieren Spektren liefert, hauptsächlich aufgrund des Nichtgleichgewichtsquotienten, schlechte Ergebnisse. Wendet man isostere Auswertung auf heizratenvarierte Spektren an, so ergibt sich eine erheblich höhere Bindungsenergie von 1450 K mit einem Vorfaktor von  $\log(k) = 15.0$ . Der Abfall im Zwischenzustand ist in Übereinstimmung mit der HRTPD-Auswertung, der Anstieg bei Bedeckungen unter 0.05 ML erfolgt bei Energie und Vorfaktor gleichzeitig.



### V.E.3 Krypton

#### V.E.3.a Vergleich der TPD-Spektren mit der Simulation

Die Ähnlichkeit der Monolagensorption von Argon und Krypton ist größer als von Argon und Neon, wie der Vergleich der entsprechenden Abb.B.18, B.47 und B.70 zeigt. Alle Serien wurden auf der Probe C1 aufgenommen. Trotz der Ähnlichkeit sollen auch für Krypton die Vergleiche mit den simulierten Modellen durchgeführt werden wie bei Argon.

Auch die Kryptondesorption kann nach der Startbedeckung klassifiziert werden. Zwei Regime kann man unterscheiden, das NB-Regime bis ca. 0.03 ML und das HB-Regime oberhalb dieser Bedeckung. Nach Redhead ergibt sich für das HB-Regime die Ordnung  $m = 0$ , da die Anstiegsflanken der verschiedenen Spektren zusammenfallen. Im NB-Regime kann man aus der bedeckungsunabhängigen Lage des Maximums auf eine Ordnung von  $m = 1$  schließen, anders als bei Neon und Argon.

Vergleichen wir die Spektren wieder mit der Simulation. Von den einphasigen Modellen kann man nur begrenzte Übereinstimmung erwarten. Abb.D.3 mit  $m = 0$  paßt recht gut, wenn man von der Verrundung des Maximums absieht. Da, wie bei Argon, eine Ordnung von  $m = 0$  mit der bei der Simulation verwendeten Ordnung  $m = 0.25$  inkompatibel ist, muß man Phantasie entwickeln, um die verschiedenen Effekte zu trennen. Der Einfluß des Entropiefaktors  $1/(1 - \Theta)$ , gemäß dem Modell 1b in Abb.D.7, ist z.B. ein Effekt, der sich auch bei  $m = 0$  in einer Verkippung der Flanke bei Bedeckungen gegen 1.0 ML äußert, was im Experiment ebensowenig zu beobachten ist wie die Effekte der abgemilderten Form des Modells 1c (Abb.D.11). Eine lineare Bindungsenergieänderung wie im Modell 1e (Abb.D.17 bzw. Abb.D.18) liegt sicher nicht vor, und der Faktor  $kT/h$  aus dem Modell 1d ist in keinem Fall sichtbar.

Das Modell 2 wird als erstes mehrphasiges Modell betrachtet. In der in Abb.D.24 dargestellten Bedeckungsvariation wurden Parameter eingesetzt, die eine weitgehend gerade Anstiegsflanke hervorrufen, obwohl die Bindungsenergien sich unterscheiden. Durch den unterschiedlichen Flächenanteil der beiden Phasen, je nach Startbedeckung, werden Flanken unterschiedlicher Steigung verursacht. Dies ist mit dem Experiment nicht in Übereinstimmung. Die Abweichung in der Größe des Koexistenzbereichs hingegen läßt sich durch Variation der Dichte der 2D-Gasphase anpassen.

Für das thermodynamisch korrekte Gleichgewichtsmodell 4 ergeben sich Unterschiede zu Argon. Die Extrapolation des Haftfaktors ergibt für die Desorptionstemperatur von 55 K den Wert  $s_0 = 0.65$ . Um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen, ist es notwendig, gleiche Haftfaktoren auf der bedeckten und unbedeckten Fläche anzunehmen, da anders die gemeinsame Flanke in diesem Modell nicht erklärbar ist. In der Simulation der Abb.D.46 ist der Haftfaktor der 2D-Phase mit 0.5 angenommen, wodurch die Drift der Flanke hervorgerufen wird. Als kritische Temperatur kommt wieder nur ein Wert deutlich oberhalb der Desorptionstemperatur in Betracht, da sonst in den Kurven eine

Unstetigkeit zu beobachten sein müßte, die auf die beiden unterschiedlichen Haftfaktoren zurückzuführen ist. Der durch den Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$  hervorgerufene Knick in der Flanke nahe der Bedeckung 1 ML kann wieder mit dem Zwischenzustand gleichgesetzt werden.

Als letztes wird wieder das Nichtgleichgewichtsmodell 3 diskutiert (Abb.D.32). Wie bei Argon erklärt das Modell zwei Peaks, den Diffusionspeak bei ca. 22 K und den Hauptpeak bei ca. 57 K (Abb.B.79). Man muß dazu eine Anzahl der adsorbierten Einzelatome annehmen, die nicht mit der Gleichgewichtsverteilung zwischen den beiden Phasen übereinstimmt. Eine geringe, annähernd bedeckungsproportionale Zahl von Einzelatomen wird bei der Adsorption eingefroren, die bei der Desorption, aufgrund der geringeren Bindungsenergie, im Niedertemperaturpeak in Erscheinung tritt.

Um die gemeinsame Anstiegsflanke zu erklären, hatten wir bei Argon mehrere Varianten untersucht: a) Die Bindungsenergie der beiden Phasen könnte gleich sein, wodurch der Niedertemperaturpeak verschwindet. b) Man geht von dem Löchermodell 3b aus, das zu einer Vergrößerung der Randlinie mit sinkender Bedeckung führt. Die entsprechenden Simulationsergebnisse sind in Abb.D.33 und D.43 zu sehen. Die Lösung a führt trotzdem zu einer Veränderung der Steigung der Flanke, zeigt also keine Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Lösung b ist in dem Sinne unbefriedigend, daß der elementar erscheinende Zustand '0. Ordnung' durch ein kompliziertes Wechselspiel mehrerer Parameter beschrieben wird.

Kommen wir jetzt zum Einfluß der Probenbeschaffenheit. Die Abb.B.71 bzw. B.82 zeigen Spektren auf der rauheren Probe C2. Die Lage der Regimegrenze muß geschätzt werden, da eine zu geringe Spektrenzahl vorliegt. Wesentliche Abweichungen von der glatten Probe, die für den Vergleich mit der Simulation von Interesse wären, sind jedoch nicht zu erkennen. Weitere Varianten, insbesondere getemperte Spektren, liegen bei Krypton nur im Bereich um 1 ML, zur Untersuchung des Zwischenzustandes, vor. Da das Tempern jedoch nur in Ausnahmefällen, bei sehr kleinen Bedeckungen und dann gekoppelt mit bereits in den Ausgangsdaten deutlich erkennbaren Verbreiterungen und Abweichungen vom epitaxialen Verhalten, Einfluß hat, ist dies keine Einschränkung, wenn man davon ausgeht, daß für Krypton Ähnliches gilt.

Damit ergibt sich der gleiche Schluß wie bei Argon: Die untersuchten Modelle können nur Teilaspekte des Desorptionsverhaltens wiedergeben. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment kann mit dem Nichtgleichgewichtsmodell 3 erzielt werden.

### V.E.3.b Vergleich der ITPD-Spektren mit der Simulation

Aus dem Verlauf der TPD-Spektren haben wir im vorigen Kapitel die Ordnung 0 im HB-Regime und 1 im NB-Regime abgeschätzt. Man erwartet also, wie bei Argon, isotherme Spektren, die bis zur Bedeckung 0.03 ML waagrecht verlaufen, um dann auf eine Steigung von 1 zu wechseln.

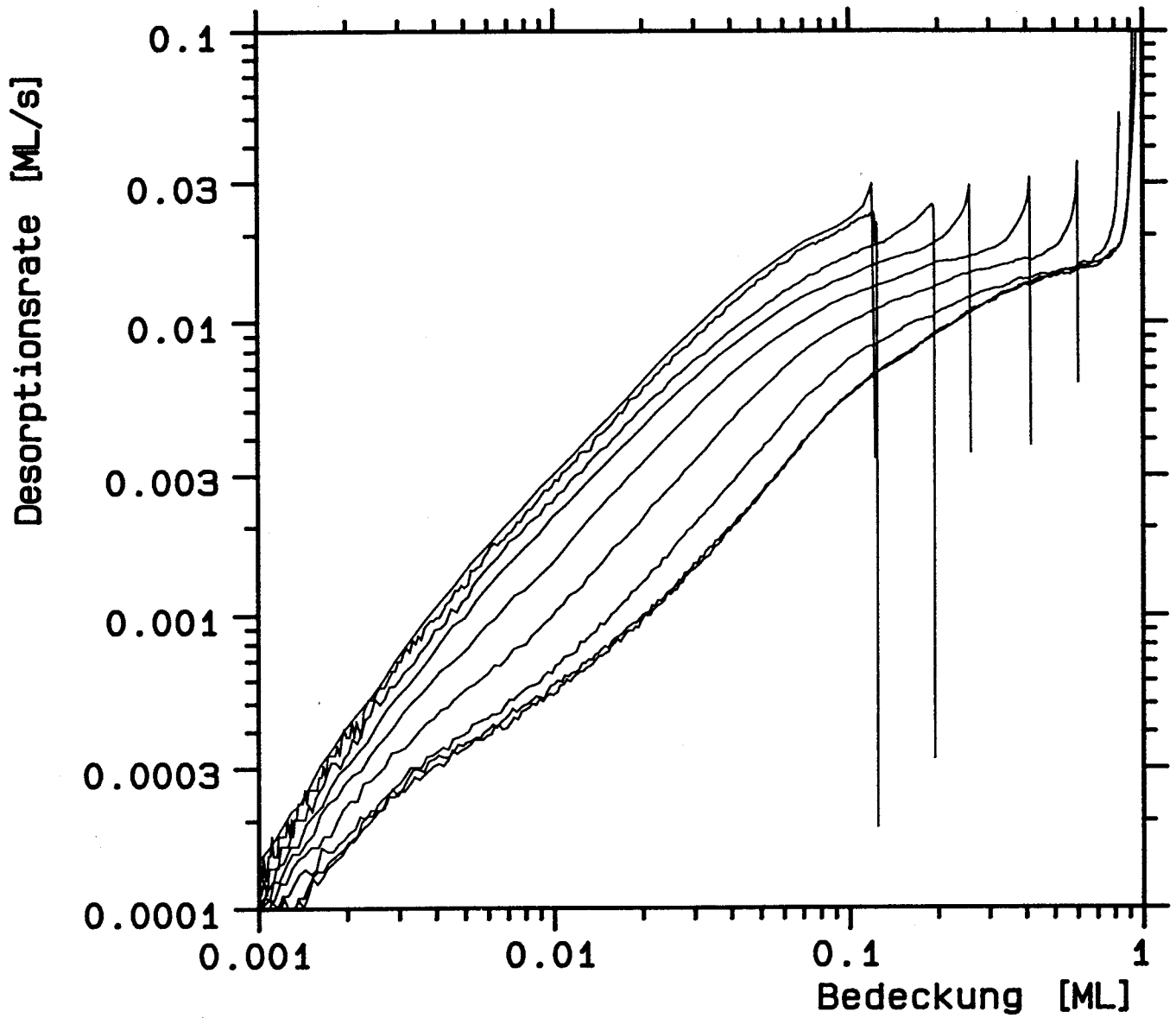


Abbildung V.E.57: Isotherme Desorption von ungetemperten Krypton-Schichten variabler Start-Bedeckung. Die Spektren wurden bei 54 K auf Probe C2 gemessen.

Abb.57 zeigt isotherme Spektren, die bei 54 K Desorptionstemperatur auf der Probe C2 aufgenommen wurden. Die Ähnlichkeit zwischen Erwartung und Experiment ist noch geringer, als es bei Argon der Fall war. Als erstes fallen die starken Nichtgleichgewichtseffekte auf. Bei 0.02 ML ist der Unterschied am stärksten. Es ergibt sich ein Nichtgleichgewichtsfaktor von 8, für die Startbedeckungen 0.1 und 1.2 ML. Signifikant ist das Nichtgleichgewicht zwischen 0.005 und 0.6 ML. Die sich aus dem TPD-Experiment scheinbar ergebende Ordnung 0 ist nicht zu erkennen.

Man kann sehr grob 2 Regime erkennen, in die die Desorption eingeteilt werden kann. Im HB-Regime liegt die Ordnung bei ca. 0.25, im NB-Regime beträgt sie ca. 1.0. Die Grenze ist sehr unscharf, abhängig von der Bedeckung liegt sie zwischen 0.07 und 0.2 ML.

Wie auch bei Argon läßt sich der Widerspruch zwischen TPD und ITPD lösen, indem man auch die absolute Größe der Rate berücksichtigt. Für eine aufeinanderfallende Anstiegsflanke ist nicht in erster Linie eine Ordnung von  $m = 0$  notwendig, sondern die Startbedeckungsunabhängigkeit der Rate zu Desorptionsbeginn. Dies entspricht einer 0. Ordnung in der Startbedeckung, also Invarianz der Rate, die bei Desorptionsbeginn vorliegt. In Abb.57 tritt genau dies als Nichtgleichgewichtseffekt auf. Hier besteht also kein offensichtlicher Widerspruch zwischen TPD und ITPD. Die Details werden im Zusammenhang mit der Umrechnung der TPD-Spektren erörtert.

Als Nächstes erfolgt der Vergleich mit der Simulation. Das einfachste Modell 1a beschreibt nur eines der Regime und kann daher nur sehr begrenzte Übereinstimmung mit dem komplexen experimentellen Verlauf ergeben (Abb.D.5). Der Entropiefaktor  $1/(1-\Theta)$  der Modelle 1b und 1c (Abb.D.9 und D.13) kann mit dem Verhalten im Experiment direkt nach Desorptionsbeginn identifiziert werden. Die überschießende Rate kann daher auf Entropieeffekte zurückgeführt werden. Der gleiche Verlauf in Abb.D.20 des Modells 1e wird durch eine lineare Desorptionsenergieabnahme hervorgerufen und erscheint physikalisch weniger plausibel. Das Modell 1d (Abb.D.16) läßt isotherm keine Unterschiede zum Modell 1a erwarten. Alle einphasigen Modelle geben also erwartungsgemäß den experimentellen Verlauf schlecht wieder.

Wenden wir uns dem Zweiphasenmodell 2 zu. Nimmt man eine Dichte von  $n_2 = 0.05$  an, so ergibt sich zusammen mit den übrigen Parametern eine mit dem Experiment vergleichbare Anfangssteigung. Bei kleinen Bedeckungen stimmt die Ordnung 1 parameterunabhängig mit den Modellen gut überein (Abb.D.26).

Das thermodynamisch korrekte Gleichgewichtsmodell 4 nähert sich dem Experiment noch besser (Abb.D.48). Da auch in diesem Modell der Entropiefaktor  $1/(1-\Theta)$  vertreten ist, wird das Überschießen der Rate bei Desorptionsbeginn korrekt wiedergegeben. Die Lage der Phasengrenze kann durch die Größe der Wechselwirkungsenergie festgelegt werden, aus der sich auch die kritische Temperatur ergibt. Die Ordnung im NB-Regime ist unabhängig von den eingesetzten Parametern in perfekter Übereinstimmung mit dem Experiment. Schließlich geht es um die Ordnung im HB-Regime. Im Modell hängt sie von den Haftfaktoren der beiden Phasen und der Breite des Koexistenzgebietes ab. Abb.D.48

zeigt Kurven für verschiedene Haftfaktoren. Aus den Adsorptionsmessungen kann man auf  $s_1 = 1$  und  $s_0(55 \text{ K}) = 0.65$  schließen. Die Ordnung, die sich im Modell daraus ergibt, ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Nichtgleichgewichtseffekte, eine sehr wesentliche Eigenschaft des Experiments, werden von keinem der bisher betrachteten Modelle auch nur genähert. Das Modell 3 setzt sich mit solchen Einflüssen auseinander. Abb.D.34, D.35 und D.40 zeigen die entsprechenden Kurven. Wie beim Modell 4 läßt sich die Größe des Koexistenzbereichs anpassen, hier durch Wahl der Dichte  $n_2$ . Die Ordnung im HB-Regime ergibt sich aus der Funktion mit der die Randlinie berechnet wird, ist also ebenfalls anpaßbar.

Dieses Modell 3 weist die beste Übereinstimmung mit den bedeckungsvariieren Spektren auf. Trotzdem beschreibt es das Experiment nur unzureichend, da es, wie bei Argon, nicht möglich ist mit einem Parametersatz TPD und ITPD-Spektren zu fitten: Die ITPD-Daten erfordern eine große Bedeckung in der 2D-Gasphase, um die großen Nichtgleichgewichtseffekte zu erklären, die TPD-Daten lassen nur geringe Mengen in dieser Phase zu, da sonst die Menge im Diffusionspeak nicht paßt.

Eine wichtige Fragestellung im Zusammenhang mit den Nichtgleichgewichtseffekten ist, welche Rate sich ergibt, wenn man den Desorptionsvorgang bei einer der hohen Startbedeckungen abbricht, bevor die Schicht leer ist und die restliche Bedeckung in einem 2. Experiment desorbiert. Abb.58 zeigt solche Kurven. Die Desorption einer 1.2 ML-Schicht wurde bei  $\Theta = 0.6 \text{ ML}$  unterbrochen, anschließend wurde, auf die Adsorptionstemperatur von ca. 6.5 K gekühlt, ca. 3 min dort verweilt und erneut bei gleicher Temperatur desorbiert. Zum Vergleich wurde ein Spektrum eingezeichnet, das bei 1.2 ML Startbedeckung durchgehend desorbiert wurde, sowie ein Spektrum, das bei ca. 0.6 ML Startbedeckung aufgenommen wurde.

Die unterbrochene Desorption zeigt Komponenten von beiden Vergleichsspektren: Die überschießende Rate zu Beginn des Aufheizvorgangs ist in der durchgehenden Desorption natürlich nicht zu sehen. Bei ihrer Bewertung darf man aber nicht aus dem Auge verlieren, daß die gezeigten Spektren bereits eine Korrektur des Einschwingvorgangs enthalten, der sich auf die Desorptionsenergie der TPD-Messungen stützt. Das Überschießen erfolgt im Bereich dieser Raten-Korrektur (ca. die ersten 0.1 ML), die das aperiodische Einschwingen der Temperatur gemäß der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Rate korrigiert. Bei hohen Desorptionstemperaturen, also kurzen Zeiten, wird diese Korrektur sichtbar. Bei der hier vorliegenden Gesamtzeit von 250 s spielt der Einschwingvorgang mit ca. 0.5 s für die letzten 2 K (vgl. Kapitel III.B.4) keine wesentliche Rolle, seine Korrektur ist jedoch für das genaue Aussehen der überschießenden Rate wichtig. Bei wesentlich größeren Zeiten, das entspricht geringeren Temperaturen, ist ein identischer Verlauf der Rate zu Desorptionsbeginn zu beobachten (temperaturvarierte Spektren, auch bei Teilbedeckungen), der den Schluß zuläßt, daß die Korrekturen zutreffend und sinnvoll sind (Die Abb.59 bestätigt die Richtigkeit der Korrektur endgültig).

Sieht man also vom Verlauf der Rate zu Desorptionsbeginn ab, deren exaktes Aus-

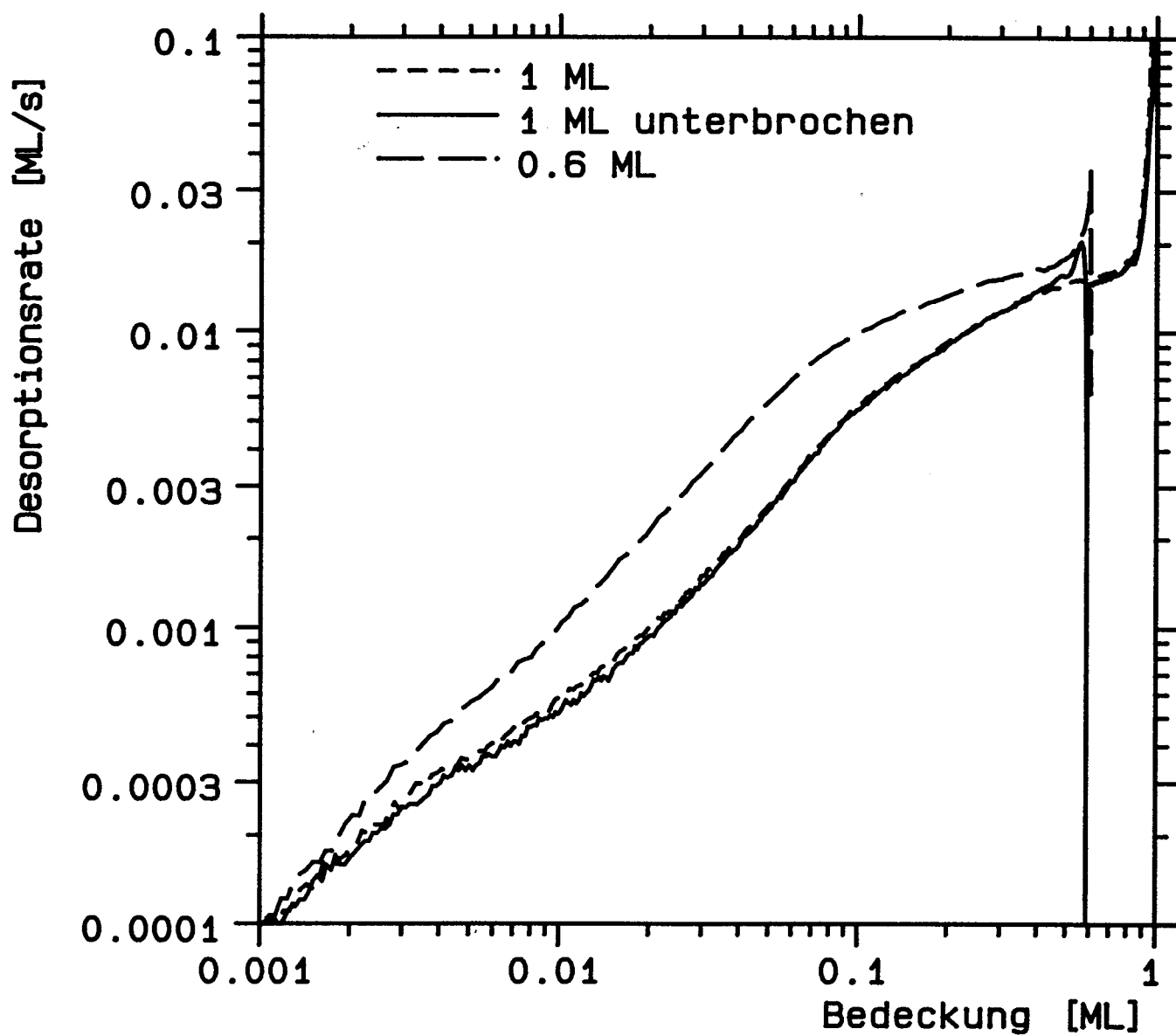


Abbildung V.E.58: Nichtgleichgewichtseffekte in der isothermen Desorption von Krypton. Je nach Präparation der Schicht unterscheiden sich die zwei Spektren mit Startbedeckung 0.6 ML.

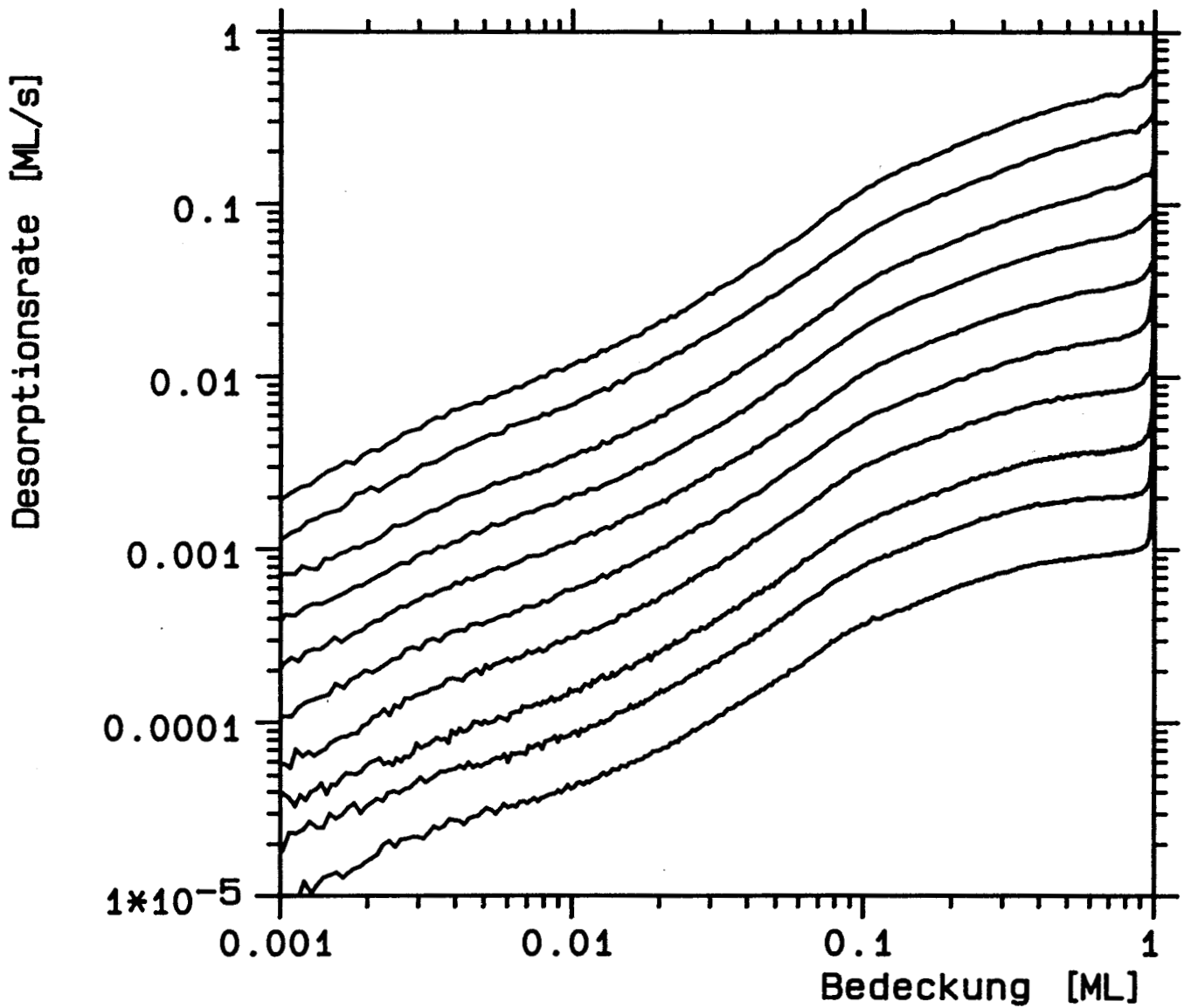


Abbildung V.E.59: Isotherme Desorption von Krypton-Schichten bei variierter Temperatur (50 bis 59 K in 1 K-Schritten). Die Spektren wurden auf Probe C2 gemessen, die Startbedeckung betrug 1 ML.

sehen nur rekonstruiert ist, so wird die Desorption durch die Unterbrechung nur wenig beeinflusst. Damit unterscheidet sie sich erheblich von der Desorption aus der Schicht mit ungetemperten 0.6 ML. Der Bereich kleinerer Bedeckungen wäre in diesem Zusammenhang aufgrund des dort stärkeren Ratenunterschieds noch interessanter gewesen, entsprechende Daten liegen jedoch nicht vor.

Als nächstes beschäftigen wir uns mit isothermen Spektren, bei denen die Desorptionstemperatur variiert wurde. Abb.59 zeigt solche Kurven. Sie wurden auf der Probe C2 aufgenommen und weisen Desorptionstemperaturen zwischen 50 und 59 K auf. Wieder ist auf den ersten Blick nur eine Parallelverschiebung der Spektren mit steigender Desorptionstemperatur sichtbar.

Wie bereits diskutiert, erwartet man nur im Rahmen des Modells 4 Veränderungen, die über die Parallelverschiebung hinausgehen. Betrachten wir in Abb.60 wieder die Lage der Regimegrenze des Koexistenzgebietes im Modell 4. Sie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der beiden Näherungsgeraden im HB- und NB-Regime. Man kann einen leichten, insignifikanten Anstieg von 0.17 nach 0.19 ML mit wachsender Temperatur feststellen. Die Abschätzung der kritischen Temperatur ergibt 65 K, einen Wert, der relativ nahe an der höchsten gemessenen Desorptionstemperatur von 59 K liegt. Man erwartet daher ein drastischeres Anwachsen der Grenze mit der Temperatur, wie auch die eingezeichnete Bragg-Williams-Näherung der Phasengrenzkurve zeigt. Die schlechte Übereinstimmung führt wieder zu Spekulationen über die Näherung, in der die Wechselwirkung berechnet wird, oder sogar zu Zweifeln am Modell selbst.

Abb.61 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ordnung des HB-Regimes. Vom statistischen Standpunkt aus scheint der Anstieg von  $m = 0.2$  auf fast 0.5 signifikant, die Streuung der Meßpunkte ist ausreichend gering, um den Verlauf glaubhaft zu machen. Ruft man sich jedoch die Bearbeitungsschritte und die damit verbundenen Fehlermöglichkeiten in Erinnerung, so ist selbst hier ein Artefakt nicht ausgeschlossen. Der Untergang der Spektren aus Abb.59 geht sehr empfindlich in die Ordnung ein. Weiter wird auch der leichte Anstieg der Phasengrenze mit steigender Temperatur von der Ordnung des HB-Regimes mit beeinflusst. Andererseits ist im Rahmen des Modells 4 durch die Verkleinerung des Koexistenzbereichs bei konstanten Haftfaktoren mit einer ansteigenden Ordnung zu rechnen.

Auch die Ordnung des NB-Bereichs wurde ermittelt. Sie ist in Abb.62 dargestellt. Ihr Verlauf ist weitgehend unabhängig von der Desorptionstemperatur mit dem Mittelwert  $m = 1.1$ .

Jetzt soll die Bedeckungsabhängigkeit der isothermen Spektren aus Abb.57 detailliert ausgewertet werden. Abb.63 zeigt den Verlauf der Phasengrenze in Abhängigkeit von der Bedeckung. Es ergibt sich ein näherungsweise bedeckungsproportionaler Anstieg. Bei 0.1 ML Startbedeckung liegt die Grenze bei 0.06 ML, in einer gesättigten Schicht steigt sie auf 0.17 ML. Dies ist äquivalent zu einer kritischen Temperatur zwischen 84 K und 65 K.



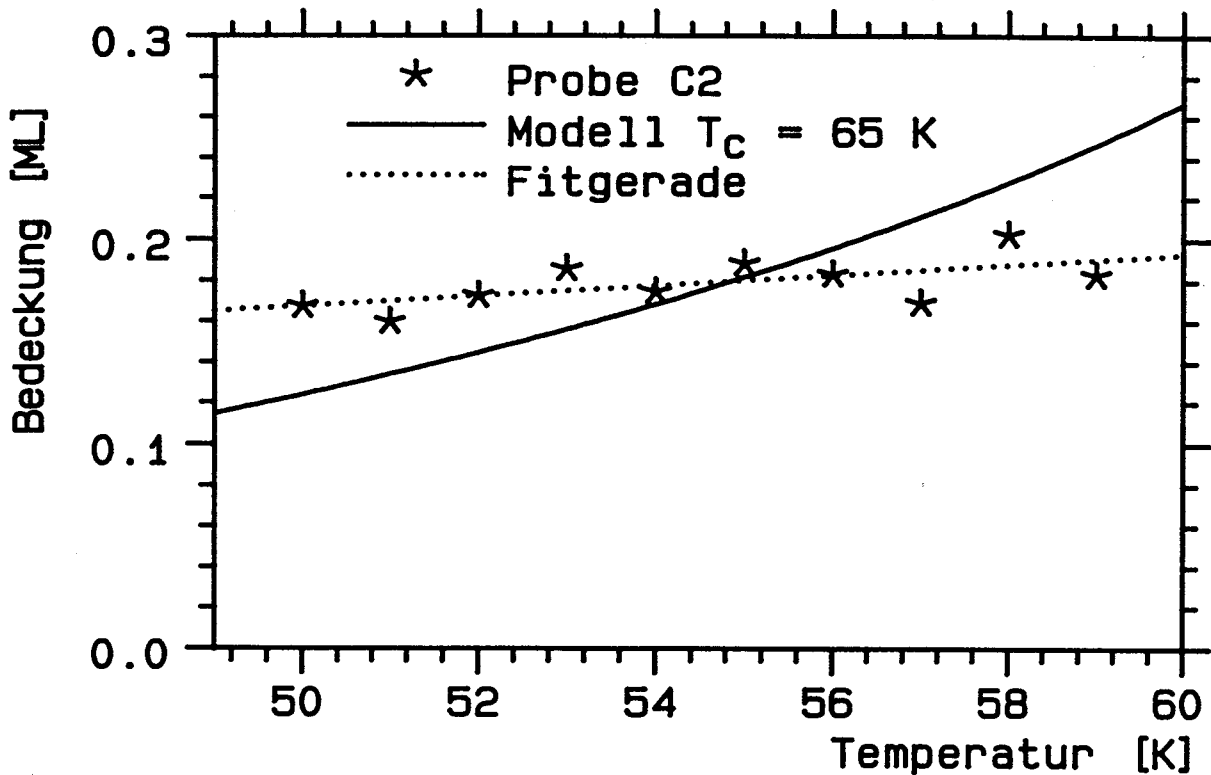


Abbildung V.E.60: Regimegrenze HB-Bereich - NB-Bereich für die Krypton-ITPD-Spektren der Abb. V.E.59. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der Phasengrenze in Bragg-Williams-Näherung (Fitparameter  $T_C$ ).

In Abb.64 ist der Bedeckungsverlauf der Ordnung des HB-Regimes dargestellt. Von Startbedeckungen mit 0.1 ML bis Sättigungsbdeckung sinkt die Ordnung von  $m = 0.4$  auf  $m = 0.2$ . Betrachtet man die Originalspektren, so ist der bei höheren Bedeckungen auftretende Anstieg nur durch den letzten Meßwert gestützt und daher fragwürdig. Bei der in Abb.65 dargestellten Bedeckungsabhängigkeit der Ordnung des NB-Regimes ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit zu beobachten. Der Mittelwert beträgt  $m = 1.1$ .

Wie bei Argon kann keines der untersuchten Modelle die Daten befriedigend erklären. Insbesondere die Nichtgleichgewichtseffekte machen eine einfache Parametrisierung unmöglich, obwohl die Bedeckungsabhängigkeiten gering sind.

### V.E.3.c Vergleich der gemessenen TPD und ITPD-Spektren

Wenn man die TPD-Spektren in Abb.B.70 betrachtet, kann man sich nur schwer vorstellen, daß die isothermen Spektren der Abb.57 zum gleichen Gas auf der gleichen Oberfläche gehören. Einen wesentlichen Punkt zum Verständnis haben wir bereits diskutiert: Für eine gemeinsame Anstiegsflanke ist nicht 0. Ordnung der aktuellen Bedeckung sondern der Startbedeckungen notwendig. Daneben ist aber auch die Anstiegsflanke weitgehend gerade, was in der HRTPD-Darstellung mit geringer Bedeckungsänderung oder 0. Ordnung der aktuellen Bedeckung identisch ist. Um die Details besser verstehen zu

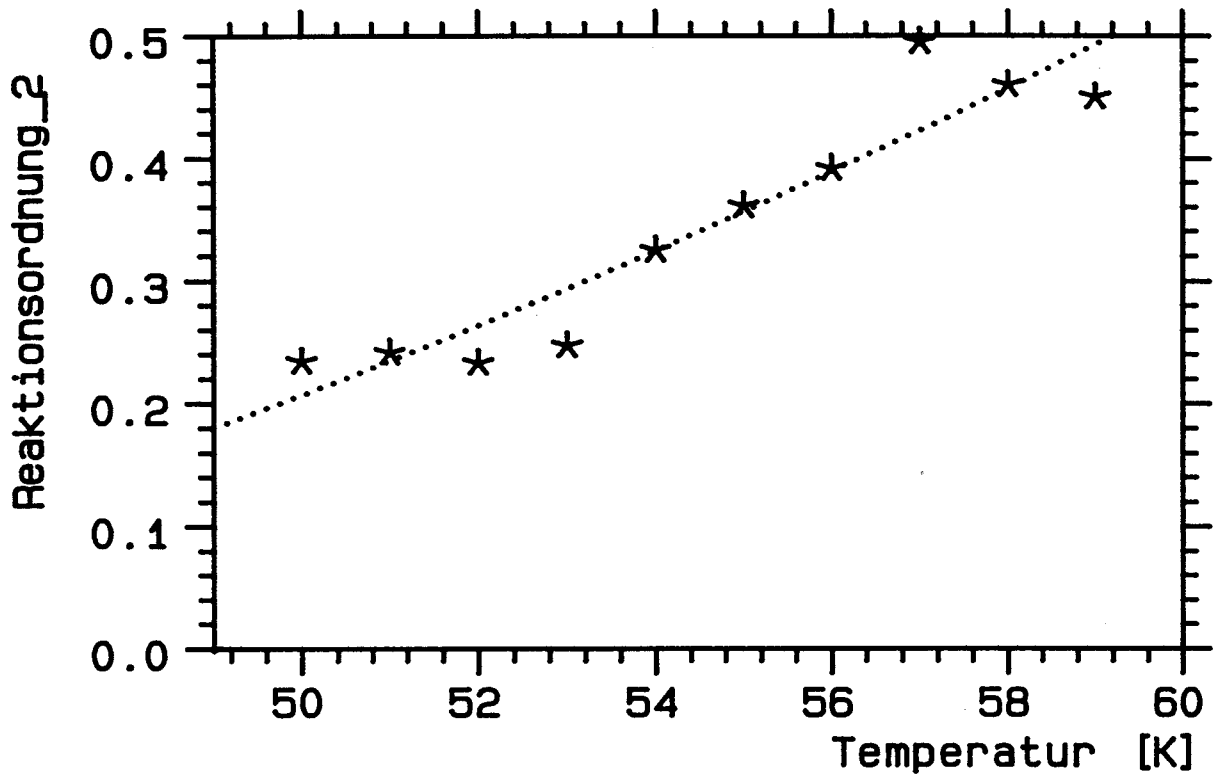


Abbildung V.E.61: Verlauf der Ordnung des HB-Bereiches für die Krypton-ITPD-Spektren der Abb. V.E.59 in Abhängigkeit von  $T_{des}$ .

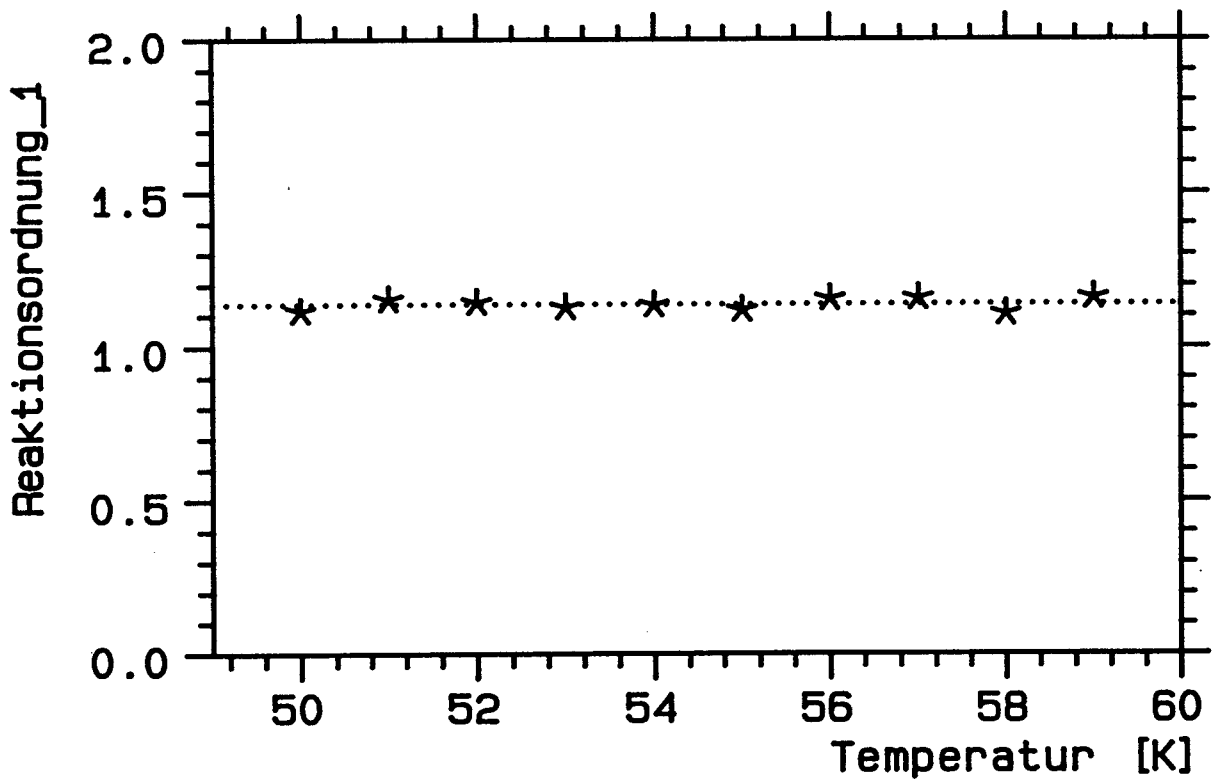


Abbildung V.E.62: Ordnung des NB-Bereiches für die Krypton-ITPD-Spektren der Abb. V.E.59 in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur. Sie beträgt unabhängig von  $T_{des}$  etwa 1.1.

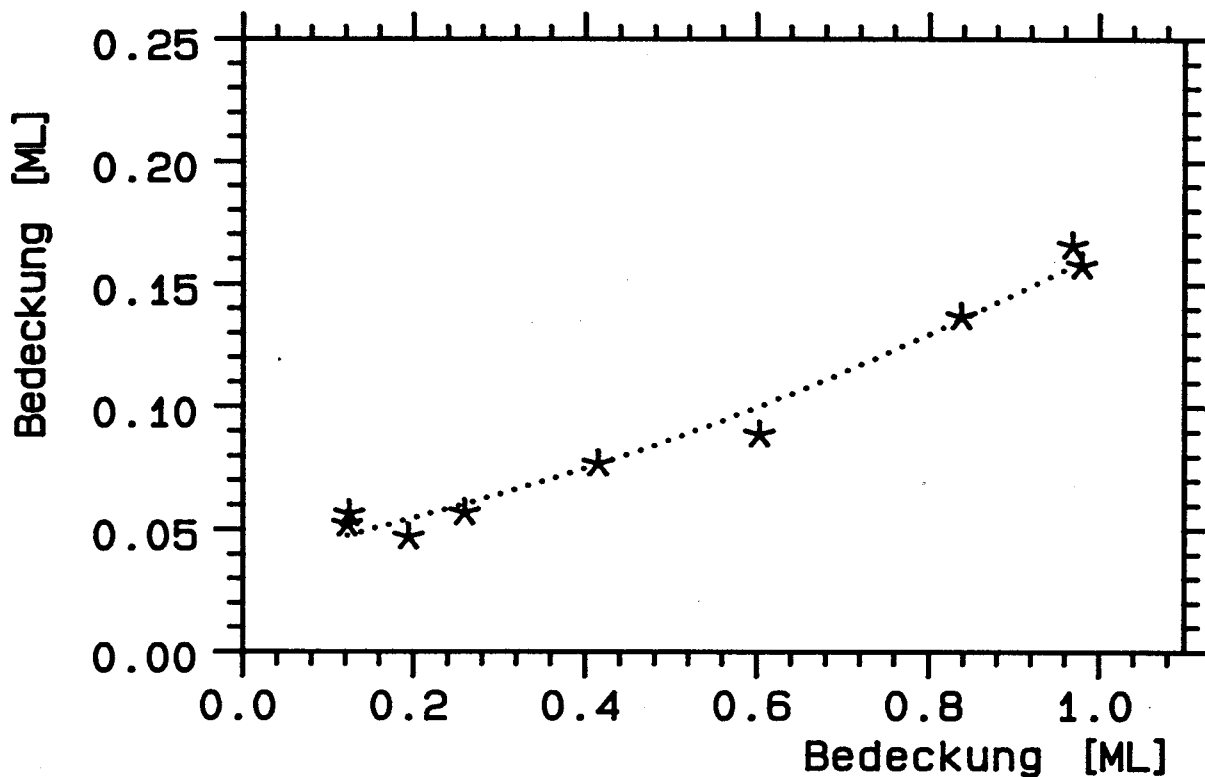


Abbildung V.E.63: Verlauf der Regimegrenze mit der Startbedeckung, gewonnen aus den isothermen Krypton-Desorptions-Spektren der Abb. V.E.57.

können, wird wieder eine TPD-Spektrenserie unter der Voraussetzung konstanter Desorptionsenergie und Vorfaktor in eine ITPD-Serie umgerechnet.

Zunächst wird die benötigte Bindungsenergie wieder individuell aus der Flanke gewonnen. Abb.66 zeigt das Ergebnis. Der Mittelwert der Desorptionsenergie, der sich daraus ergibt, beträgt 1800 K. Der Vergleich mit den originären Spektren der Abb.57 zeigt weitgehende Ähnlichkeit, aber auch Unterschiede. Der Hauptteil der Nichtgleichgewichtseffekte in Form der parallelversetzten Kurven ist in beiden Experimenten zu beobachten, auch wenn hier nur ein Nichtgleichgewichtsquotient von maximal 6 zu beobachten ist, im Gegensatz zu 8 bei den direkt gemessenen ITPD-Spektren. Ein wesentlicher Teil der Nichtgleichgewichtseffekte fehlt aber: Die überschießende Rate zu Desorptionsbeginn sowie der Unterschied in der Ordnung zwischen der Variation der Startbedeckung (0. Ordnung) und der aktuellen Bedeckung ( $m = 0.25$ ). Das Verschieben der Regimegrenze von 0.05 nach 0.5 ML mit der Bedeckung ist in qualitativer Übereinstimmung mit direktem ITPD.

Warum unterscheiden sich die Ordnungen des HB-Regimes je nach der Methode, mit der sie ermittelt wurden? Die einfachste Antwort ist wieder, daß die Annahmen der Umrechnung falsch sind. Die Desorptionsenergie und der Vorfaktor müssen nicht gleich sein. Da jedoch in den betrachteten Spektren die individuelle Startbedeckung berücksichtigt wurde, kann man daraus schließen, daß die beiden Bedeckungen verschiedene Parameter sind.

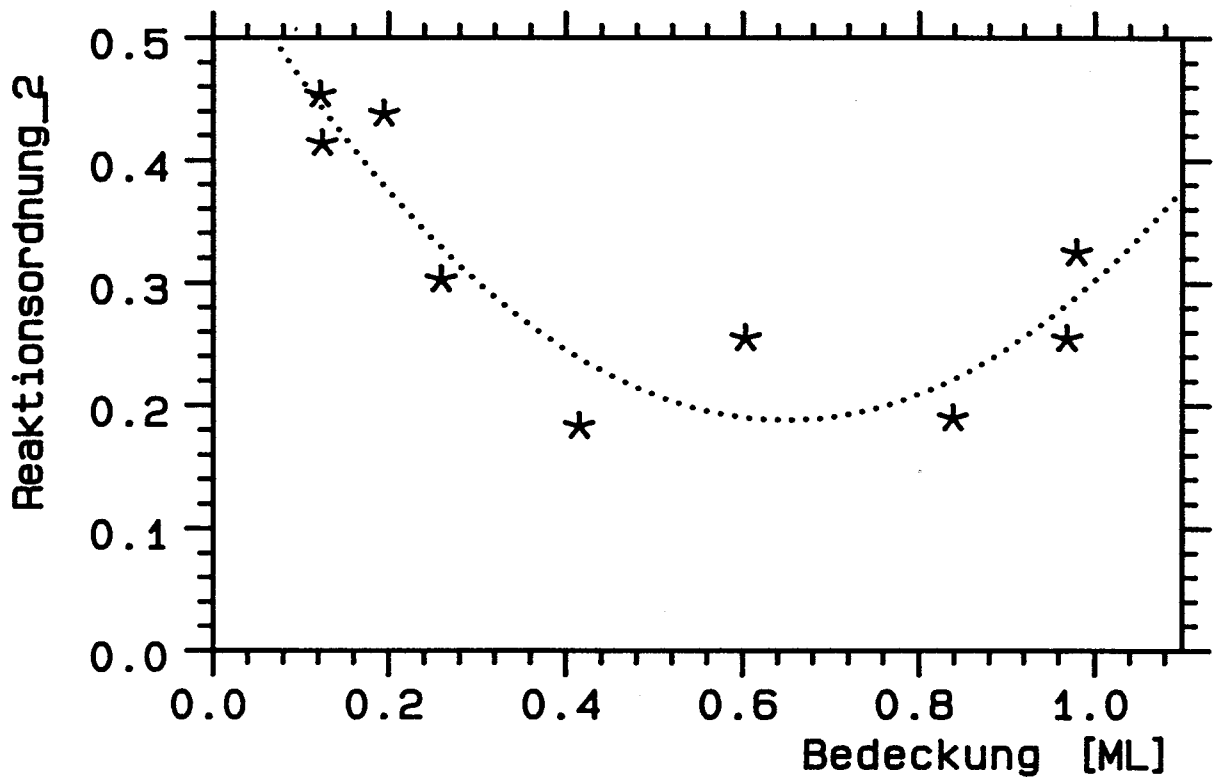


Abbildung V.E.64: Verlauf der Ordnung des HB-Bereiches für die Krypton-ITPD-Spektren der Abb. V.E.57 in Abhängigkeit von der Startbedeckung.

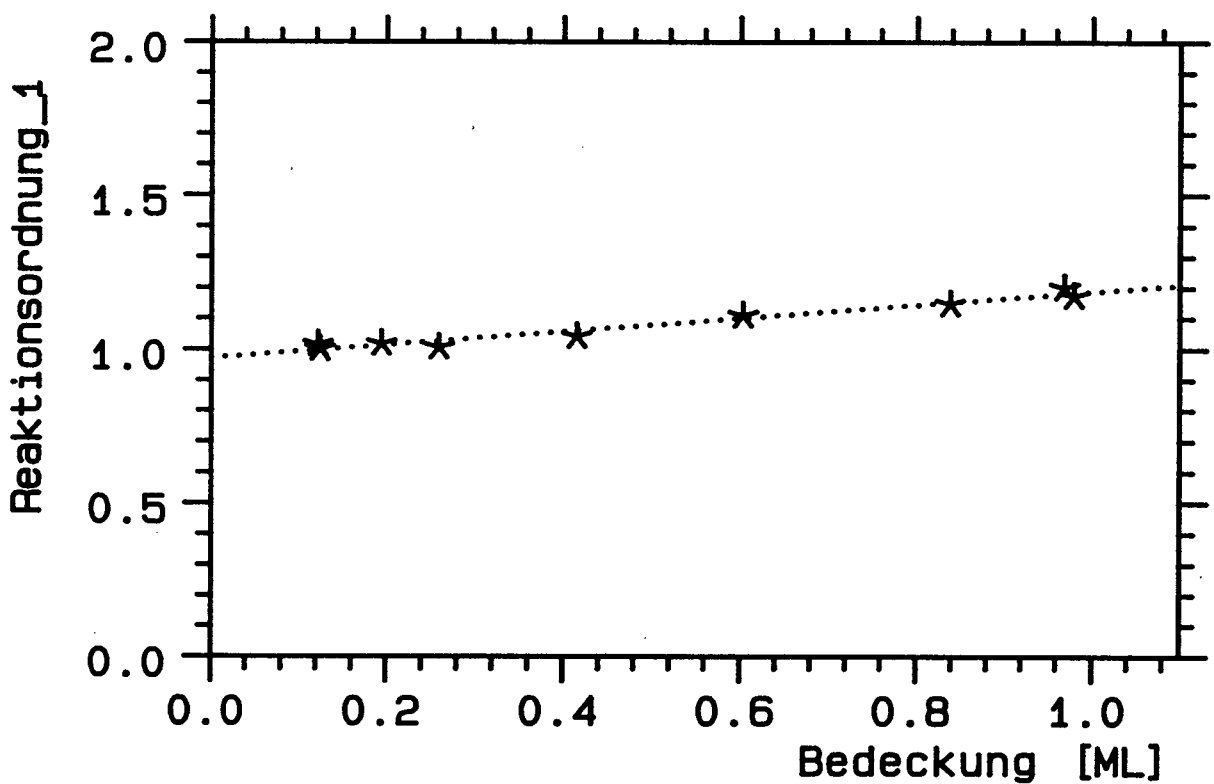


Abbildung V.E.65: Ordnung des NB-Bereiches für die Krypton-ITPD-Spektren aus Abb. V.E.57 als Funktion der Startbedeckung.

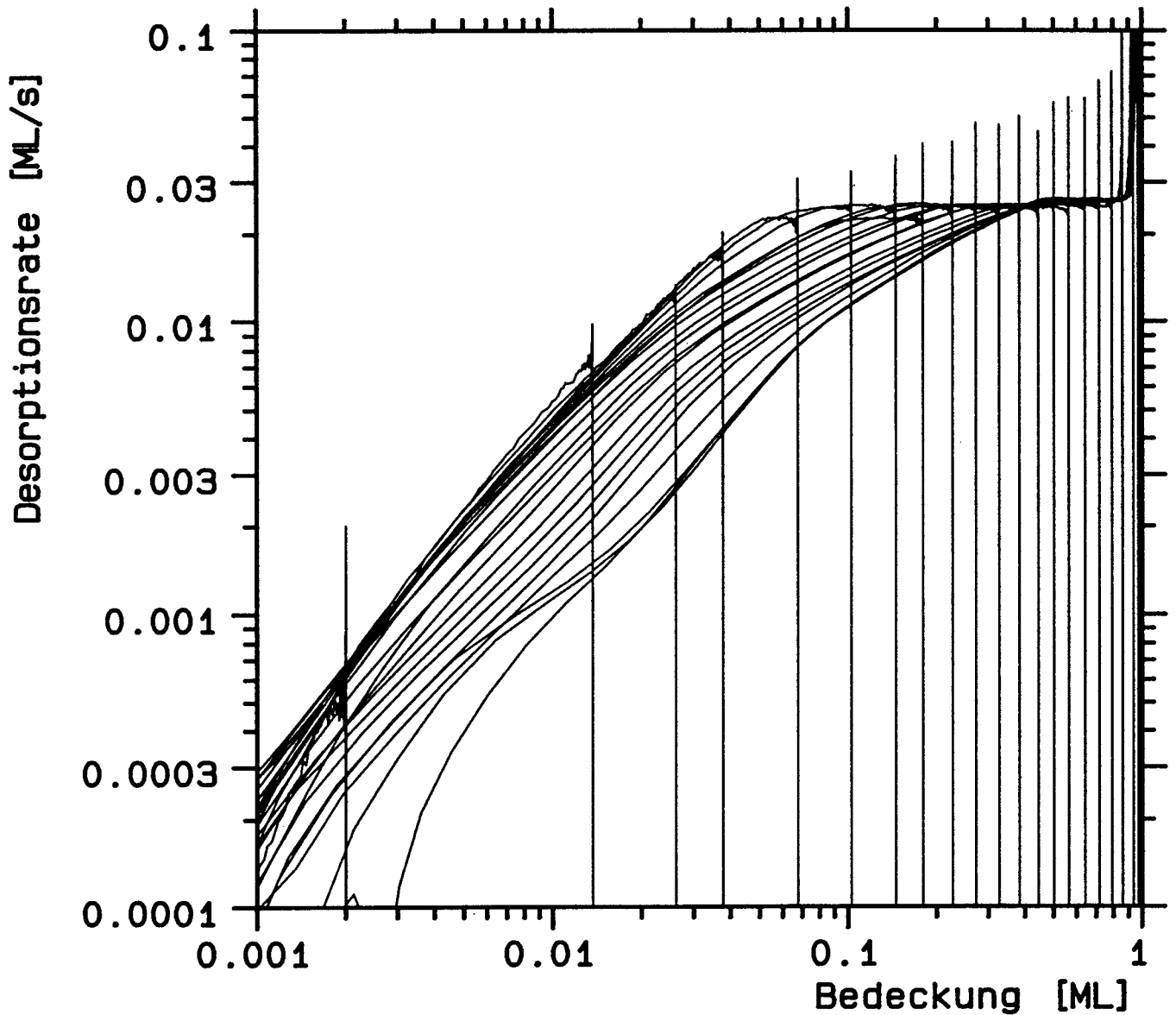


Abbildung V.E.66: Abb. V.E.66 zeigt die aus den Kr-TPD-Spektren der Abb. V.B.70 nach der im Text beschriebenen Methode errechneten ITPD-Spektren. Es wurde eine individuelle Bindungsenergie ( $\approx 1800$  K) für jedes Spektrum verwendet.

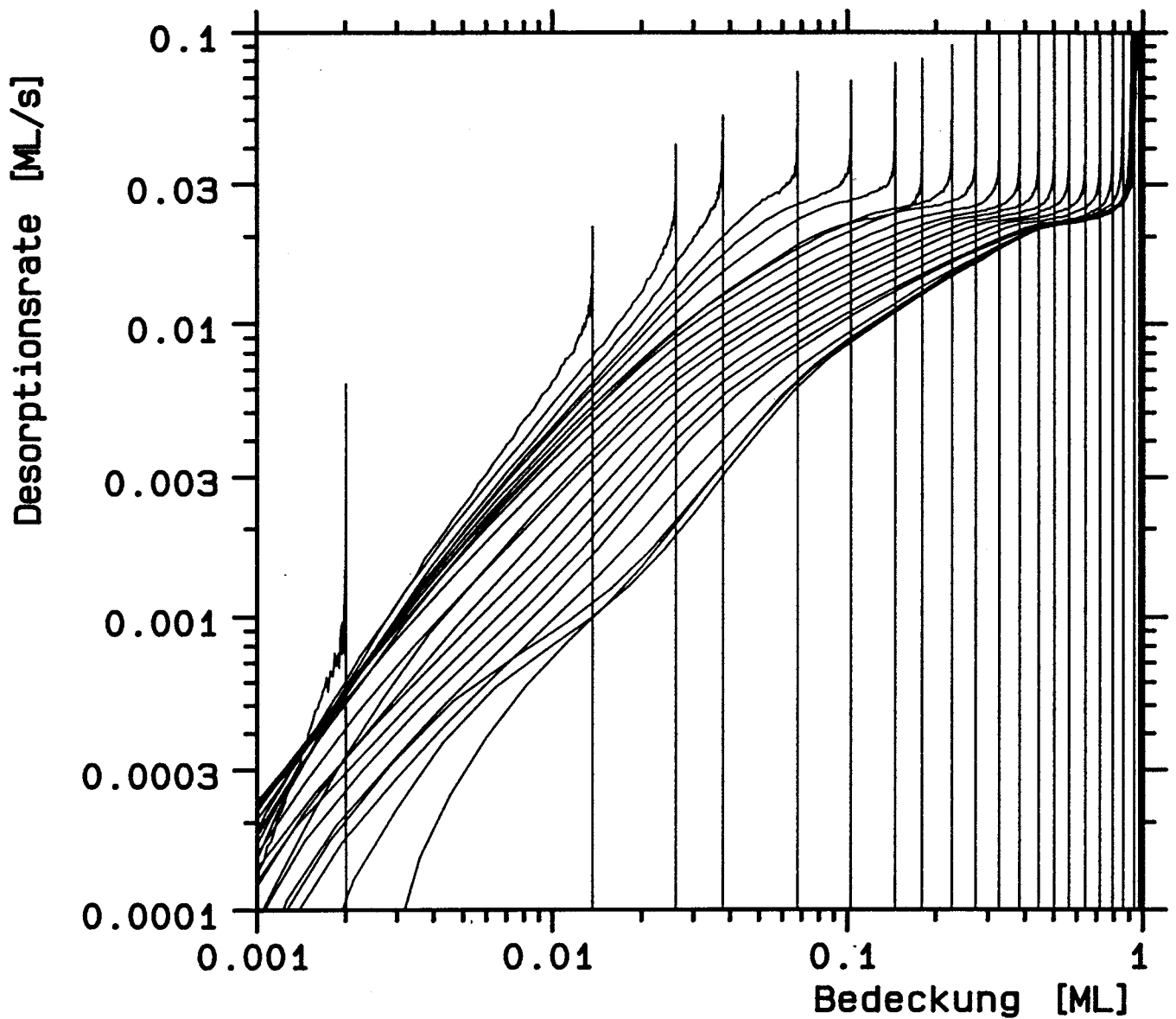


Abbildung V.E.67: Aus den Krypton-TPD-Spektren der Abb. V.B.70 errechnete ITPD-Spektren. Es wurde hier eine Startbedeckungs-unabhängige Bindungsenergie von 2000 K verwendet.

Es liegt also wieder nahe, einen Schritt weiter zu gehen und die zur Umrechnung verwendete Energie als unabhängig von der Startbedeckung und von der aktuellen Bedeckung anzunehmen. Setzt man statt des Mittelwertes aus der Flanke von 1800 K einen um 11 % größeren Wert, also 2000 K, ein, so ergibt sich Abb.67. Der Nichtgleichgewichtsquotient ist hier, wie in den originären Spektren, auf über 8 bei 0.02 ML gestiegen, die anfängliche Ordnung paßt ebenfalls im wesentlichen zu diesen Kurven und auch die zu Desorptionsbeginn beobachtbare überschießende Rate stimmt in beiden Spektrensätzen überein.

Die Übereinstimmung zwischen TPD- und ITPD-Messungen ist damit unter der Annahme einer konstanten Desorptionsenergie nachgewiesen. Die letzte freie Größe, die Ordnung, weist weitgehend identische Bedeckungsabhängigkeit auf, im HB-Regime sind geringe Abweichungen beobachtbar.

Fassen wir die isothermen Eigenschaften von Krypton zusammen:

Durch die Annahme von bedeckungsunabhängiger Desorptionsenergie und temperaturunabhängigem Vorfaktor lassen sich ITPD-Messungen und aus TPD-Daten umgerechnete Isothermen zur Übereinstimmung bringen. Die Konstanz der Desorptionsenergie ist damit nachgewiesen. Dabei ist jedoch die Verwendung einer 11 % größeren Desorptionsenergie notwendig, verglichen mit der, die sich aus den Flanken ergibt, was unverständlich ist.

Die Desorption kann in zwei Regime unterteilt werden, deren Grenze von der Startbedeckung abhängt. Bei kleinen Bedeckungen von 0.1 ML ergibt sich 0.05 ML als Grenze, zu höheren Bedeckungen nahe der Sättigungsbdeckung steigt der Wert auf 0.17 ML an. Aus konvertierten TPD-Spektren läßt sich eine größere Variation zwischen 0.05 und 0.5 ML ermitteln. Die Lage der Grenze läßt auf eine kritische Temperatur von 65 K bei Sättigungsbdeckung und 87 K bei kleinen Bedeckungen schließen. Ein in diesem Modell erwarteter Temperatureinfluß auf die Lage der Grenze fehlt.

Für die Ordnung des HB-Regimes läßt sich  $m = 0.25$  aus den ITPD-Daten für hohe Startbedeckungen ermitteln, bei kleineren Startbedeckungen steigt die Ordnung an. Aus den TPD-Spektren kann man bei einer Desorptionsenergie von 1800 K (Anstiegsflanke) die Ordnung  $m = 0$  ermitteln; setzt man 2000 K ein, so ergibt sich ebenfalls  $m = 0.25$ . In NB-Bereich ist die Ordnung in jedem Fall  $m = 1.1$ , was sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation bedeutet. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den simulierten Daten nicht so gut überein, es läßt sich kein Modell/Parametersatz finden, der gleichzeitig alle Effekte befriedigend erklärt. Die wesentlichen Widersprüche werden durch den konfigurationsinduzierten Nichtgleichgewichtsquotienten von 8 bei 0.02 ML hervorgerufen.

#### V.E.3.d Parameterbestimmung mit der HRTPD-Methode

Erneut ist der Datensatz der Abb.B.70 Gegenstand der Analyse. Gemäß der Auswertemethode werden durch die geraden Teile der Anstiegsflanken Fitgeraden gelegt, deren Steigung und Offset mit der Desorptionsenergie und dem Vorfaktor korrespondieren. Ty-

pische Regressionskoeffizienten sind  $r = 0.999$ . In Abb.68 und 69 sind die entsprechenden Desorptionsparameter aufgetragen (Sterne).

Im wesentlichen ergeben sich bedeckungsunabhängige Parameter. Der Mittelwert liegt bei 1800 K und  $\log(k) = 13$ . Nahe der Sättigungsbedeckung der Monolage ist ein leichter kontinuierlicher Abfall der Energie um ca. 2 % zu beobachten, der vermutlich nicht signifikant ist. Er korrespondiert mit einem Abfall des Preexponential aufgrund des Kompensationseffekts. Knapp oberhalb der Phasengrenze bei ca. 0.03 ML erfolgt auch am unteren Ende der Skala eine Reduktion der Desorptionsenergie, gekoppelt mit einem fallenden Vorfaktor. Die Änderung beträgt gut 3 %.

In Abb.68 und 69 sind auch die Parameter eines weiteren Spektrensatzes aus Abb.B.71 als Quadrate eingezeichnet. Die Sterne wurden auf der Probe C1 aufgenommen, die Quadrate auf C2. Auf der rauheren Probe weicht der Verlauf etwas von den diskutierten Werten ab. Der Abfall nahe der Sättigungsbedeckung fehlt ganz, wobei der nicht abgebildete Verlauf bei noch höheren Bedeckungen mit dem dargestellten Wert übereinstimmt. Im Niederbedeckungsbereich ist der Abfall hingegen wesentlich stärker ausgeprägt als auf der glatteren Probe, er beträgt 30 % in der Desorptionsenergie und 7 Zehnerpotenzen im Vorfaktor. Dies ist vermutlich auf Peakverbreiterung durch Mittelung über geringfügig unterschiedliche Bindungszustände, verursacht durch inhomogene Bedeckung, die sich nicht equilibrieren kann, oder Plätze verschiedener Desorptionsenergie z.B. an Stufen, zurückzuführen.

Betrachten wir bei getemperten Spektren den Zwischenzustand. Es wurden die Spektren aus Abb.B.74 auf der Probe C1 ausgewertet. Wie bei den vorangegangenen Edelgasen geben die Sterne den Verlauf des Niederratenbereichs bis 0.01 ML/s wieder. Der Hochratenbereich wird durch Quadrate dargestellt. Abb.70 und 71 zeigen die Ergebnisse. Die Desorptionsenergie der nicht im Zwischenzustand gebundenen Atome beträgt, unabhängig von der Startbedeckung, 1760 K, insignifikant weniger als auf der ungetemperten Probe. Der Vorfaktor ist demgemäß ebenfalls mit  $\log(k) = 12.5$  geringer. Die im Zwischenzustand gebundenen Atome unterscheiden sich deutlich von den übrigen. Bei kleinen Bedeckungen scheinen sie eine geringfügig höhere Bindungsenergie zu haben (1900 K), vermutlich ist dies jedoch ein Artefakt. Der Abfall auf ca. 1400 K hingegen ist signifikant, was sich auch im Fehlen des korrespondierenden Abfalls im Preexponential äußert.

### V.E.3.e Parameterbestimmung aus TPD-Isosteren

Als letztes wird versucht, aus den Daten der Abb.B.70 durch isostere Auswertung Information zu erhalten. Abb.72 und 73 zeigen das Ergebnis.

Wie auch bei den anderen Edelgasen ist diese Methode im Bereich von Nichtgleichgewichtseffekten nur sehr bedingt brauchbar. Unterhalb einer Bedeckung von ca. 0.4 ML ist dies der Fall. Erinnern wir uns an die umgerechneten ITPD-Spektren der Abb.66 und 67, so ist der Grund sehr deutlich: Bei dieser Bedeckung setzt die Mehrdeutigkeit der



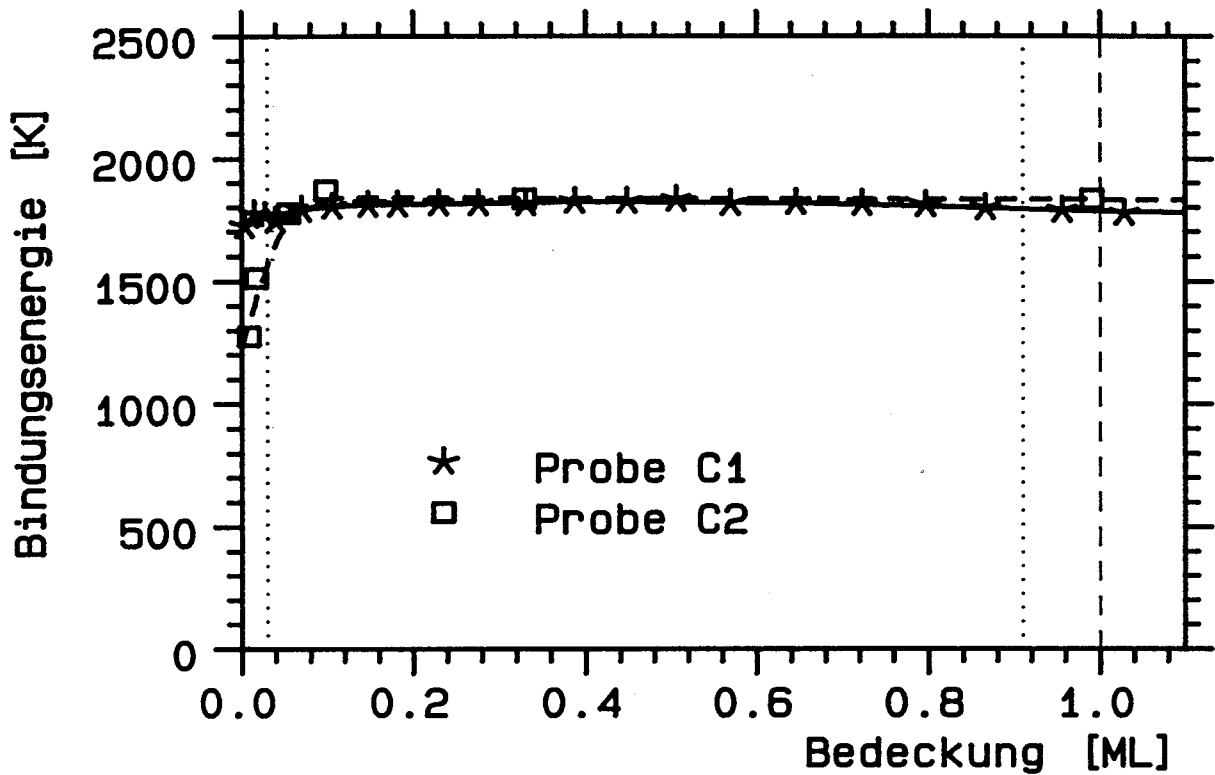


Abbildung V.E.68: Verlauf der Bindungsenergie von Krypton in Abhängigkeit von der Startbedeckung für die ungetemperten Spektren der Abb. V.B.70 und 71. Die Bindungsenergie wurde aus der Anstiegsflanke der Spektren ermittelt.

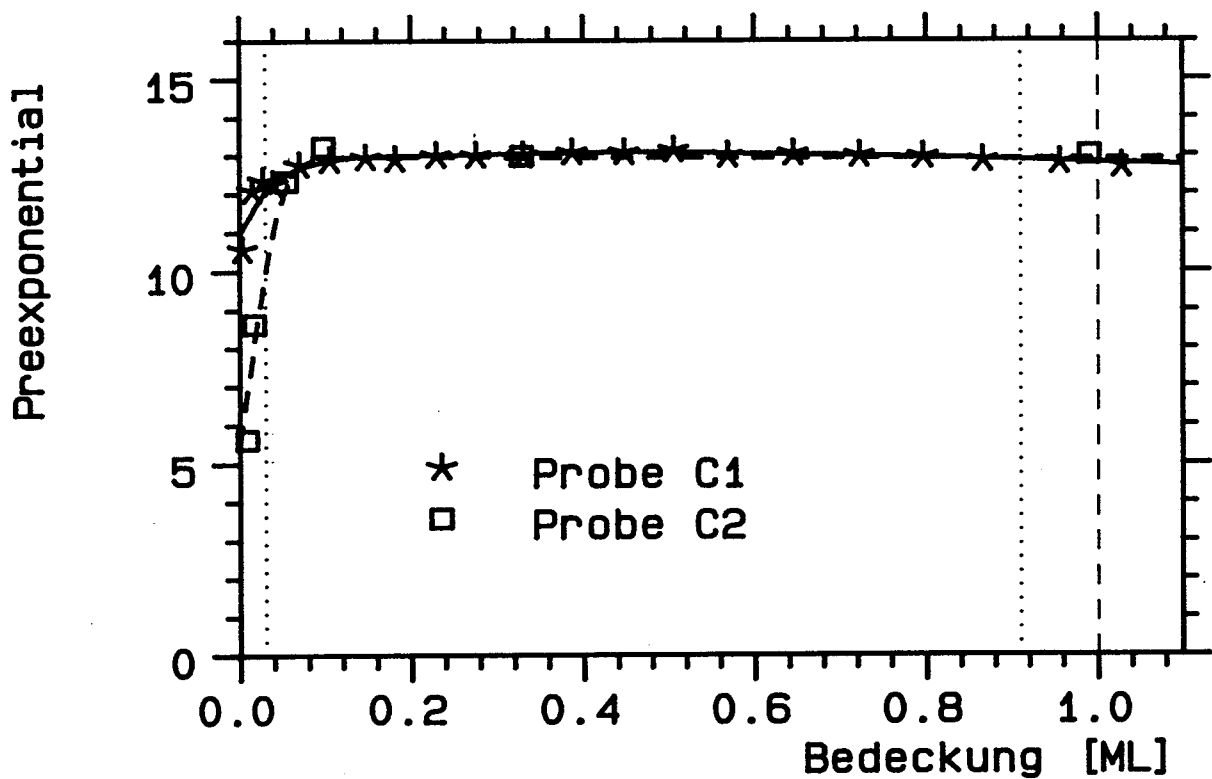


Abbildung V.E.69: Aus der Anstiegsflanke bestimmter Vorfaktor der Krypton-Desorption für die ungetemperten Spektren der Abb. V.B.70 und 71.

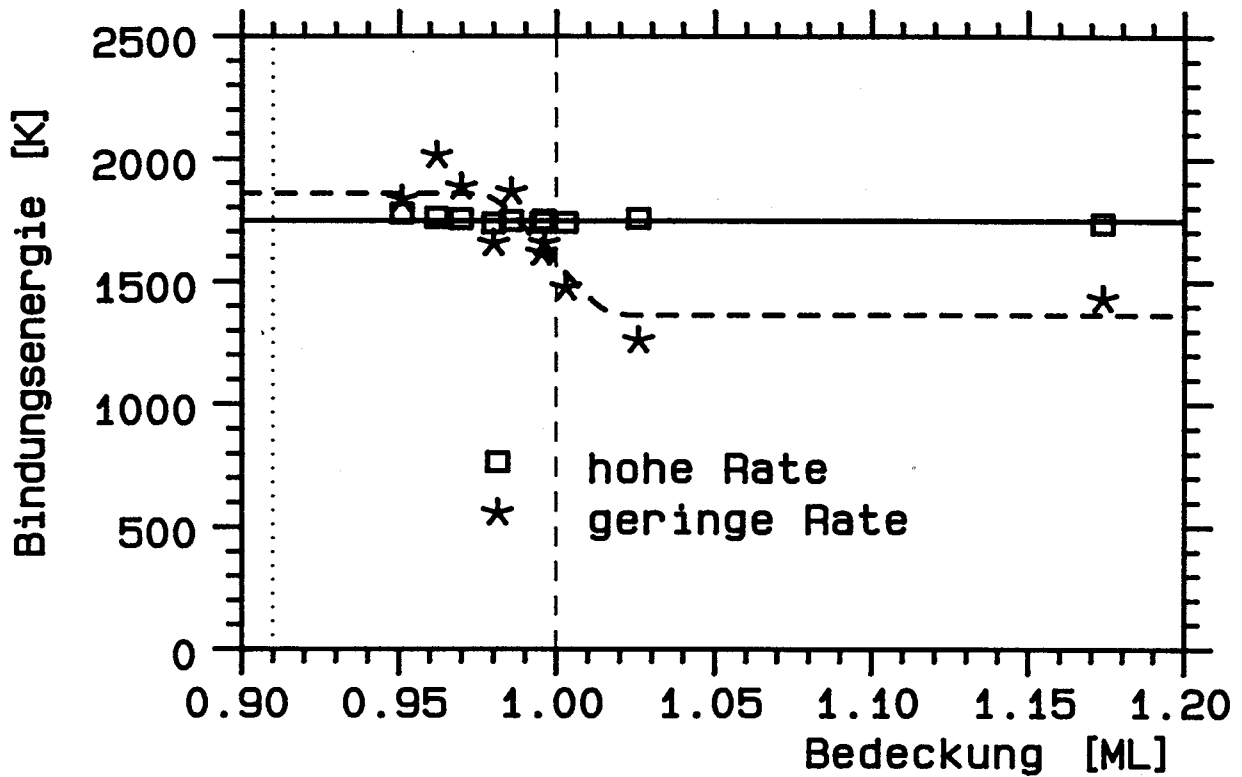


Abbildung V.E.70: Verlauf der Bindungsenergie von Krypton im Zwischenzustand. Sie wurde aus der Anstiegsflanke der getemperten Spektren der Abb. V.B.74 bestimmt. (Hohe Rate: Bereich des Peakmaximums)

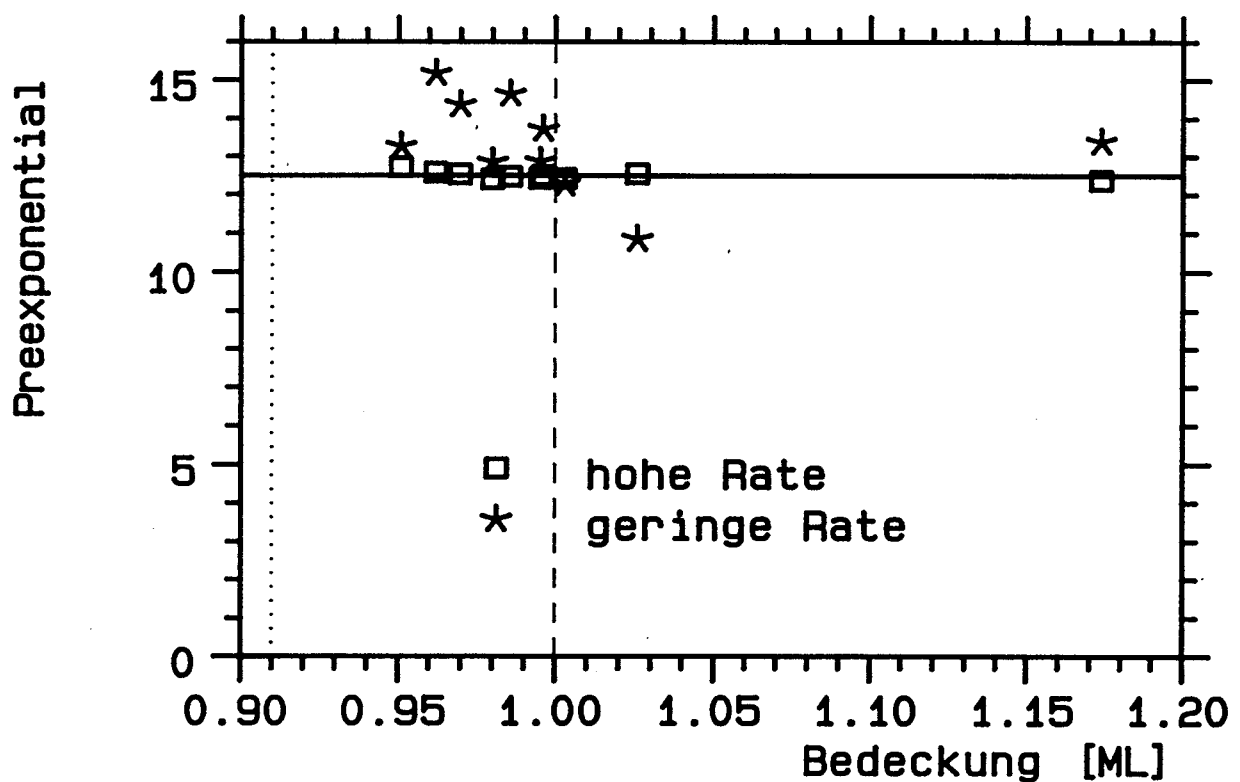


Abbildung V.E.71: Vorfaktor im Zwischenzustand gegen die Startbedeckung für Krypton. Er wurde ermittelt aus der Anstiegsflanke der in Abb. V.B.74 gezeigten Spektren.

Rate bei vorgegebener Bedeckung ein. Der Abfall der Energie nahe der Sättigungsbedeckung  $> 0.9$  ML hat ähnliche Gründe, es wird hier über Teile des Zwischenzustandes gemittelt.

Damit ist auch für Krypton gezeigt, daß diese Auswertemethode im Zusammenhang mit bedeckungsvariierten Spektren nur mit zusätzlicher Interpretation brauchbar ist. Wenden wir uns der Anwendung auf heizratenvarierte Spektren zu.

In Abb.B.75 wurden bereits solche Spektren, die durch Tempern einer ca. 1.2 ML dicken Schicht auf der Probe C2 erzeugt wurden, abgebildet. Abb.74 zeigt einen weiteren Satz, der ungetempert auf der Probe C1 aufgenommen wurde. Die Heizrate wurde zwischen 0.02 und 10 K/s geändert.

Betrachten wir zunächst die Auswertung der ungetemperten Spektren, die in Abb.75 und 76 dargestellt ist. Die Ungereimtheiten durch die Bedeckungsabhängigkeit fehlen. Es ergibt sich ein glatter Verlauf, der bis zum Zwischenzustand bei ca. 0.91 ML von 1850 K auf 2100 K ansteigt. Bei Annäherung an den NB-Bereich ist ebenfalls ein Anstieg in der Desorptionsenergie zu sehen, der im Preexponential geringer ausfällt; er steigt von  $\log(k) = 12.5$  auf 15.5. Der Abfall der Bindungsenergie um 25 % im Zwischenzustand ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der HRTPD-Auswertung. Der Vorfaktor ist in diesem Bereich in grober Näherung konstant (zumindest ändert er sich deutlich weniger als man es aufgrund des Kompensationseffekts erwartet), was die Relevanz der Aussage unterstreicht. Die Zahl der in den Isosteren ausgewerteten Spektren spielt keine Rolle, wie die sich überlappenden unterschiedlichen Symbole zeigen. Trotzdem muß man auch diese isostere Auswertung mit Vorsicht betrachten, wie der Vergleich mit der getemperten Schicht zeigt.

In Abb.77 und 78 ist die entsprechende getemperte Heizratenvariation dargestellt. Neben der global ansteigenden Tendenz, wie sie auch im ungetemperten Fall zu sehen war, ist ein Anstieg der Desorptionsenergie zu kleinen Bedeckungen zu beobachten, der allerdings deutlich geringer ist. Im Vorfaktor wird dieser Anstieg vermutlich durch die geringe Zahl der Atome kompensiert.

Beide Auswertungen liefern eine Energie, die mit 1900 K und 2000 K als Mittelwert deutlich über dem HRTPD-Ergebnis von 1800 K liegen. Ein Teil des Unterschieds wird durch die verschiedenen Proben C1 und C3 hervorgerufen, die auch bei HRTPD einen positiven Beitrag der Rauigkeit zur Desorptionsenergie zeigen. Ein weiterer Anteil liegt vermutlich wieder in der nicht aufeinanderfallenden Anstiegsflanke bei Heizratenvariation, auch wenn der Effekt hier weniger stark ausgeprägt ist als im Falle der bereits besprochenen Gase.

Fassen wir die Ergebnisse der TPD-Messungen von Kryptonmonolagen zusammen: Es lassen sich, abhängig von der Bedeckung, mehrere Regime bei der Desorption klassifizieren:

Bei den geringsten gemessenen Bedeckungen unterhalb von 0.03 ML entspricht das Desorptionsverhalten 1. Ordnung, die Flanken driften mit steigender Bedeckung zu kleineren Temperaturen, die Peaklage bleibt konstant. Auf der glatten Probe ergibt sich eine

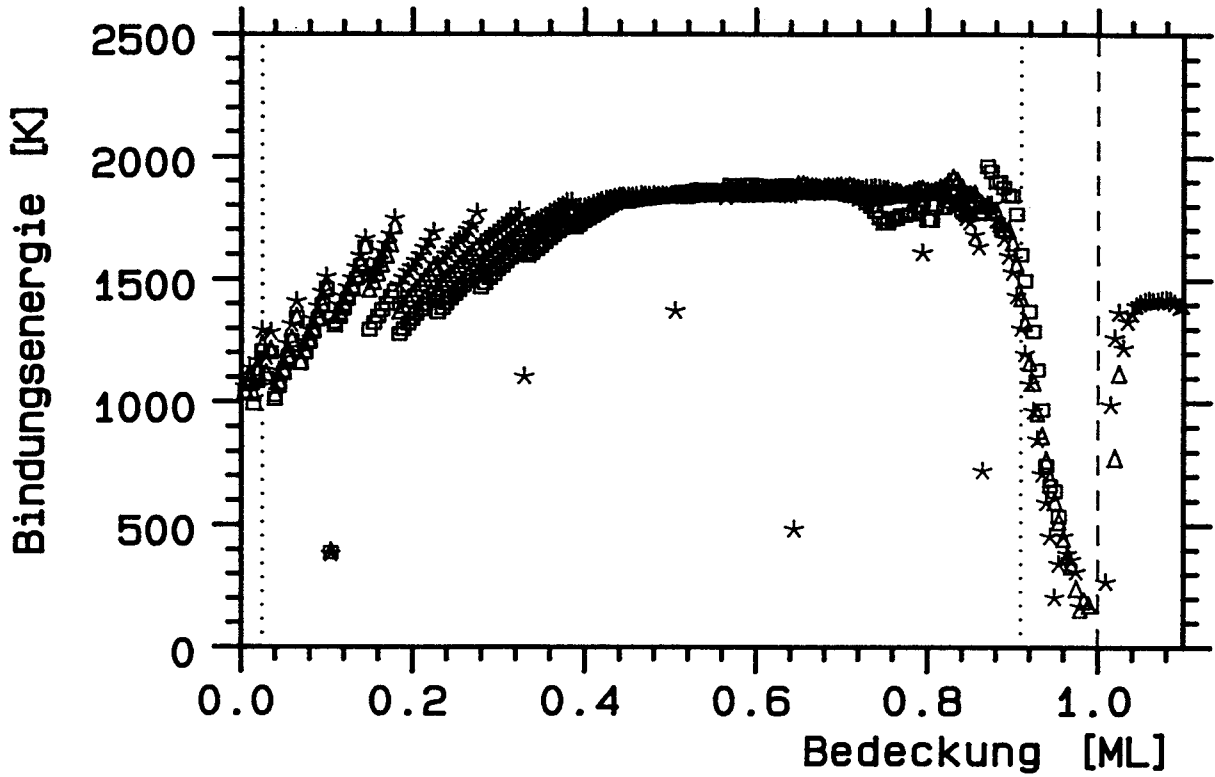


Abbildung V.E.72: Isostere Bindungsenergie von Krypton, die aus den ungetemperten TPD-Spektren der Abb. V.B.70 gewonnen wurde. Wie bei Neon bezeichnen die Symbole verschiedene Auswahl der Isosteren- Punkte. (Vgl. Abb. V.E.68)

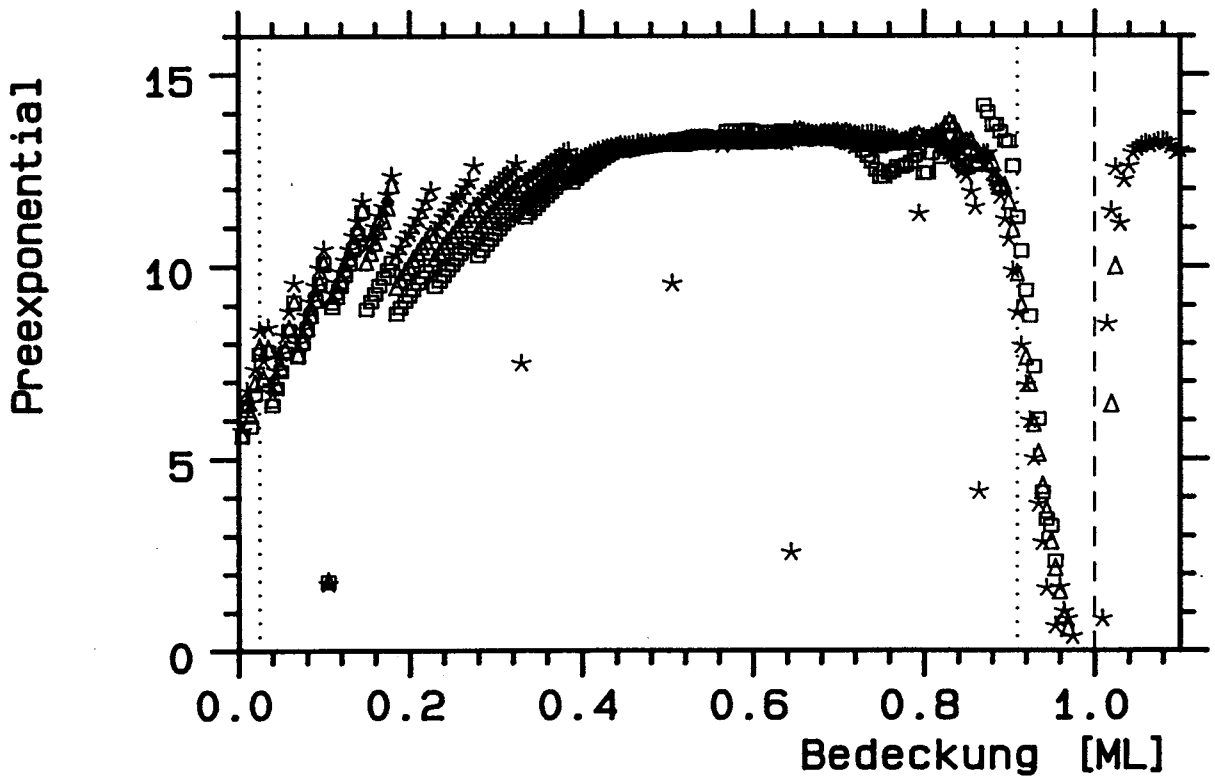


Abbildung V.E.73: Isosterer Vorfaktor der Krypton-Desorption, der aus den TPD-Spektren der Abb. V.B.70 gewonnen wurde. Wieder bezeichnen die Symbole verschiedene Auswahl der Isosteren- Punkte. (Vgl. Abb. V.E.69)

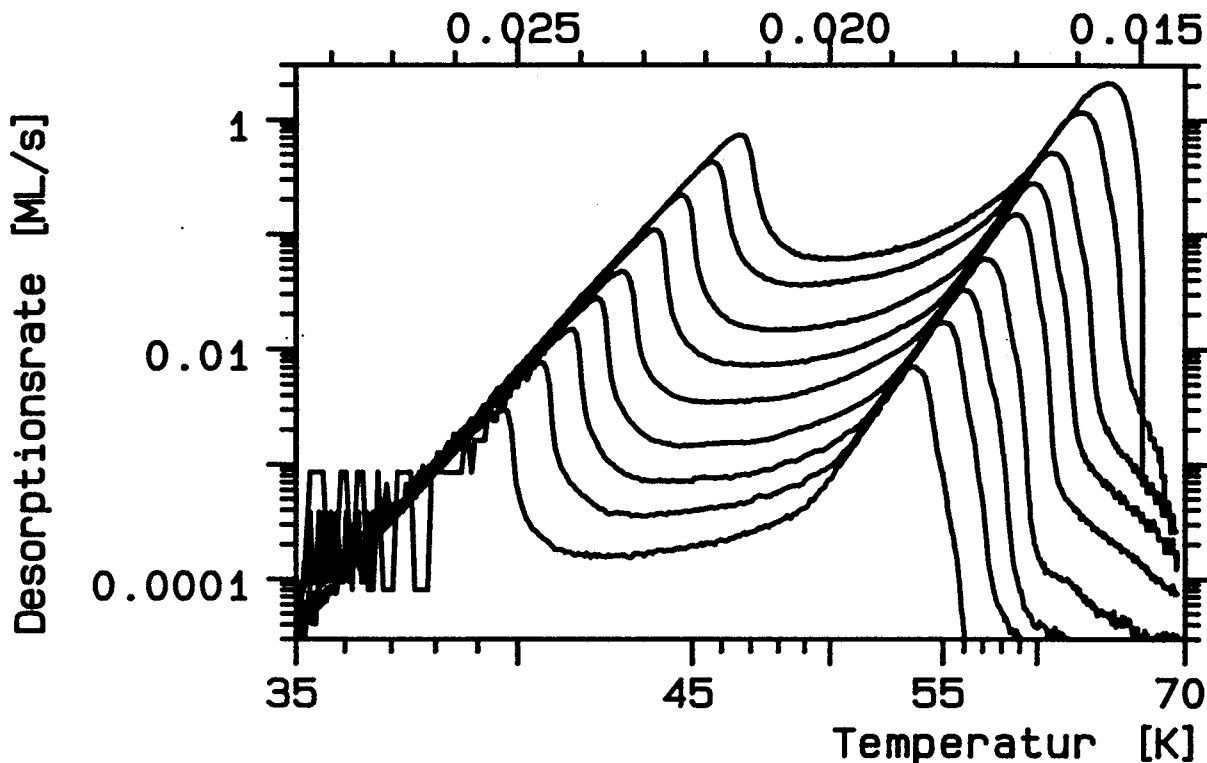


Abbildung V.E.74: Ein weiterer Satz heizratenvariiertes Krypton-TPD-Spektren mit Heizraten zwischen 0.02 und 10 K/s (in 1-2-5-Schritten), die von ungetemperten Schichten auf Probe C1 aufgenommen wurden. ( $\Theta_s \approx 1.2$ )

Desorptionsenergie von ca. 1750 K mit  $\log(k) = 12.5$ , auf der rauheren Probe sinkt die gemessene Energie bis auf 1300 K mit  $\log(k) = 6$ , vermutlich ein Artefakt durch Überlagerung unterschiedlicher Desorptionszustände.

Im Bedeckungsbereich zwischen 0.03 und 0.91 ML, dem Hochbedeckungsregime, sind Bindungsenergie und Vorfaktor weitgehend bedeckungsunabhängig. Der Mittelwert beträgt 1800 K und  $\log(k) = 13.0$ . Durch Aufräuhung der Probe wird die Desorptionsenergie geringfügig erhöht.

Im Zwischenzustand, bei Bedeckungen oberhalb von 0.91 ML, sinkt die Desorptionsenergie mit der Bedeckung von 1900 auf 1400 K, mit einem annähernd konstanten Preexponential von  $\log(k) = 12.5$ .

Die isostere Auswertung der bedeckungsvariierten Spektren führt erwartungsgemäß zu nicht sinnvollen Resultaten, da die in ITPD zu beobachtenden Nichtgleichgewichtseffekte zu einer unzulässigen Mittelung führen. Die heizratenvariierten Spektren ergeben Desorptionsenergien, die mit 1900 bis 2000 K um 11 % höher liegen als die HRTPD-Resultate, bei gleichzeitig auf  $\log(k) = 13.5$  bis 14.5 erhöhtem Preexponential.

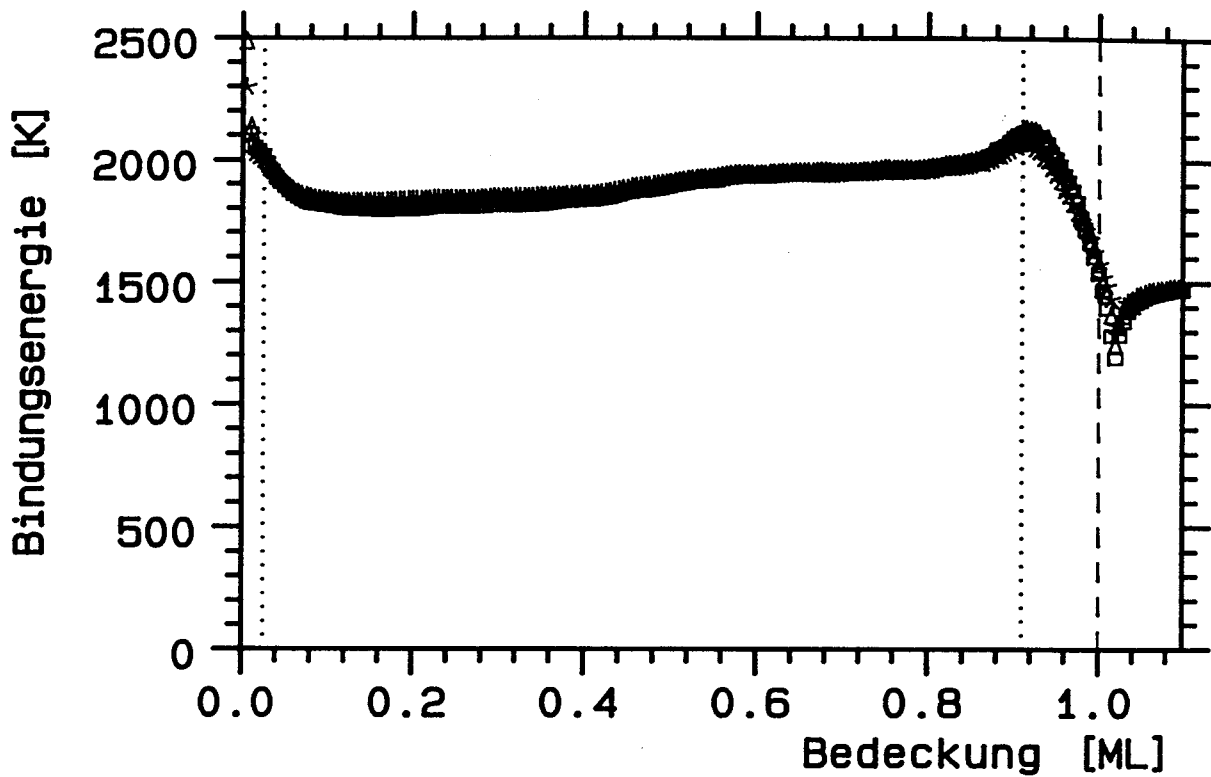


Abbildung V.E.75: Isostere Krypton- Bindungsenergie, ermittelt aus den ungetemperten heizratenvariieren Spektren der Abb. V.E.74 mit jeweils verschiedener Auswahl von Isosteren-Punkten.

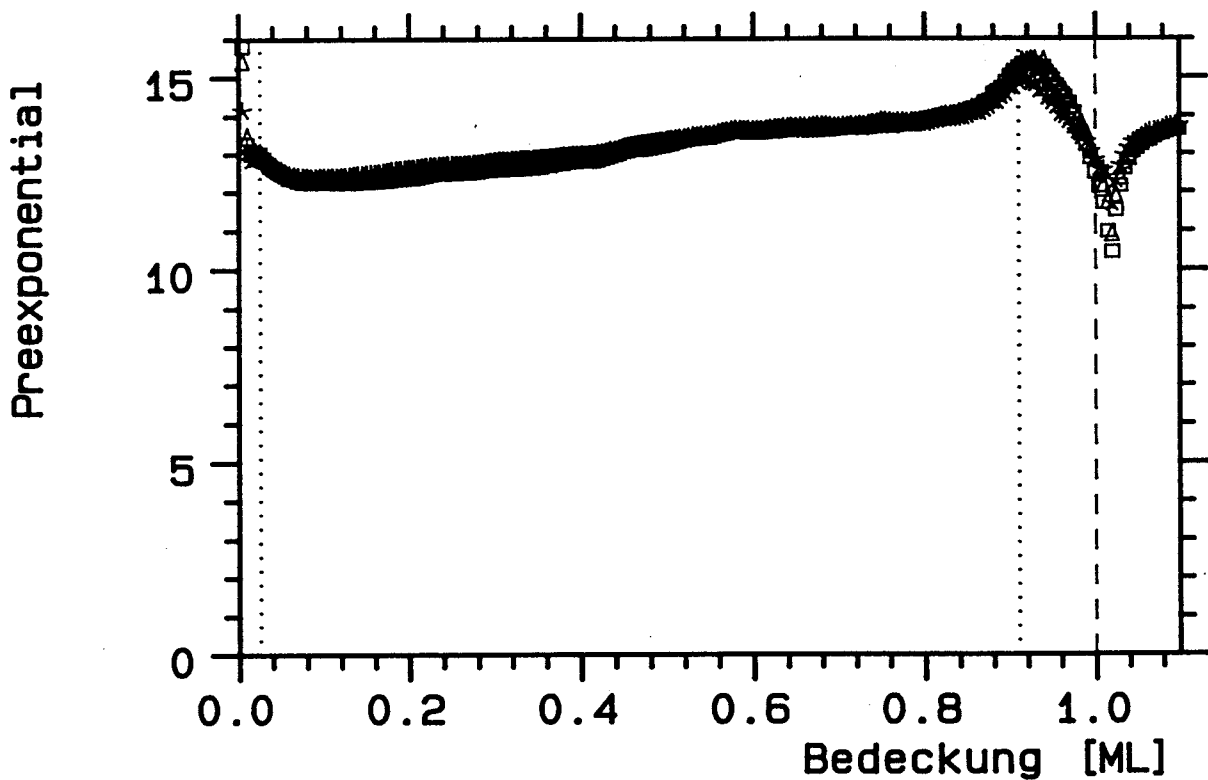


Abbildung V.E.76: Aus Isosteren ermittelter Vorfaktor für die ungetemperten heizratenvariieren Krypton-TPD-Spektren aus Abb. V.E.74.

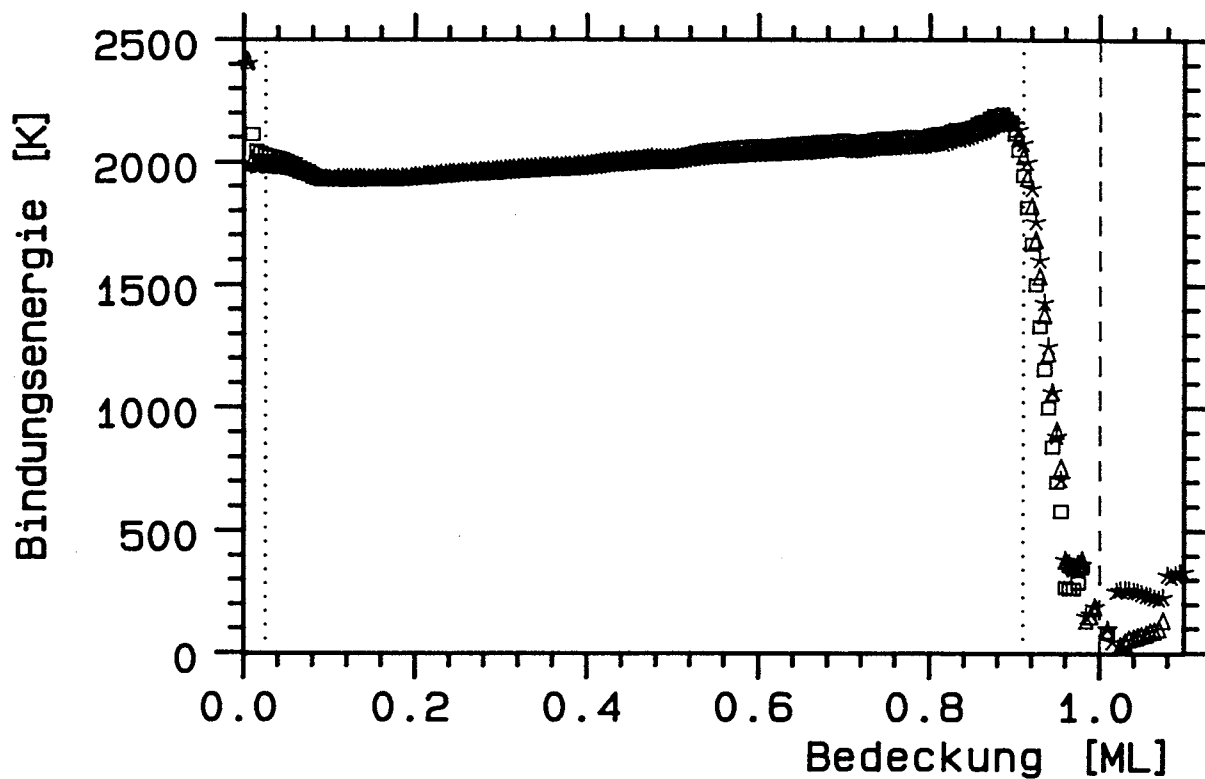


Abbildung V.E.77: Isostere Krypton- Bindungsenergie, ermittelt aus den getemperten heizratenvariierten Spektren der Abb. V.B.75 mit verschiedener Anzahl von Isosteren-Punkten (wie bei Neon beschrieben).

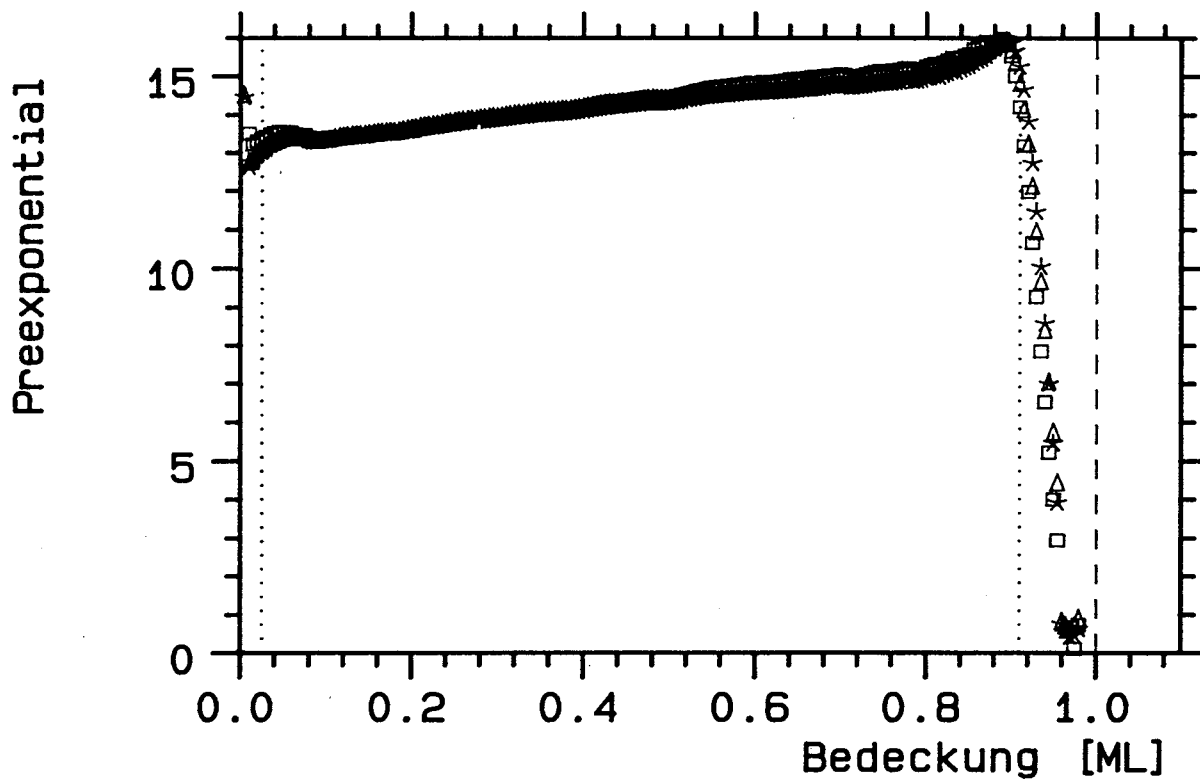


Abbildung V.E.78: Isosterer Vorfaktor für die getemperten heizratenvariierten Krypton-TPD-Spektren aus Abb. V.B.75.

## V.E.4 Xenon

### V.E.4.a Vergleich der TPD-Spektren mit der Simulation

Xenon zeigt in mancher Hinsicht weniger Ähnlichkeit mit Argon und Krypton als mit Neon: Die Verrundung der Peaks an der Spitze ist stärker als bei den beiden mittelschweren Edelgasen, obwohl der Haftfaktor deutlich größer ist.

Bewerten wir die Spektren der Abb.B.98 zunächst nach den Kriterien von Redhead. Bei einer Bedeckung von 0.1 ML findet auf der Probe C2 ein Regimewechsel statt. Bis 0.1 ML, im NB-Regime, driftet das Desorptionsmaximum zu geringfügig niedrigeren Temperaturen mit wachsender Bedeckung, bzw. bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Die Anstiegsflanke driftet mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Dies entspricht einer Ordnung von 1 mit leichter Tendenz zu 2. Im HB-Regime, zwischen 0.1 und 0.85 ML, fallen die Anstiegsflanken aufeinander, die Peaktemperatur driftet mit wachsender Bedeckung zu höheren Werten. Dies entspricht der Ordnung 0. Die relativ starke Verrundung des Maximums ist mit dieser Interpretation allerdings nicht in Einklang.

Im Vergleich mit der Simulation kann man von den einphasigen Modellen, wie bereits mehrfach diskutiert, nur begrenzte Übereinstimmung erwarten. Sie sollen lediglich helfen, zu bestimmten Eigenschaften die mathematischen Entsprechungen zu identifizieren. Abb.D.3, die Simulation des Modells 1a, zeigt bei der Ordnung 0 gute Übereinstimmung, wie es auch den Redhead'schen Regeln entspricht. Die experimentelle Verrundung des Maximums ist allerdings eine damit nicht übereinstimmende Eigenschaft, sie deutet eher auf eine Ordnung von etwa  $m = 0.25$  hin. In den folgenden Simulationen wird meist  $m = 0.25$  und nicht  $m = 0$  verwendet, die Phantasie des Lesers wird daher etwas strapaziert, um die verschiedenen Effekte nach ihrer Ursache aufzuschlüsseln.

Das Modell 1b enthält wieder den vieldiskutierten Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$ . Die Simulationen in Abb.D.7 und D.11, wo eine abgemilderte Form des Faktors Verwendung findet, zeigen höchstens dann Ähnlichkeit mit dem Experiment, wenn man den Zwischenzustand mit dem Knick in der Anstiegsflanke bei sehr hohen Bedeckungen in Verbindung bringt. Eine lineare Änderung der Bindungsenergie, wie sie im Modell 1e betrachtet wird (Abb.D.17 und D.18), kommt als Erklärung nicht in Frage. Der Faktor  $kT/h$ , wie er im Modell 1d (Abb.D.14) diskutiert wird, ist in jedem Fall bedeutungslos.

Nun zu den mehrphasigen Modellen. Die Simulation des Modells 2 ist in Abb.D.24 zu sehen. Obwohl für die Dichte  $n_2$  der Wert 0.1 ML eingesetzt wurde, scheint die Größe des Koexistenzbereichs nicht übereinzustimmen. Im Experiment liegt das Spektrum mit der nächstkleineren Bedeckung mit 0.04 ML recht weit von 0.1 ML entfernt. Es ist daher denkbar, daß die Phasengrenze bei einer geringeren Bedeckung, etwa bei 0.05 ML, liegt. Für die Bindungsenergien der beiden Phasen setzt man sinnvollerweise unterschiedliche Werte ein, den geringeren für die 2D-Phase. Da während der Desorption starke Verschiebungen der Flächenanteile der beiden Phasen auftreten, ist es notwendig, den Vorfaktor



der Phasen gegensinnig zu ändern, um die annähernd gerade Flanke aufrechtzuerhalten. In der Simulation führt das jedoch zu einer Steigungsänderung in der Flanke bei sich ändernder Startbedeckung, was mit dem Experiment nicht übereinstimmt. Wesentliche Teile der Spektren werden also vom Modell wiedergegeben, andere nicht.

Das Modell 4 ist eine Verbesserung des diskutierten Gleichgewichtsmodells 2. Der Ratenverlauf kann aus den Haftfaktoren bei Desorptionstemperatur sowie der Bindungsenergie und der kritischen Temperatur vorhergesagt werden. Für den extrapolierten Haftfaktor ergibt sich  $s_0(80 \text{ K}) = 0.95$ . Damit erwartet man in diesem Modell annähernd 0. Ordnung im Koexistenzgebiet. In der Simulation in Abb.D.46 wurden die Haftfaktoren 1 und 0.5 verwendet, was zu einer Drift der Flanke führt. Aufgrund der fast gleichen Haftfaktoren kann aus den TPD-Spektren kein Hinweis auf die kritische Temperatur entnommen werden, da durch  $T_c$  im Desorptionsgebiet kein Sprung hervorgerufen würde. Der in der Simulation zu beobachtende Knick bei sehr großen Bedeckungen, wie er auch beim Modell 1b auftritt, könnte wieder in Beziehung zum Zwischenzustand gesetzt werden. Damit erklärt das Modell bereits wesentliche Eigenschaften des Experiments korrekt.

Auch und gerade bei Xenon wird sich bei den isothermen Spektren ein wesentlicher Nichtgleichgewichtsanteil zeigen. Dem Nichtgleichgewichtsmodell 3 kommt also große Bedeutung zu. Durch Abb.D.32 wird das Experiment in Abb.B.117 im Prinzip in beiden Peaks beschrieben. Wie auch bei Argon und Krypton, muß man dazu wieder eine Nichtgleichgewichtsverteilung bezüglich der beiden Phasen bei Desorptionsbeginn annehmen. Es wird eine relativ kleine, annähernd bedeckungsproportionale Zahl von Atomen nach der Adsorption eingefroren, die aufgrund ihrer geringen Desorptionsenergie im ersten Peak desorbieren.

Die scheinbare 0. Ordnung mit der gemeinsamen Anstiegsflanke kann in diesem Modell wieder auf mehrere Arten erklärt werden. Die Annahme gleicher Bindungsenergie in den beiden Phasen erscheint unrealistisch genug, um sie nicht weiter zu verfolgen. Außerdem würde dadurch der Niedertemperaturpeak verschwinden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit innerhalb des Löchermodells 3b besteht in einer Kompensation der im Prinzip negativen Ordnung (Drift der Flanke zu tieferen Temperaturen mit steigender Bedeckung) durch geeignete Bindungsenergien und Vorfaktoren. Eine solche Erklärung ist jedoch wegen der notwendigen speziellen Annahmen unbefriedigend.

Damit kann keines der betrachteten Modelle die beobachteten Daten befriedigend erklären.

Kommen wir jetzt zu den Präparationsbedingungen. Abb.B.104 zeigt Desorption von der kohlenstoffkontaminierten Probe C2. Neben den Veränderungen im Bereich des Phasenübergangs hat der Kohlenstoff auch Einfluß auf die Drift der Anstiegsflanke. Ohne Kohlenstoff ist sie im HB-Regime sehr gering, mit Kohlenstoff beträgt sie ca. 2 K. Weitere Unterschiede, die im Vergleich mit der Simulation wichtig wären, kann man nicht beobachten.

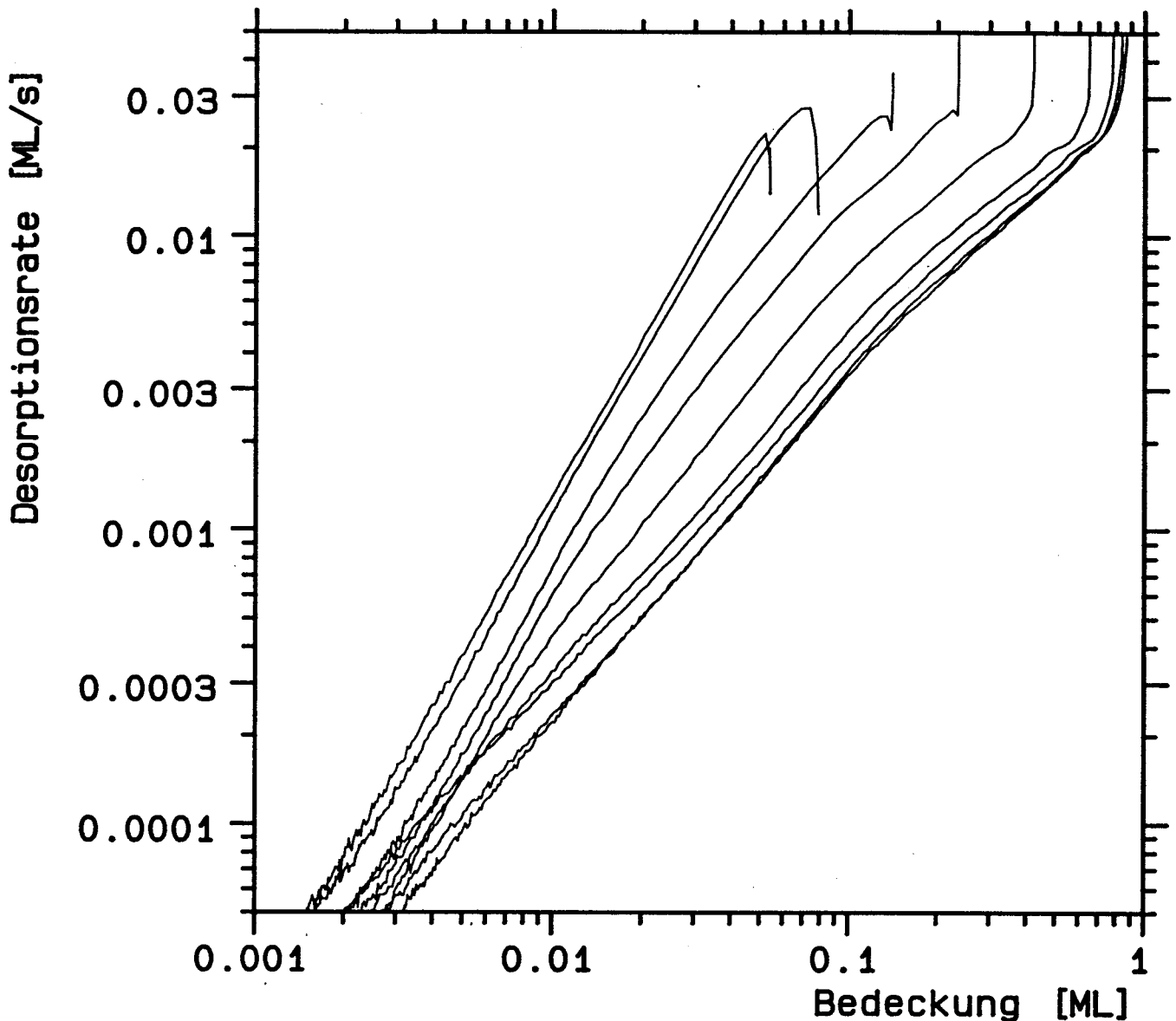


Abbildung V.E.79: Isotherme Desorption von ungetemperten Xenon-Schichten mit variierter Start-Bedeckung. Die Spektren wurden bei 81 K auf der Probe C2 gemessen.

#### V.E.4.b Vergleich der ITPD-Spektren mit der Simulation

Abb.79 zeigt Desorption einer ungetemperten Xenonmonolage von der Probe C2 bei 81 K. Aus den TPD-Spektren erwartet man 0. Ordnung, soweit es die Abhängigkeit von der Startbedeckung angeht. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung: Die Rate bei Desorptionsbeginn ist nahezu unabhängig von der Startbedeckung, was kompatibel mit einer gemeinsamen Anstiegsflanke ist. Diese Flanke wird allerdings nur unter 'Zuhilfenahme' starker Nichtgleichgewichtseffekte erzielt. Die Ordnung jeder einzelnen Kurve ist hingegen eher  $m = 1$ . Die beiden Regime, die bei den anderen Edelgasen sehr deutlich ausgeprägt waren, sind bei Xenon kaum sichtbar.

Vergleichen wir wieder mit der Simulation. Mit dem Einfachmodell 1a ist es möglich,

eines der Regime richtig zu beschreiben. Da sie sich in der Ordnung nur geringfügig unterscheiden, wird eine einzelne Kurve von Abb.D.5 weitgehend korrekt wiedergegeben, die Bedeckungsabhängigkeit, die den Nichtgleichgewichtsanteil enthält, jedoch nicht. Der Entropiefaktor  $1/(1 - \Theta)$  aus Abb.D.9 und D.13 wird für Xenon nicht vom Experiment bestätigt. Eine lineare Änderung der Bindungsenergie (Abb.16) wird ebenfalls nicht beobachtet.

Das Zweiphasenmodell 2 bietet im Prinzip mehr Möglichkeiten zur Erklärung des Experiments. Da jedoch die Ordnung in beiden Regimen annähernd gleich ist, ist es mit unterschiedlichen Bindungsenergien, wie sie physikalisch sinnvoll sind, nicht möglich, Spektren zu simulieren, die das Experiment gut nähern (Abb.D.26). Das Modell ist daher zur Erklärung nicht geeignet.

Für das Gleichgewichtsmodell 4 gilt Ähnliches (Abb.D.48). Aus den Adsorptionsmessungen ergibt sich annähernde Gleichheit der Haftfaktoren in den beiden Phasen unter Adsorptionsbedingungen. Die Folge ist 0. Ordnung im Koexistenzgebiet. Unterhalb des Koexistenzgebietes nähert sich die Ordnung parameterunabhängig dem Wert  $m = 1$ . Modell und Experiment können also nicht in Übereinstimmung gebracht werden.

Schließlich bleibt das Nichtgleichgewichtsmodell 3. Die Abb.D.34, D.35 und D.40 zeigen entsprechende Kurven, die in bester Übereinstimmung (Abb.D.35) mit dem Experiment sind. Die Größe des Koexistenzbereichs läßt sich durch die Wahl der Dichte  $n_2$  anpassen. Alle wesentlichen Elemente sind vorhanden: Die 0. Ordnung der Startbedeckung bis zum unteren Koexistenzpunkt, die annähernd 1. Ordnung der aktuellen Bedeckung und die Nichtgleichgewichtseffekte.

Damit kommt nur dieses letzte Nichtgleichgewichtsmodell zur Erklärung der Raten in Frage. Dabei ist es aber nicht möglich, mit einem Parametersatz die TPD und ITPD-Daten gleichzeitig zu fitten, da, wie bei Argon und Krypton schon diskutiert, im isothermen Fall eine möglichst hohe Bedeckung nach der Adsorption in der 2D-Gasphase vorhanden sein muß und im temperaturlinearen Fall eine eher geringe Bedeckung.

Die Erklärung durch das Nichtgleichgewichtsmodell ist in Übereinstimmung mit den bei Xenon stärksten derartigen Effekten in der Reihe der Edelgase. Bei 0.05 ML beträgt der Nichtgleichgewichtsquotient 10. Der Bereich erstreckt sich von 0.001 bis 0.8 ML. Betrachten wir das Resultat einer Unterbrechung der Desorption. In Abb.80 und 81 sind zwei derartige Experimente dargestellt:

In Abb.80 wurde bei 81 K desorbiert und bei 0.075 ML die Desorption für ca. 3 min durch Kühlen auf 6.5 K unterbrochen. Anschließend wurde die Restbedeckung mit der Standardprozedur desorbiert. Die gesamte Desorptionszeit betrug 400 s. Auf der Abbildung sind weiter die durchgehende Desorption der gleichen Menge sowie die Desorption der Menge abgebildet, die der Restmenge entspricht. Der Nichtgleichgewichtsquotient zwischen der Desorption von 0.075 ML einer direkt adsorbierten Schicht und der einer durch Tempern entstandenen Schicht mit gleicher Ausgangsbedeckung beträgt 8.

In Abb.81 erfolgte die Desorption bei 78 K, bei einer Gesamtzeit von 1000 s. Hier

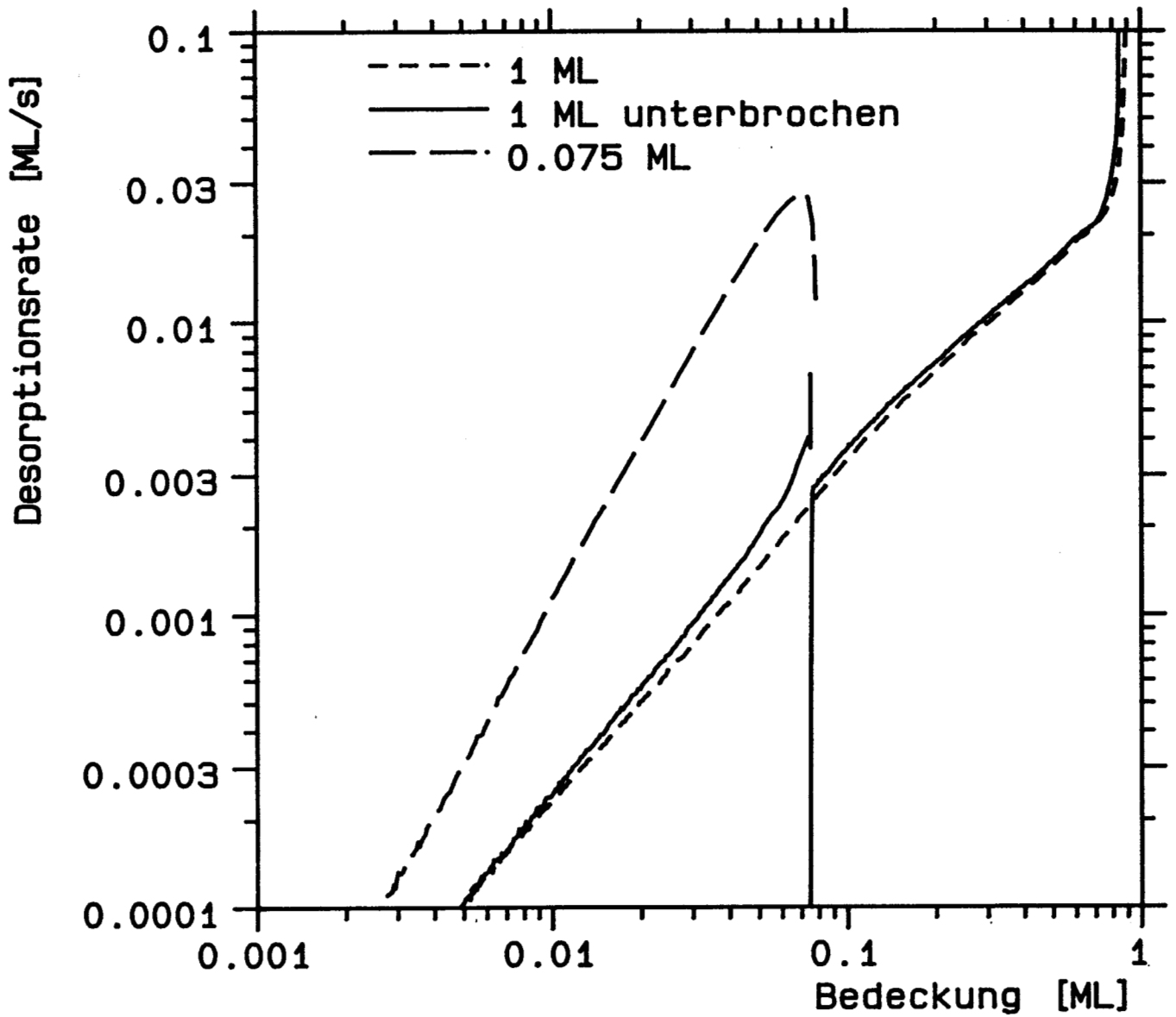


Abbildung V.E.80: Nichtgleichgewichtseffekte in der isothermen Desorption von Xenon. Die getemperten und ungetemperten Spektren mit Startbedeckung 0.075 ML unterscheiden sich. Die Desorptionstemperatur betrug 81 K.

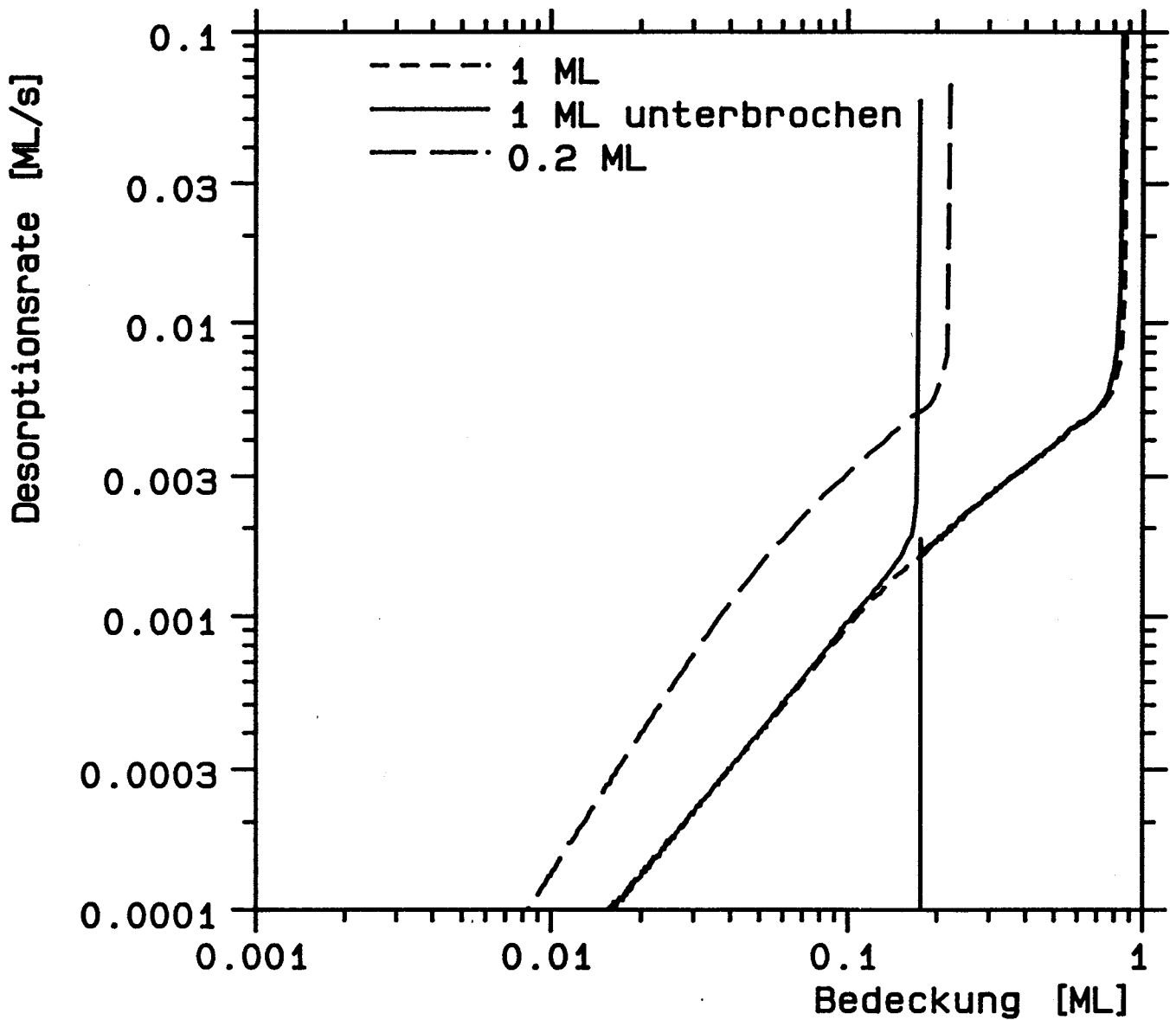


Abbildung V.E.81: Auch in dieser Abbildung ist der Nichtgleichgewichtseffekt in der Desorption von Xenon zu sehen. Die beiden Schichten mit Startbedeckungen von etwa 0.2 ML desorbieren mit verschiedener Rate (bei  $T_{des} = 78$  K).

wurde bei knapp 0.2 ML unterbrochen und für ca. 3 min. auf 6.5 K gekühlt. Zum Vergleich sind wieder durchgehend desorbierte Spektren mit 1 ML und 0.2 ML Startbedeckung abgebildet. Für den Nichtgleichgewichtsquotienten ergibt sich unter diesen Bedingungen nur 3.

Die beiden Experimente zeigen, daß das hier beobachtete Nichtgleichgewicht keine Eigenschaft des Temperaturprofils ist. Bei gleichem Profil während der Desorption hätte man keinen Unterschied feststellen dürfen, zwischen den beiden Spektren mit gleicher Bedeckung aber unterschiedlicher Vorgeschichte. Da ein solcher Unterschied besteht, muß diese Information auf der Probe 'eingefroren' sein. Es ist offensichtlich möglich, Schichten auf der Ru-Oberfläche zu erzeugen, die sich bei gleicher Bedeckung um den Faktor 8 in der Rate unterscheiden. Der Anfangszustand kann nicht in beiden Fällen dem Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen entsprechen.

Jetzt werden isotherme Spektren mit konstanter Startbedeckung, aber variiertes Desorptionstemperatur betrachtet (Abb.82). Die Temperatur reicht von 76 bis 88 K, korrespondierend mit einer Zeit zwischen 20 und 2500 s. Wieder weisen die Spektren keine sichtbaren Unterschiede auf, mit Ausnahme der Streckung der Ratenachse.

Werten wir die Spektren detailliert aus. Da bei Xenon das HB-Regime nur bis ca. 0.85 ML reicht, also wesentlich von der Sättigungsbedeckung abweicht, wurde der Verlauf beider potentieller Koexistenzgrenzen in Abb.83 dargestellt. Man erwartet eine Verschiebung beider Grenzen zu mittleren Bedeckungen mit steigender Temperatur, findet jedoch Temperaturunabhängigkeit. Schätzen wir aus der Lage der unteren Grenze bei 0.12 ML und der Desorptionstemperatur 82 K die kritische Temperatur ab, so ergibt sich 107 K. In Abb.83 sind die beiden zugehörigen Phasengrenzen in Bragg-Williams-Näherung eingezeichnet.

Die Reaktionsordnung der beiden Regime kann aus Abb.82 als Funktion der Temperatur ermittelt werden. Lediglich das Modell 4 führt, durch die Verkleinerung des Koexistenzgebietes mit Annäherung der Desorptionstemperatur an die kritische Temperatur, zu einer Temperaturabhängigkeit der Ordnung. Da im untersuchten Temperaturbereich keine Verschiebung der Grenze auftritt, erwartet man bei keinem der Modelle eine temperaturabhängige Ordnung. Im Experiment ist hingegen ein Anstieg der Ordnung im HB-Regime von  $m = 0.8$  nach 1.0 und im NB-Regime von 1.1 nach 1.4 zu beobachten (Abb.84).

Bei konstanter Desorptionstemperatur hängt die Regimegrenze bei allen Gleichgewichtsmodellen nicht von der Bedeckung ab. Im Nichtgleichgewichtsmodell 3 ergibt sich ein Einfluß auf die Grenze dadurch, daß die beiden Phasen ihre Dichten nicht mehr beliebig durch Teilchenaustausch den Gleichgewichtswerten anpassen können. Eine 'leere' 2D-Gasphase steht also zu einer halbbedeckten kondensierten Phase nicht im Widerspruch. In Abb.85 ist die Bedeckungsabhängigkeit der Phasengrenze dargestellt. Die Spektren der Abb.82 wurden dazu ausgewertet. Sie reicht von 0.01 ML bei sehr kleinen Startbedeckungen zu 0.14 ML bei einer gesättigten Monolage. Die beiden Symbole stehen für

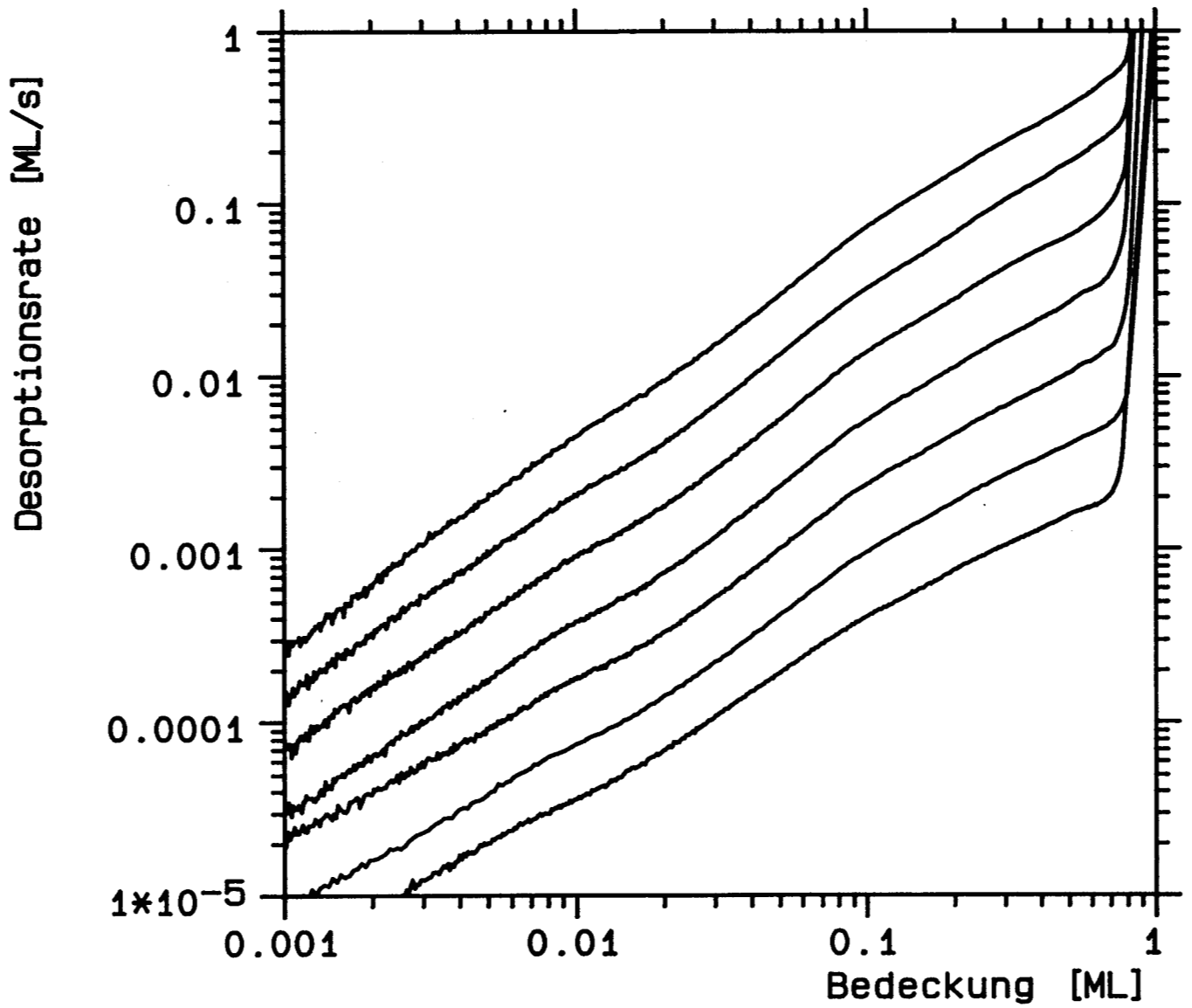


Abbildung V.E.82: Isotherme Desorption von Xenon-Schichten bei variierter Temperatur (76 bis 88 K in 2 K-Schritten) mit der Startbedeckung 1 ML (Probe C2).

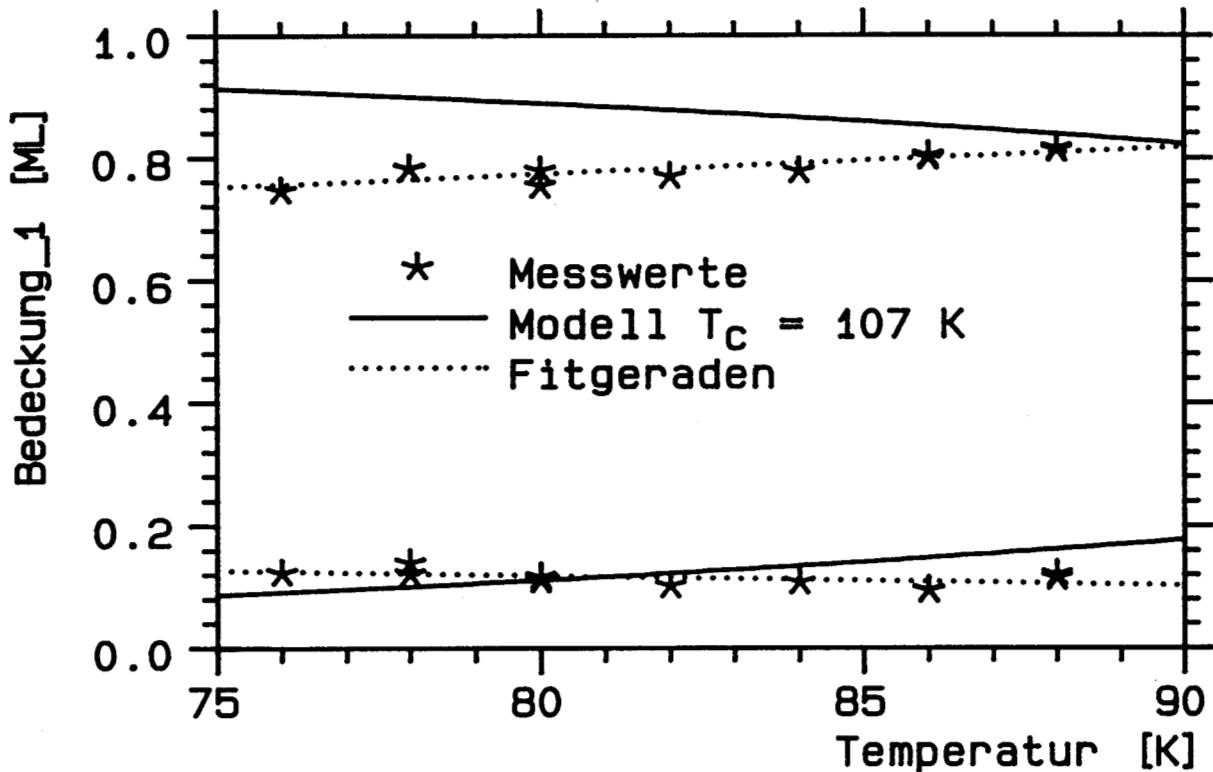


Abbildung V.E.83: Aus den ITPD-Spektren der Abb. V.E.82 bestimmte Phasengrenzen für Xenon. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf in Bragg-Williams-Näherung,  $T_C$  wurde mit Hilfe der unteren Phasengrenze angefitet.

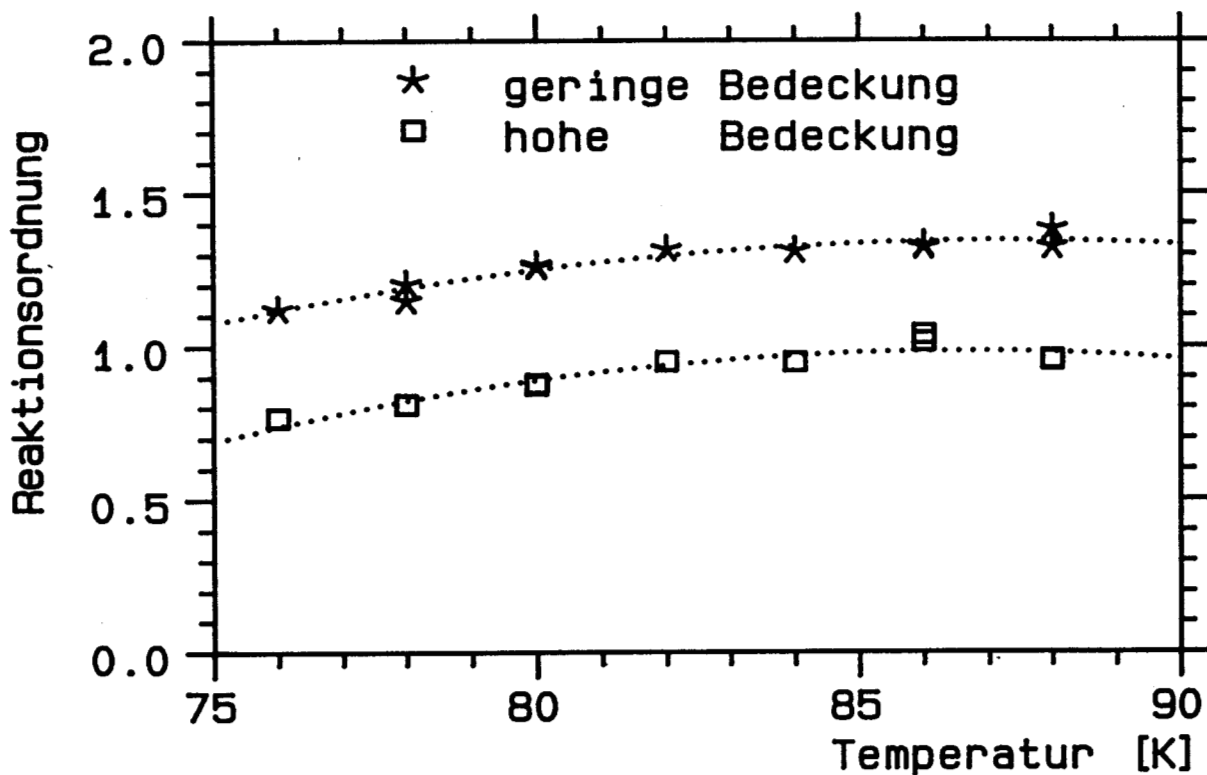


Abbildung V.E.84: Verlauf der Ordnung der beiden Bereiche für die Xenon-ITPD-Spektren der Abb. V.E.82 in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur.



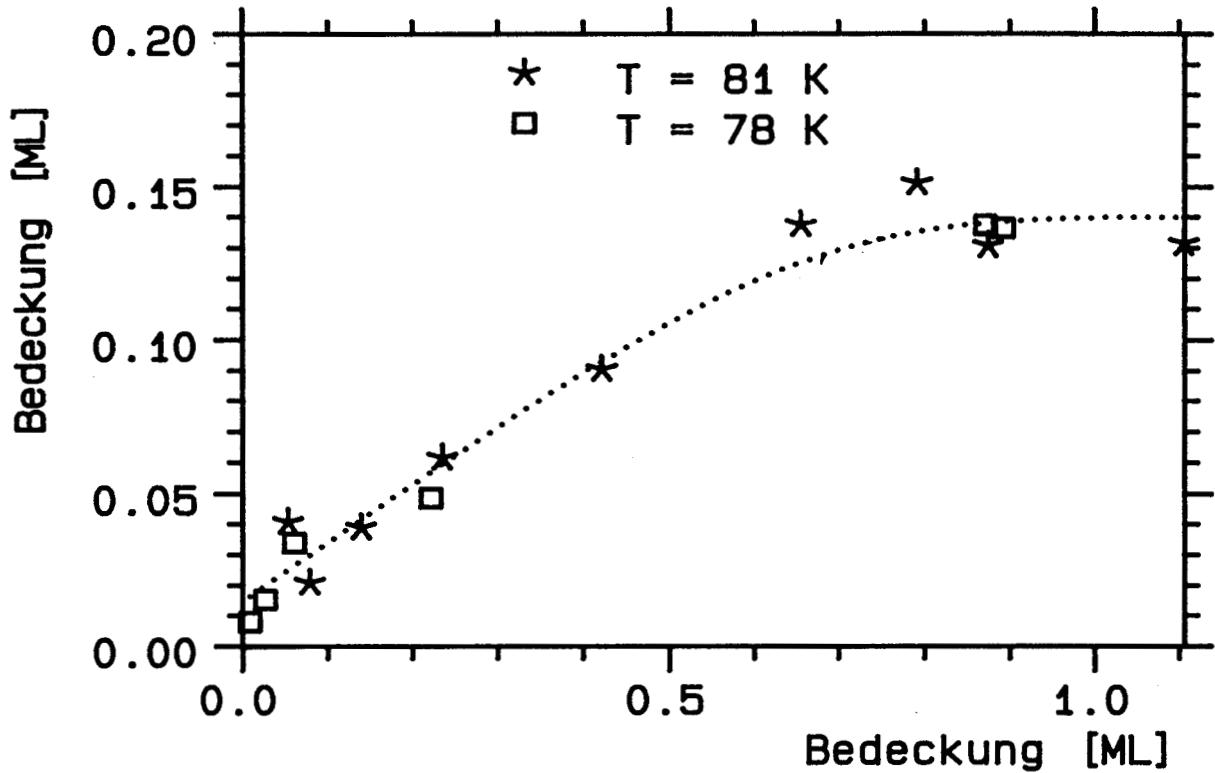


Abbildung V.E.85: Verlauf der unteren Phasengrenze mit der Startbedeckung, gewonnen aus isothermen Xenon-Desorptions-Spektren bei zwei Temperaturen.

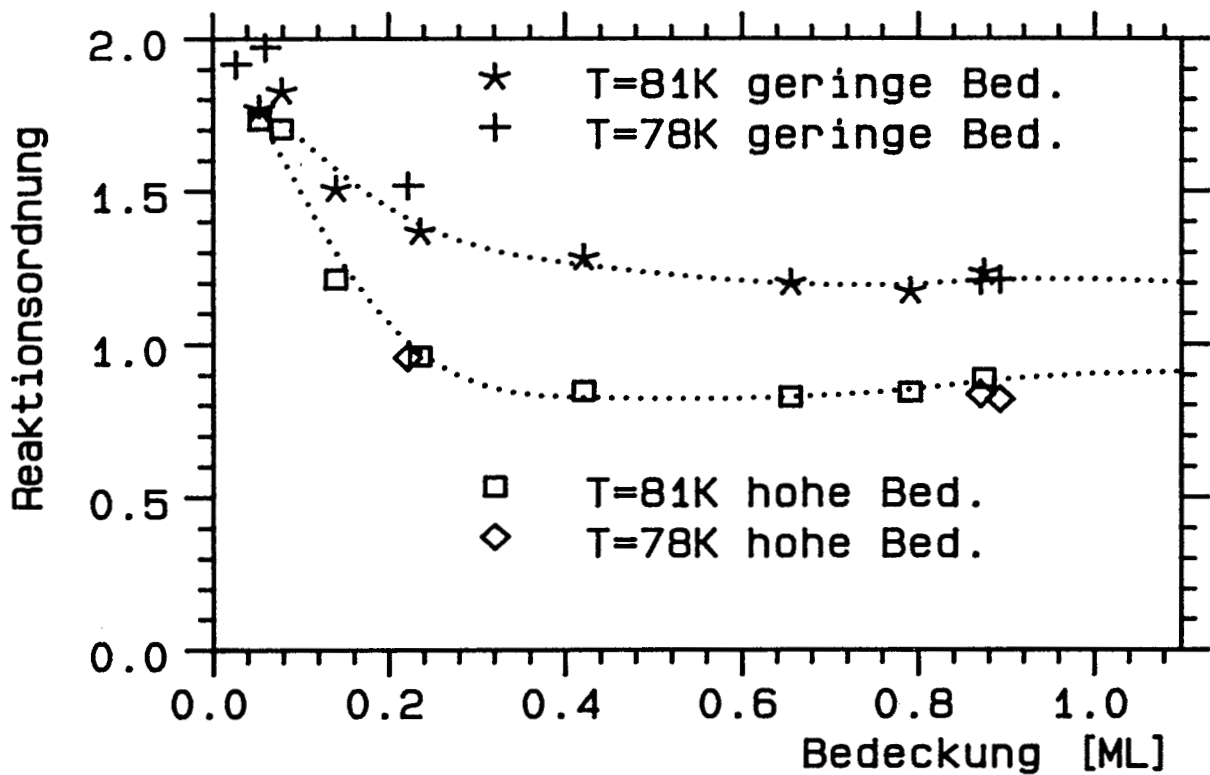


Abbildung V.E.86: Ordnung der beiden Bedeckungsbereiche für die isotherme Xenon-Desorption bei 78 und 81 K.

zwei Meßserien bei 81 und 78 K Desorptionstemperatur. Bei den kleinen Bedeckungen unter 0.1 ML kann man eigentlich nicht mehr von 2 Phasen reden, die Phasengrenze nähert sich der Startbedeckung.

Die starke Startbedeckungsabhängigkeit erklärt die in TPD beobachtete Phasengrenze unter 0.1 ML. Bei ungetemperten TPD-Spektren kann man aus der Drift der Anstiegsflanke die Grenze nur ermitteln, wenn die Startbedeckung den geeigneten Wert hat. Im ITPD-Diagramm entspricht das der Diagonalen. Die ITPD-Messungen sind also mit dem TPD-Wert von ca. 0.05 ML in Einklang zu bringen.

Neben der Phasengrenze wird im Experiment auch die Ordnung durch die Bedeckung beeinflusst, wie Abb.86 zeigt. Auch hier wurden die beiden Serien bei 78 und 81 K ausgewertet. Unterhalb von 0.2 ML Startbedeckung steigt die Ordnung im HB-Regime von ca.  $m = 0.9$  auf  $m > 2$  und im NB-Regime von ca.  $m = 1.2$  auf ebenfalls  $m > 2$ . Bei diesen Bedeckungen scheint weder die Regimegrenze festlegbar zu sein, noch ergeben die beobachteten Ordnungen einen Sinn.

Xenon weist die schlechteste Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell auf. Lediglich das Nichtgleichgewichtsmodell 3 beschreibt die Daten befriedigend. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnung ist aber auch in diesem Modell unverständlich.

#### V.E.4.c Vergleich der gemessenen TPD und ITPD-Spektren

Xenon weist die stärksten Nichtgleichgewichtseffekte auf, man kann also mit den stärksten Abweichungen zwischen TPD- und ITPD-Messungen rechnen. Wieder steht die gemeinsame Anstiegsflanke in TPD im scheinbaren Widerspruch zu der Ordnung von 0.9 im HB-Bereich. Treffen wir erneut die Annahmen 'bedeckungsunabhängige Desorptionsenergie' und 'temperaturunabhängiger Vorfaktor' und errechnen ITPD-Spektren.

Abb.87 zeigt ITPD-Kurven, die aus den TPD-Spektren der Abb.B.98 unter der Annahme individuell unterschiedlicher Desorptionsenergie entstanden sind. Im Bereich kleinerer Bedeckungen ist die Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Isothermen der Abb.79 recht gut, die Nichtgleichgewichtseffekte werden leicht unterbetont. Der Mittelwert der Energie liegt in dieser Rechnung bei 2650 K. Nimmt man eine konstante Desorptionsenergie von 3000 K an (Abb.88), so verbessert sich die Übereinstimmung deutlich. Die Reaktionsordnungen im HB-Regime passen besser und der Nichtgleichgewichtsfaktor steigt von 5 auf 12. In den originären ITPD-Spektren beträgt er 10, allerdings ist nur der Bedeckungsbereich  $> 0.04$  ML gemessen. Der Ratenverlauf während des Einschwingvorgangs weicht allerdings etwas stärker ab, was jedoch an der nicht perfekten Temperaturkorrektur liegen kann.

Extrahiert man aus diesen mit 3000 K umgerechneten Spektren die Phasengrenze und die beiden Ordnungen auf die bekannte Weise, so ergeben sich Abb.89 und 90. Die Übereinstimmung mit Abb.85 und 86 ist sehr gut. Die Phasengrenze liegt im HB-Regime geringfügig unter dem Wert aus originärem ITPD ebenso wie die Ordnung in diesem

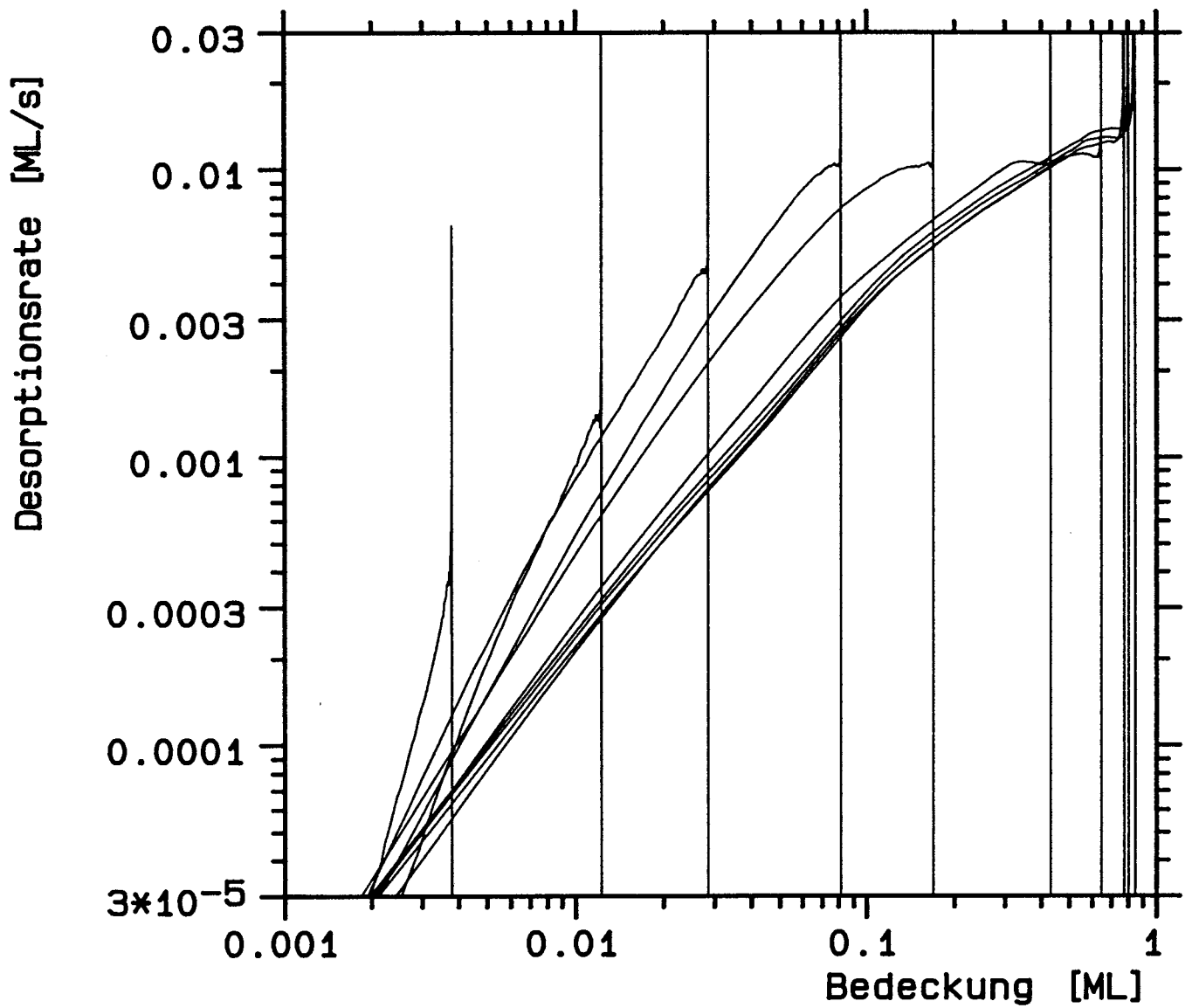


Abbildung V.E.87: Abb. V.E.87 zeigt die aus den Xe-TPD-Spektren der Abb. V.B.98 nach der beschriebenen Methode errechneten ITPD-Spektren. Es wurde eine individuelle Bindungsenergie ( $\approx 2650$  K) für jedes Spektrum verwendet.

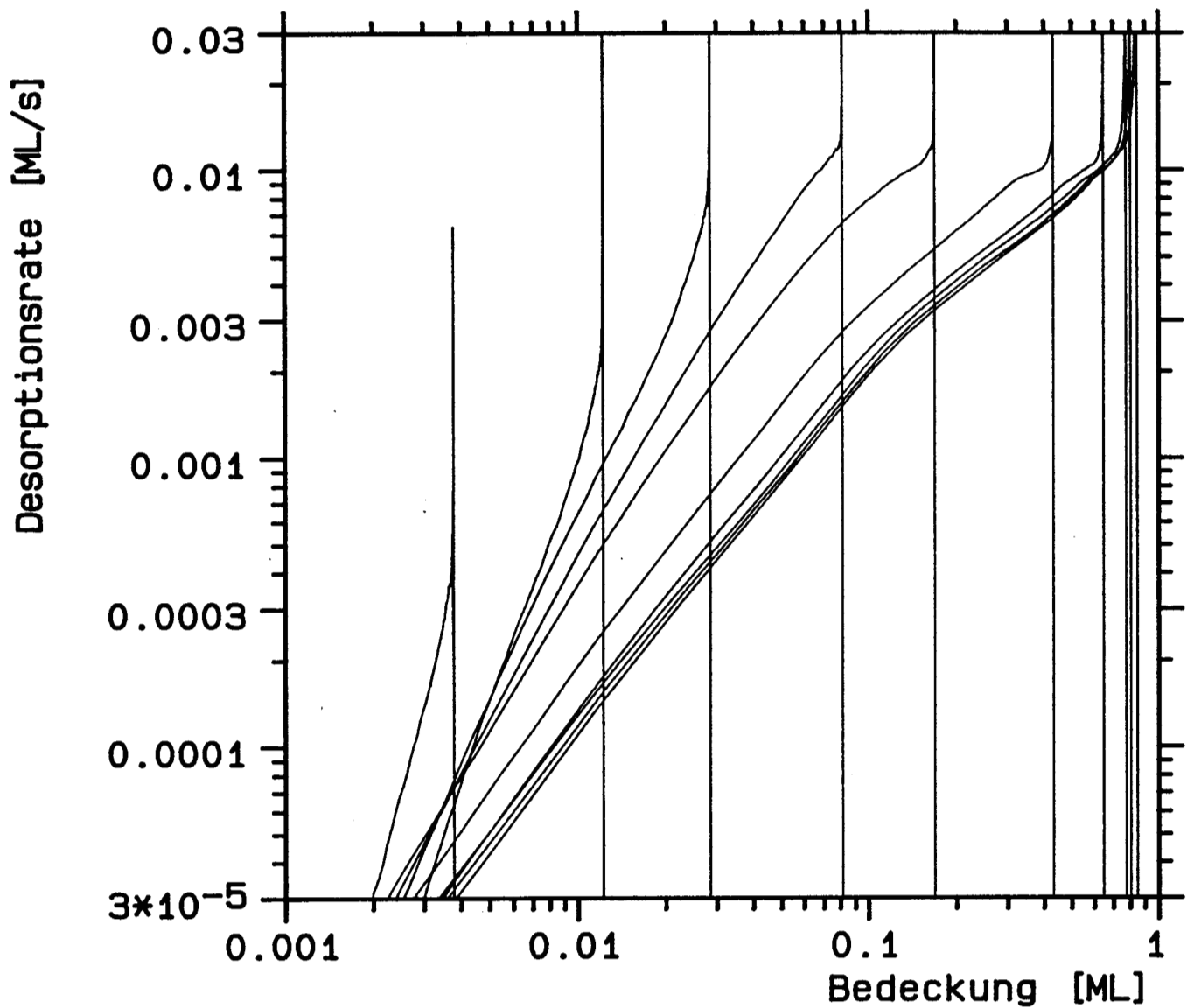


Abbildung V.E.88: Aus den ungetemperten Xenon-TPD-Spektren der Abb. V.B.98 errechnete ITPD-Spektren. Hier wurde eine Startbedeckungs-unabhängige Bindungsenergie von 3000 K verwendet.

Bereich. Durch eine geringe Steigerung der Desorptionsenergie ließe sich die Ordnung besser anpassen, jedoch auf Kosten einer etwas schlechteren Übereinstimmung bei der Phasengrenze.

Wenden wir uns jetzt getemperten Spektren zu. In Abb.91 sind die umgerechneten Spektren der Abb.B.114 zu sehen. Die meisten Kurven weisen eine Startbedeckung oberhalb der Grenze des HB-Regimes auf, fallen also in der ITPD-Darstellung im unteren Bedeckungsbereich zusammen. Für die Startbedeckungen 0.60, 0.79 und 0.84 ML jedoch erwartet man im Vergleich mit den ungetemperten Spektren keine Überdeckung. Wie in den Abb.80 und 81 jedoch anhand direkt gemessener getemperter Isothermen schon gezeigt wurde, trifft dies nicht zu. Auch in diesem Punkt des konfigurationsbedingten Nichtgleichgewichts herrscht also völlige Übereinstimmung zwischen TPD- und ITPD-Messungen. Der konfigurationsbedingte Nichtgleichgewichtseffekt kann auch in den TPD-Spektren direkt beobachtet werden: Die Anstiegsflanke ist bei den bedeckungsvariierten getemperten Spektren nicht mehr gemeinsam, sondern driftet mit sinkender Bedeckung zu höheren Temperaturen.

In Abb.92 ist ein weiterer Satz getemperter TPD-Spektren dargestellt, der auf einer nicht vollständig kohlenstofffreien Probe aufgenommen wurde (C1). Nimmt man an, daß die geringere Ausprägung des Phasenübergangs keinen Einfluß auf den übrigen Bedeckungsbereich hat, so eignen sich diese Spektren gut zur Überprüfung obiger These. In Abb.93 sind die entsprechenden umgerechneten Spektren dargestellt. Wie in Abb.80 und 81 bei originären ITPD-Spektren zu sehen, entfällt der Nichtgleichgewichtseffekt fast vollständig, falls die Bedeckung durch Tempern (Wegheizen) einer volleren Schicht eingestellt wird. Die Temperaturpfade der TPD-Messungen sind völlig unterschiedlich zu denen der ITPD-Messungen. Die fast perfekte Übereinstimmung ist ein sehr starkes Argument für die Anfangskonfiguration als Ursache des Nichtgleichgewichtseffekts im Gegensatz zum Temperaturpfad als Ursache.

Der Nichtgleichgewichtseffekt ist also mit der Drift der Anstiegsflanke eng gekoppelt: Bei ungetemperten Spektren findet keine Drift statt und im Ordnungsplot ist Nichtgleichgewicht sichtbar. Bei getemperten Spektren fehlt das Nichtgleichgewicht im Ordnungsplot, statt dessen driftet die Anstiegsflanke mit der Startbedeckung.

Fassen wir die isothermen Ergebnisse aus der Xenonmonolage zusammen: Besser noch als bei den anderen Edelgasen kann man bei Xenon die TPD- und ITPD-Messungen in Einklang bringen. Die Annahme einer konstanten Desorptionsenergie, allerdings auch hier mit einem um ca. 13 % höheren Wert als er sich aus der Anstiegsflanke ergibt, führt zu Spektren, die in den meisten Details übereinstimmen.

Die Desorption kann wieder in zwei Regime eingeteilt werden, deren Grenze allerdings weit weniger scharf ausgeprägt ist als bei den leichteren Gasen. Sie hängt stark von der Startbedeckung ab, unter 0.1 ML existiert nur ein Regime. Bei höheren Startbedeckungen wächst sie bis auf 0.14 ML. Schätzt man aus der Lage der Koexistenzgrenze die kritische Temperatur ab, so ergeben sich Werte zwischen 107 K (0.14 ML) und 152 K (0.03 ML). Eine mit

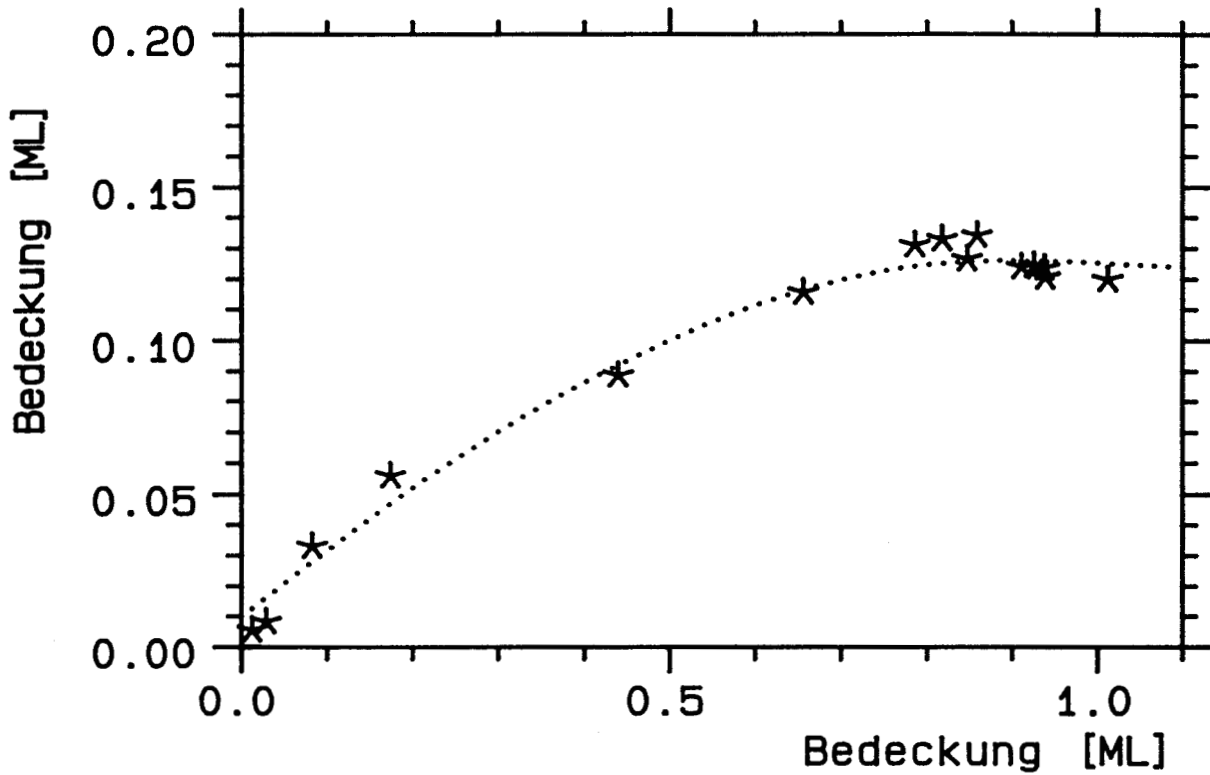


Abbildung V.E.89: Verlauf der unteren Phasengrenze mit der Startbedeckung, gewonnen aus den errechneten Xenon-Isothermen der Abb. V.E.88.

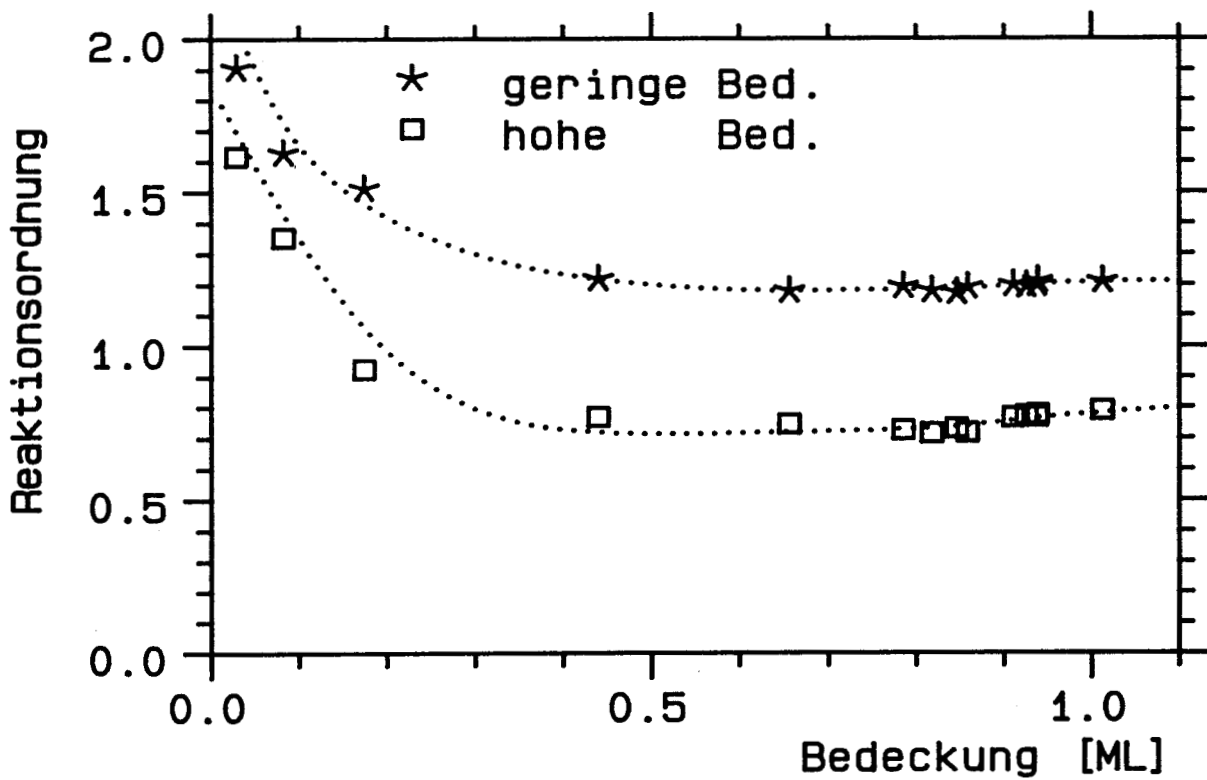


Abbildung V.E.90: Ordnung der beiden Bedeckungsbereiche für die aus TPD-Spektren berechneten Xenon-Isothermen der Abb. V.E.88, aufgetragen gegen die Startbedeckung.

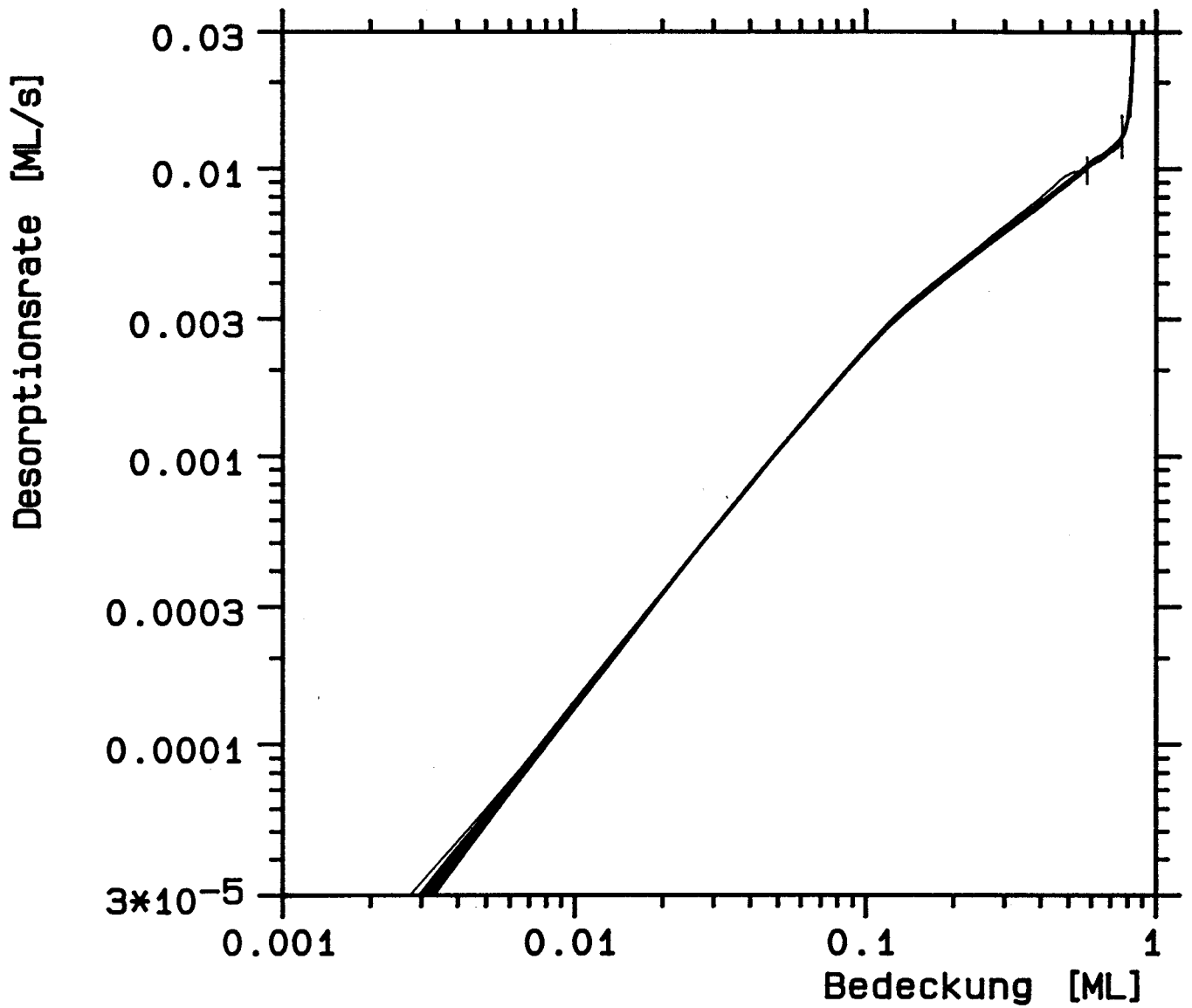


Abbildung V.E.91: Abb. V.E.91 zeigt die aus den getemperten Xenon-TPD-Spektren der Abb. V.B.114 errechneten ITPD-Spektren.

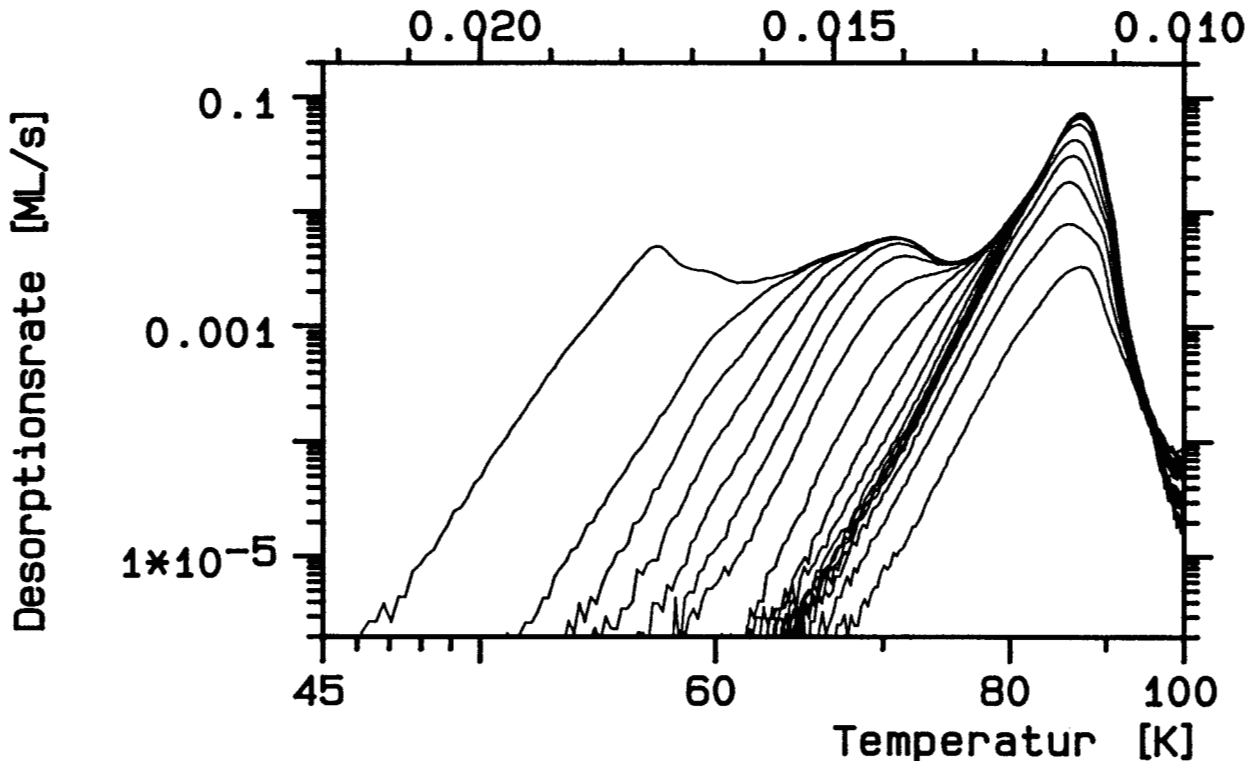


Abbildung V.E.92: Getemperte Xenon-TPD-Spektren, die auf der kohlenstoffarmen Probe C1 gemessen wurden.

der kritischen Temperatur in Einklang stehende Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen fehlt.

Im HB-Regime wächst die Ordnung bei Sättigungsbedeckung geringfügig mit der Desorptionstemperatur von  $m = 0.8$  nach 1.0. Der Bedeckungseinfluß ist stärker. Er reicht von  $m = 0.8$  bei hohen Bedeckungen bis über 2 bei Startbedeckungen unter 0.1 ML, verursacht durch die Einengung des HB-Bereichs. Die Umrechnung der TPD-Daten führt zum gleichen Ergebnis.

Im NB-Regime sind die gleichen Verschiebungen durch Temperatur und Startbedeckung zu beobachten. Zwischen 76 und 89 K ändert sich die Ordnung der gesättigten Schicht zwischen  $m = 1.1$  und 1.4. Bei kleinen Startbedeckungen unter 0.1 ML steigt die Ordnung über  $m = 2$  an. Auch hier liefern umgerechnete TPD-Spektren das gleiche Ergebnis. Die Abweichung von der erwarteten Ordnung  $m = 1$  für diesen Bereich ist, aufgrund möglicher systematischer Fehler, durch die ITPD-Messungen alleine nicht gesichert. Die Übereinstimmung mit den TPD-Messungen ist hingegen ein starkes Indiz für die Richtigkeit von Messung und Auswertung.

Starke Abhängigkeiten der Anfangskonfigurationen verursachen einen Nichtgleichgewichtsquotienten bis zu 10 zwischen verschiedenen präparierten Schichten bei gleicher aktueller Bedeckung. Eine Verbindungsline durch die Rate zu Desorptionsbeginn, entspricht im Ordnungsplot einer horizontalen Gerade, was kompatibel mit der nicht driftenden Anstiegsflanke ist. Die anfangskonfigurationsinduzierten Nichtgleichgewichtseffekte treten im Vergleich von getem-



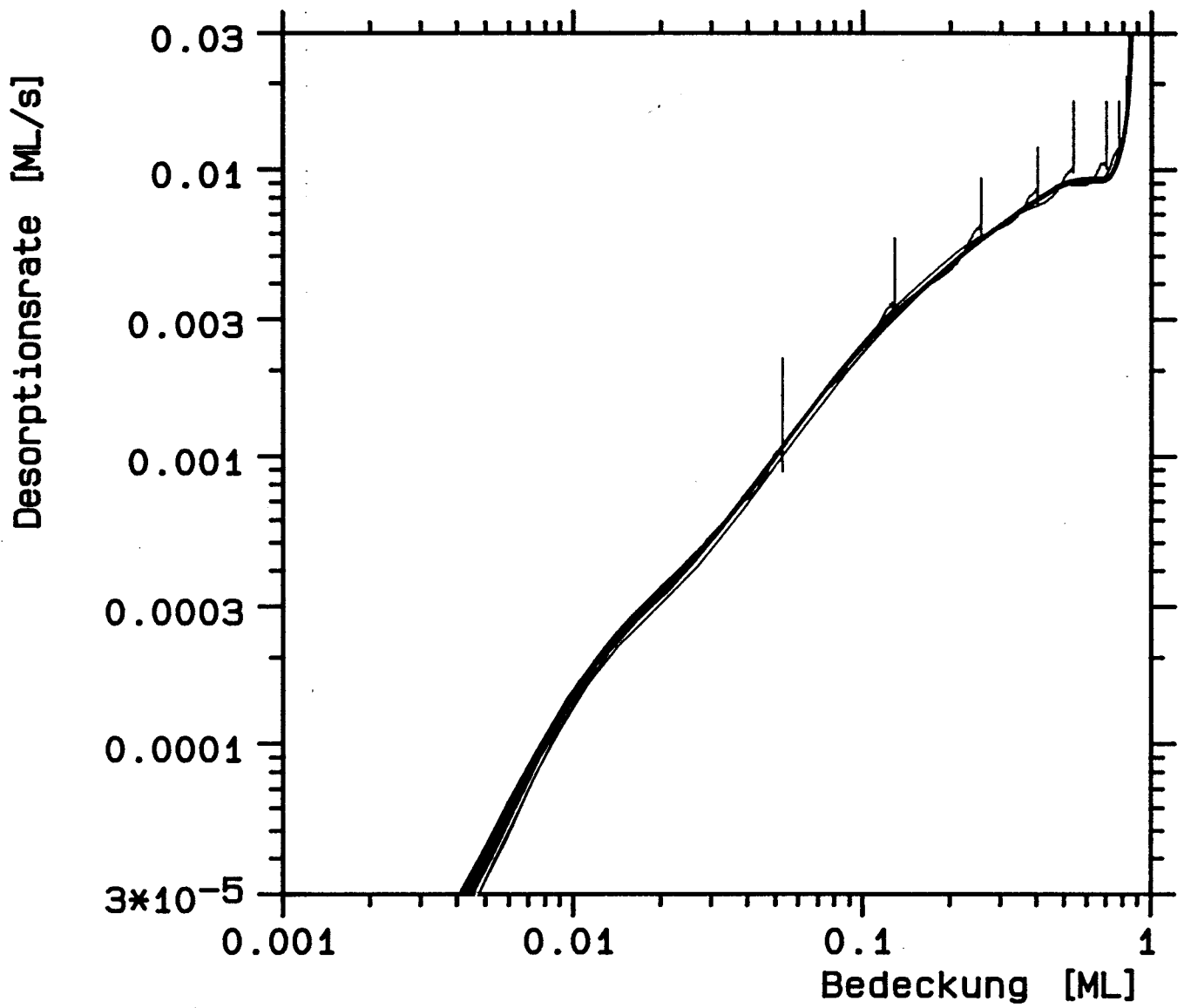


Abbildung V.E.93: Die aus den getemperten Xenon-TPD-Spektren der Abb. V.E.92 errechneten ITPD-Spektren.

perten und ungetemperten Spektren auf, durch Wegheizen einer definierten Menge kann man den Zustand, der während der Desorption herrscht, einfrieren und anschließend mit der Desorption fortfahren.

#### V.E.4.d Parameterbestimmung mit der HRTPD-Methode

Gehen wir wieder von den Spektren der Abb.B.98 auf der Probe C2 aus. Durch Fitten der Anstiegsflanke wurden Desorptionsenergie und Vorfaktor ermittelt. In Abb.94 und 95 sind sie als Sterne dargestellt. Die Quadrate stammen von einer hier nicht abgebildeten Serie, die auf der Probe C1 aufgenommen wurde.

Man kann 2 Regime unterscheiden: Oberhalb von 0.1 ML, im HB-Regime, ist die Desorptionsenergie zunächst weitgehend konstant bei 2700 K und beginnt ab ca. 0.6 ML langsam zu fallen, bis auf 2400 K bei 0.9 ML. Da ab 0.85 ML der Zwischenzustand vorliegt, wird der Energieabfall vermutlich wieder durch Überlagerung der Raten aus Bereichen unterschiedlich hoher Bedeckung verursacht. Unterhalb von 0.1 ML, im NB-Regime, fällt die Energie bis auf 2100 K.

Der Preexponential weist die gleiche Bedeckungsabhängigkeit auf. Im HB-Bereich fällt er mit steigender Bedeckung von 12.5 auf 11.0, im NB-Bereich sinkt er bis unter  $\log(k) = 7$ , was ein deutlicher Hinweis auf die gemittelte Anstiegsflanke ist.

Der Unterschied zwischen der glatten Probe C1 (Quadrate) und der etwas aufgerauhten C2 (Sterne) ist minimal, lediglich im unteren NB-Bereich ist ein insignifikant geringerer Preexponential zu beobachten. Der Einfluß von koadsorbiertem Kohlenstoff hingegen ist erheblich stärker. Abb.96 und 97 zeigen die Auswertung solcher Spektren. Die Sterne entsprechen den Spektren aus Abb.B.104 (Probe C2), die Quadrate wurden auf der Probe C1 aufgenommen. Es kann kein eindeutiger Regimewechsel festgestellt werden. Im unteren Bedeckungsbereich ist ein geringer Anstieg der Desorptionsenergie sichtbar. Da gleichzeitig der Preexponential leicht fällt, ist der Anstieg nicht durch Peakverbreiterung erklärbar. Er ist jedoch nur auf der Probe C1 sichtbar (Quadrate), was letztlich zur Bewertung als Artefakt führt, da in dem fraglichen Bedeckungsbereich bereits der Störstellenpeak liegt. Die Mittelwerte der Parameter liegen bei 2650 K und  $\log(k) = 12.2$ .

Jetzt zu den getemperten Spektren. In Abb.98 und 99 ist die Auswertung der Spektren der Abb.B.111 (Kreuz) und B.114 (Quadrat), sowie Abb.92 (Stern) dargestellt. Im NB-Bereich liegt kein Meßwert, lediglich an seinem Rand. Im HB-Bereich fällt auf, daß Energie und Vorfaktor mit der Bedeckung leicht wachsen. Im ungetemperten Fall (Abb.94) war die Abhängigkeit umgekehrt. Die Energie reicht von 2600 K bis 2750 K, der Vorfaktor von  $\log(k) = 11$  bis 12.5.

Interessanter ist der Zwischenzustand. Die Energie fällt hier zwischen 0.85 und 1.0 ML kontinuierlich von 2750 K auf 2050 K. Der Vorfaktor weist ein Maximum auf. Vor und nach dem Phasenübergang ist er  $\log(k) = 13$ , direkt am Phasenübergang steigt er auf ca. 14.5. Auf einer kohlenstoffkontaminierten Probe, also ohne den Phasenübergang,

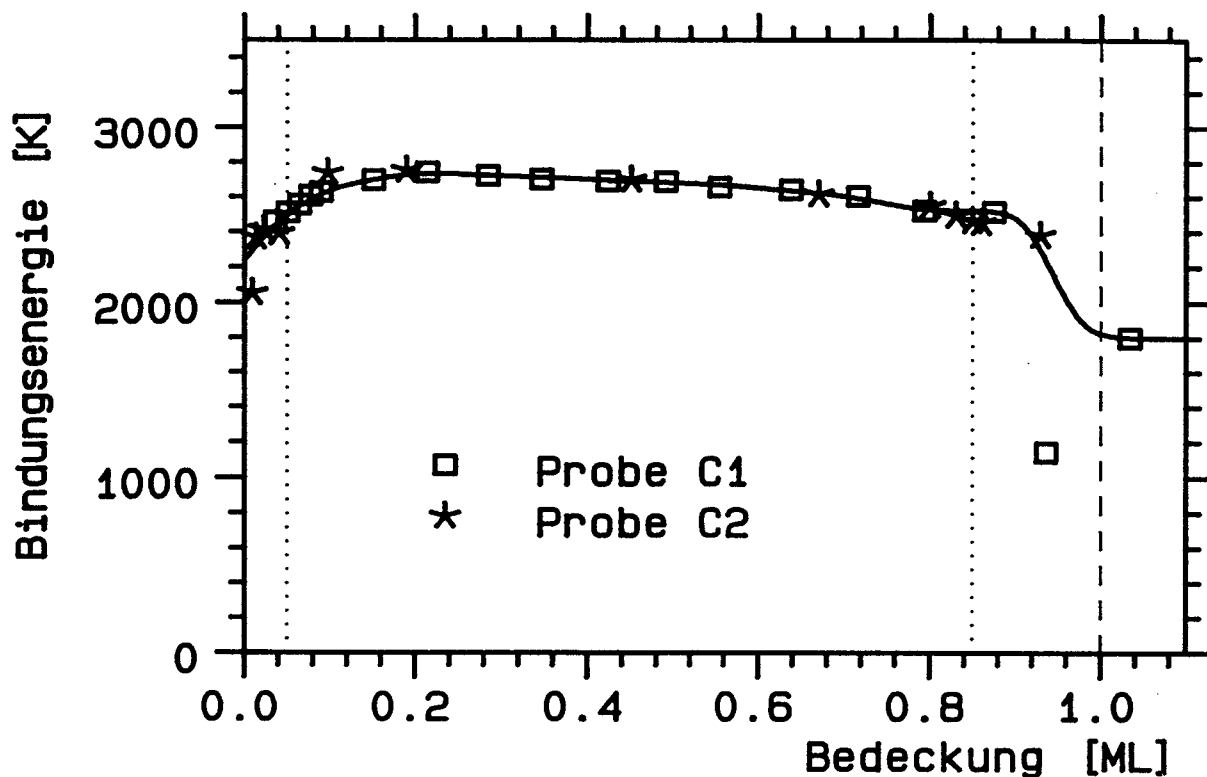


Abbildung V.E.94: Bindungsenergie von Xenon in Abhängigkeit von der Startbedeckung für ungetemperte Spektren auf den sauberen Proben C1 und C2. Die Bindungsenergien wurden aus den Anstiegsflanken der Spektren ermittelt.

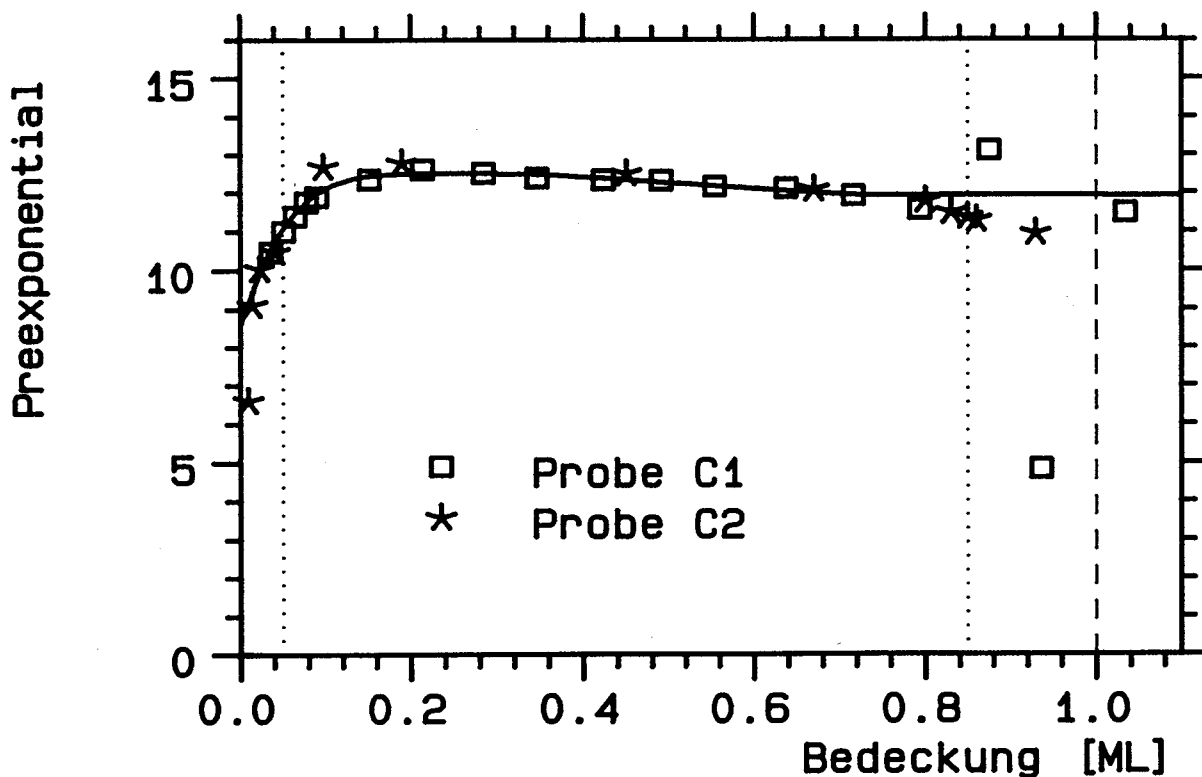


Abbildung V.E.95: Aus der Anstiegsflanke bestimmter Vorfaktor der Xenon-Desorption für die in Abb. V.E.94 bereits ausgewerteten ungetemperten Spektren (kohlenstofffrei).

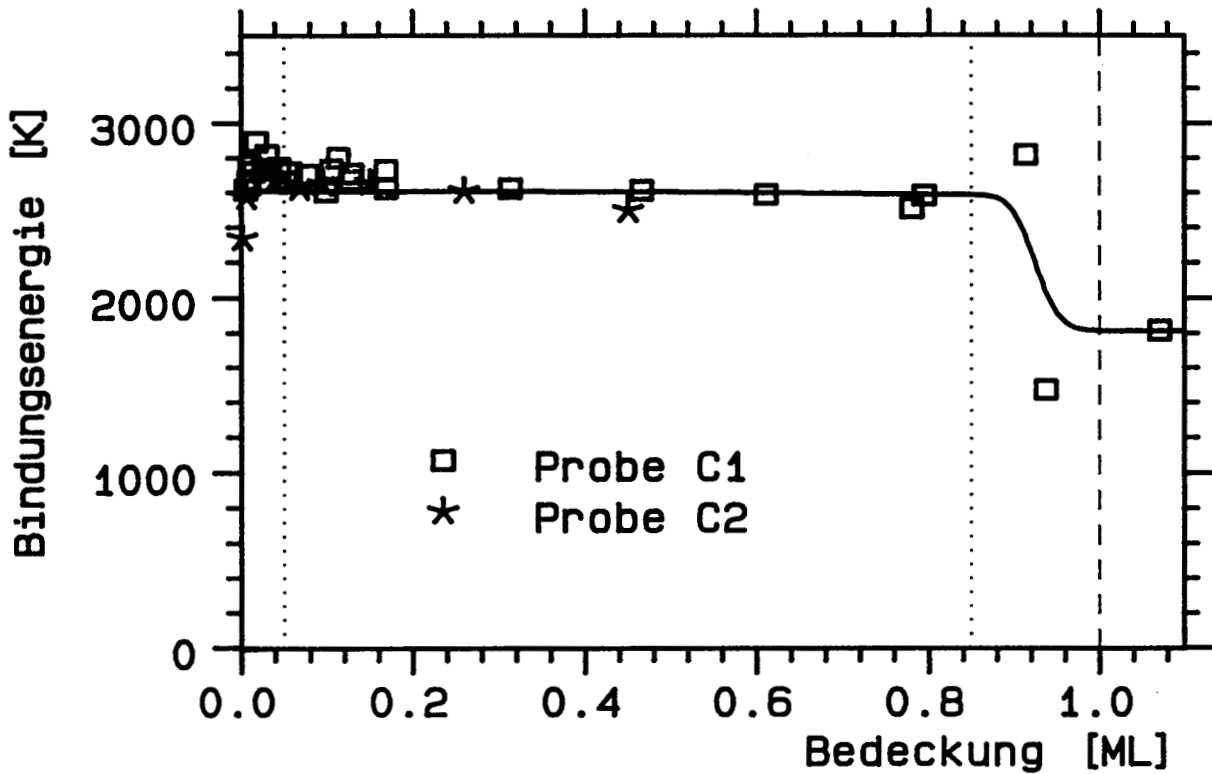


Abbildung V.E.96: Nach der HRTPD-Methode ermittelte Bindungsenergie von Xenon in Abhängigkeit von der Startbedeckung für ungetemperte Spektren auf den kohlenstoffverunreinigten Proben C1 und C2.

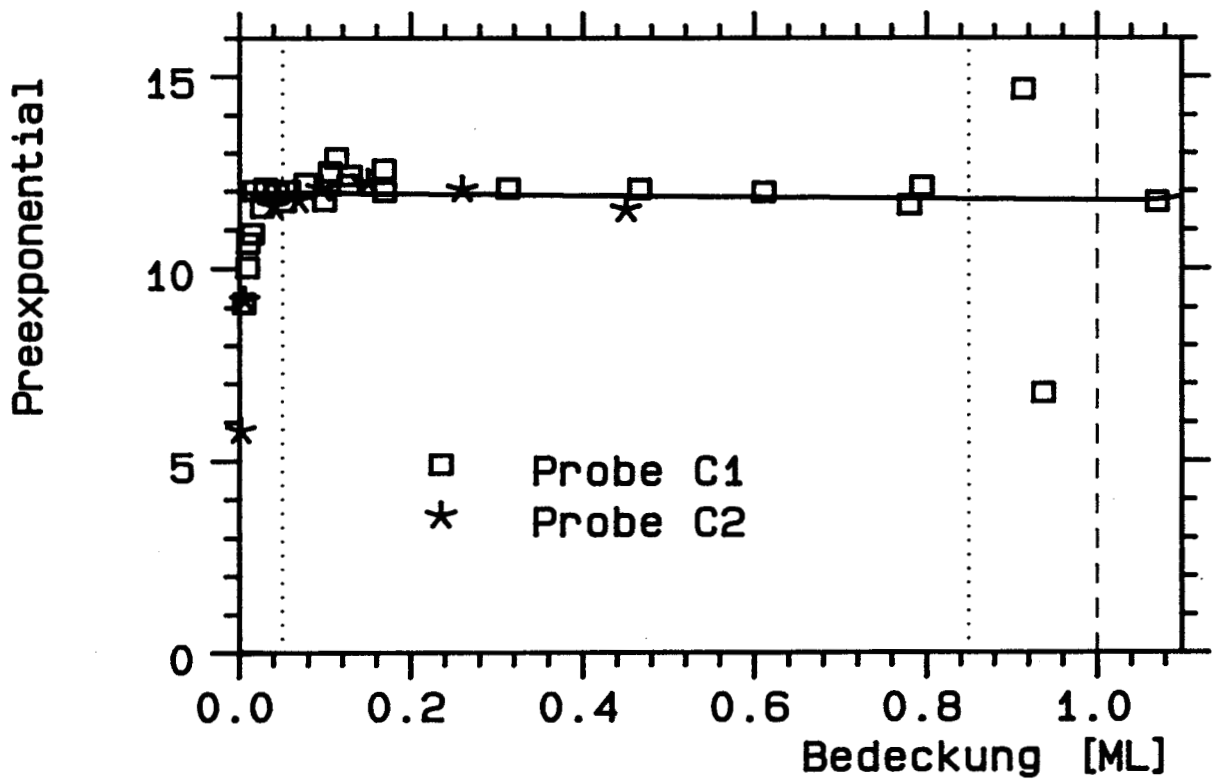


Abbildung V.E.97: Aus der Anstiegsflanke bestimmter Vorfaktor der Xenon-Desorption für die in Abb. V.E.96 bereits ausgewerteten ungetemperten Spektren (kohlenstoffverunreinigt).

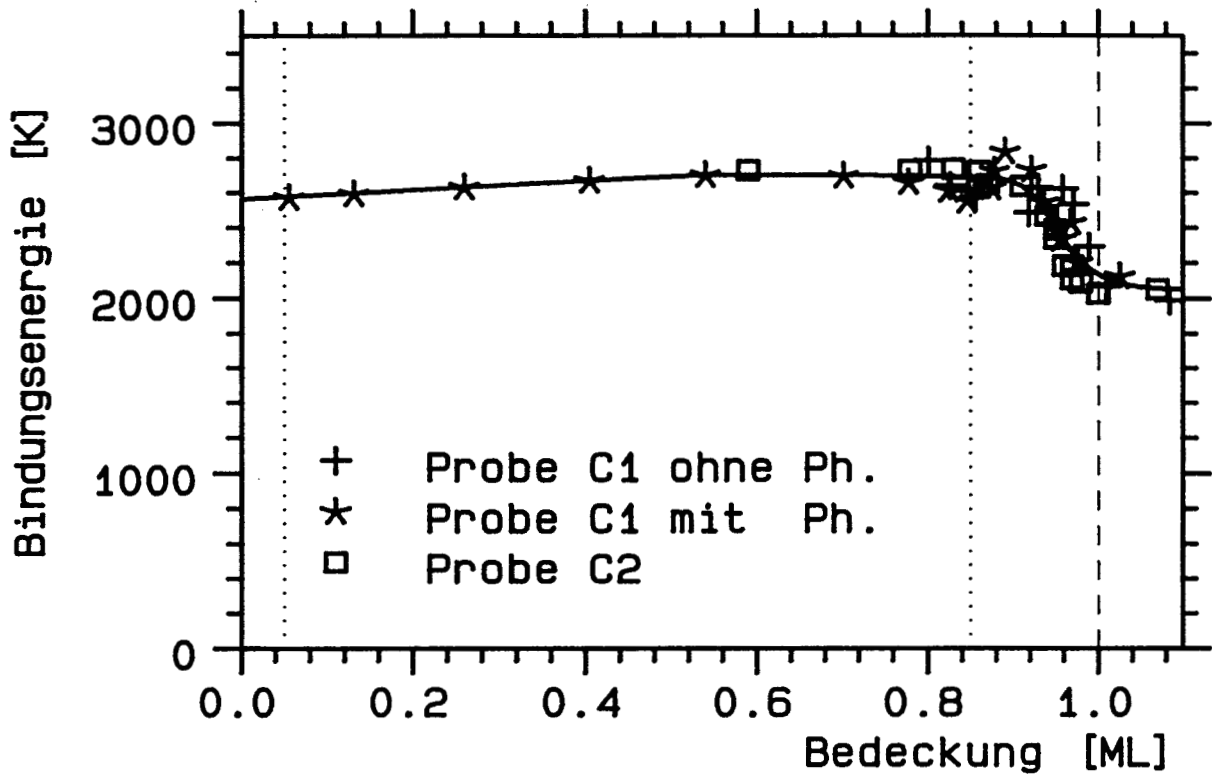


Abbildung V.E.98: Bindungsenergie von Xenon aus getemperten Spektren nach der HRTPD-Methode. Es wurden drei Serien von Spektren ausgewertet, bei denen der Phasenübergang unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

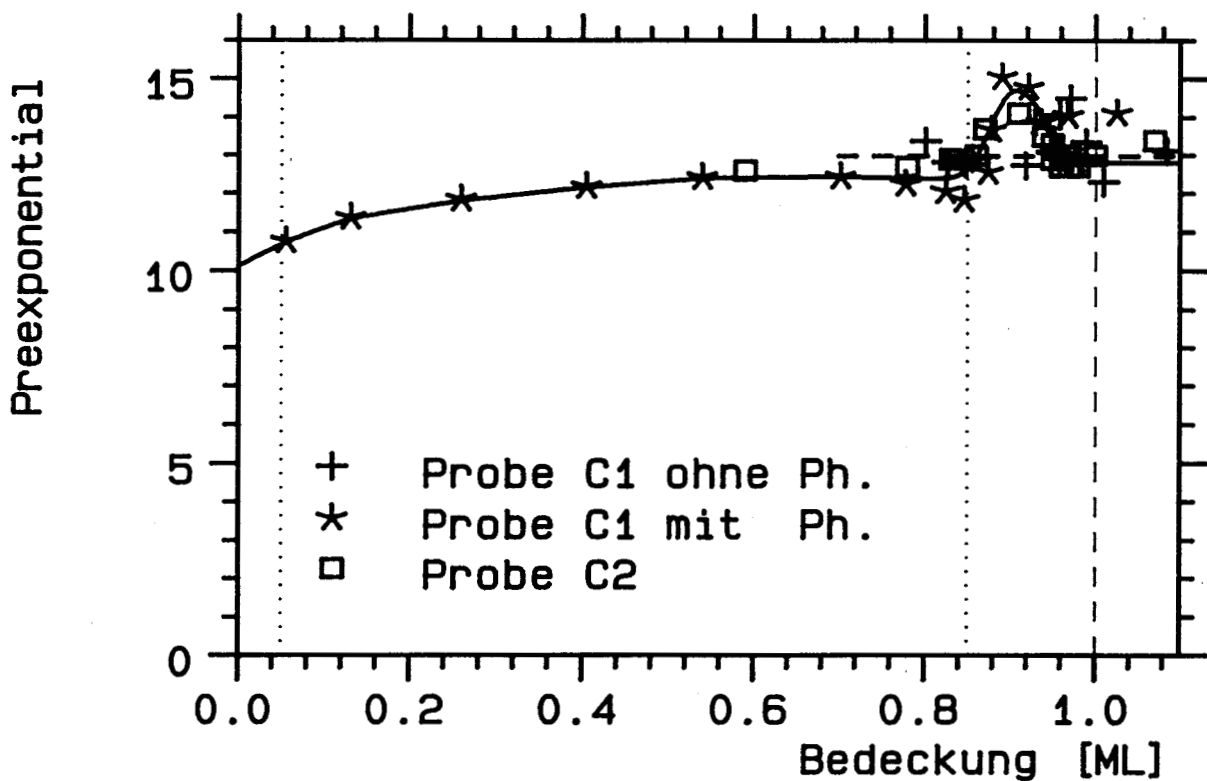


Abbildung V.E.99: Vorfaktor von Xenon, ermittelt aus den in Abb. V.E.98 bereits ausgewerteten getemperten Spektren nach der HRTPD-Methode.

fehlt dieses Maximum. Trotzdem kann die Differenz nicht mit der Erhöhung der Rate am Phasenübergang gleichgesetzt werden. Die Rate steigt um den Faktor 2, bezogen auf den Verlauf des Zwischenzustandes ohne Phasenübergang, und um den Faktor 150, bezogen auf die Desorption aus der Monolage. Aus der Preexponentialdifferenz ergibt sich der Faktor 30. Das Maximum des Phasenübergangs wird auch nicht nur durch den Preexponential bestimmt, sondern mit durch die Zahl der zur Verfügung stehenden Atome. Bei dem ohne Phasenübergang sich ergebenden Verlauf ist die Zahl der aus der Schicht gepressten Atome vermutlich der begrenzende Schritt.

#### V.E.4.e Parameterbestimmung aus TPD-Isosteren

Auch bei Xenon soll der Versuch unternommen werden, aus bedeckungsvariieren TPD-Spektren durch Isosterenbildung Information zu gewinnen. Die in Abb.B.98 dargestellte Serie wird erneut analysiert. Das Ergebnis ist in Abb.100 und 101 zu sehen. Es ist einfach unbrauchbar. Es gibt praktisch keinen Bereich, in dem diese Methode bei der Auswertung von Xenon-Spektren sinnvoll ist. Da Nichtgleichgewicht im gesamten Bedeckungsbereich auftritt, war auch im gesamten Bereich mit Widersprüchen zu rechnen.

Auf die Darstellung weiterer Ergebnisse wird verzichtet. Weder die Auswertung der anderen ungetemperten Spektren, noch die der getemperten Serien aus Abb.B.114 oder B.111 liefert verwertbare Ergebnisse. Für die Diskussion der Ursachen wird auf Kapitel I verwiesen.

Schließlich kann man die heizratenvariieren Spektren aus Abb.B.112 und B.115 noch mit diesem Verfahren auswerten. Da bei Abb.B.115 starke Veränderungen der Kurvenform auftreten, erwartet man starke Struktur des Ergebnisses. Erinnern wir uns an die Ursachen der Veränderungen in den Spektren bei 50 K/s: Temperaturgradienten auf der Probe sind dafür verantwortlich. Damit wird klar, daß auch für diesen Spektrensatz isostere Auswertung keinen Sinn macht. Die Auswahl der Punkte hat extremen Einfluß auf den Verlauf. Es ergeben sich Energien zwischen 3000 und 6000 K mit Vorfaktoren zwischen  $\log(k) = 15$  und 25. Ähnlichkeiten der Ergebnisse mit der davon unbeeinflussten HRTPD-Auswertung kann man keine feststellen. Auf eine Darstellung wurde verzichtet.

Der zweite heizratenvarierte Spektrensatz wurde unter Bedingungen aufgenommen, unter denen kein Phasenübergang auftritt. In Abb.102 und 103 sind Energie und Vorfaktor dargestellt. Die Ergebnisse sind nur wenig von der Punktauswahl abhängig und erscheinen vernünftig. Der Verlauf hat Ähnlichkeit mit der HRTPD-Auswertung. Als neue Information kann man einen höheren Mittelwert der Energie von 3000 K entnehmen, gekoppelt mit dem höheren Mittelwert des Vorfaktors von  $\log(k) = 13.5$ .

Damit ist die Auswertung der Xenonmonolage abgeschlossen und wir fassen die Ergebnisse der TPD-Messungen zusammen.

Man kann die Desorption nach der Startbedeckung in 3 Regime einteilen:

Unterhalb von 0.1 ML, im NB-Regime, entspricht das Desorptionsverhalten grob der

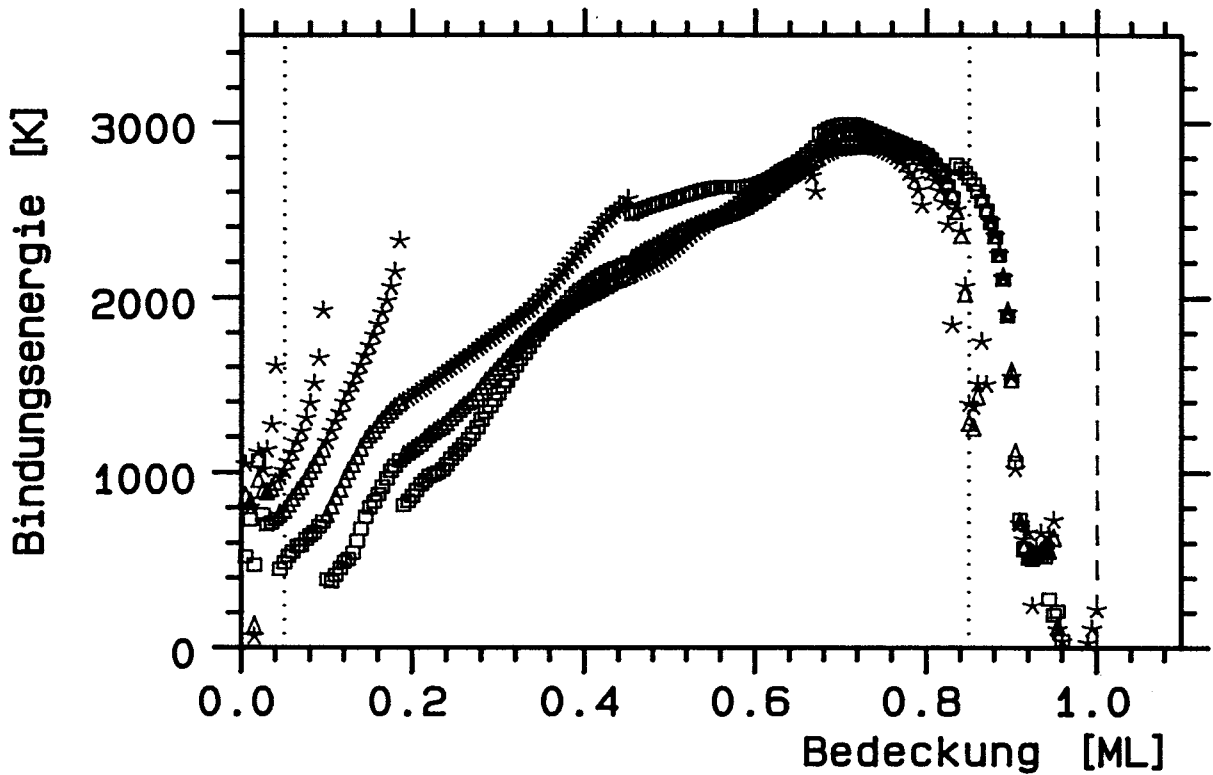


Abbildung V.E.100: Isostere Bindungsenergie von Xenon, die aus den ungetemperten TPD-Spektren der Abb. V.B.98 gewonnen wurde. Wie bei Neon bezeichnen die Symbole verschiedene Auswahl der Isosteren- Punkte.

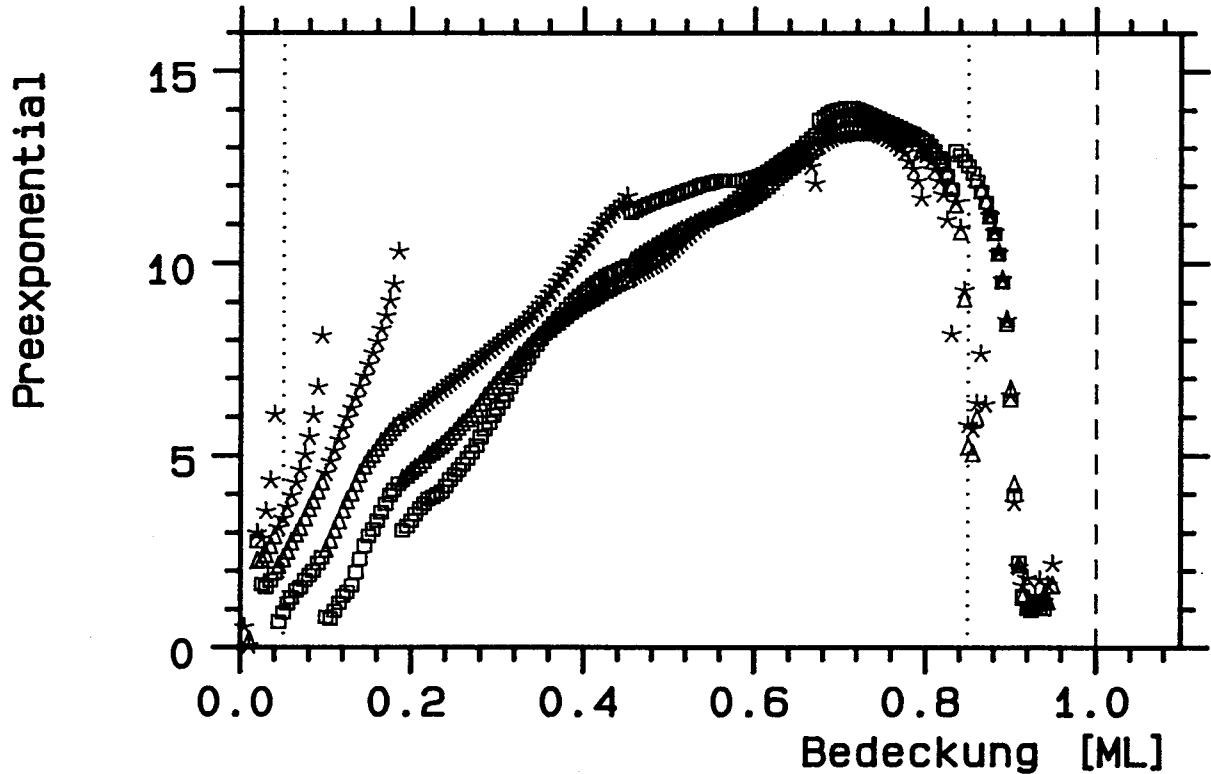


Abbildung V.E.101: Isosterer Vorfaktor der Xenon-Desorption, der aus den TPD-Spektren der Abb. V.B.98 gewonnen wurde. Wieder bezeichnen die Symbole verschiedene Auswahl der Isosteren- Punkte.

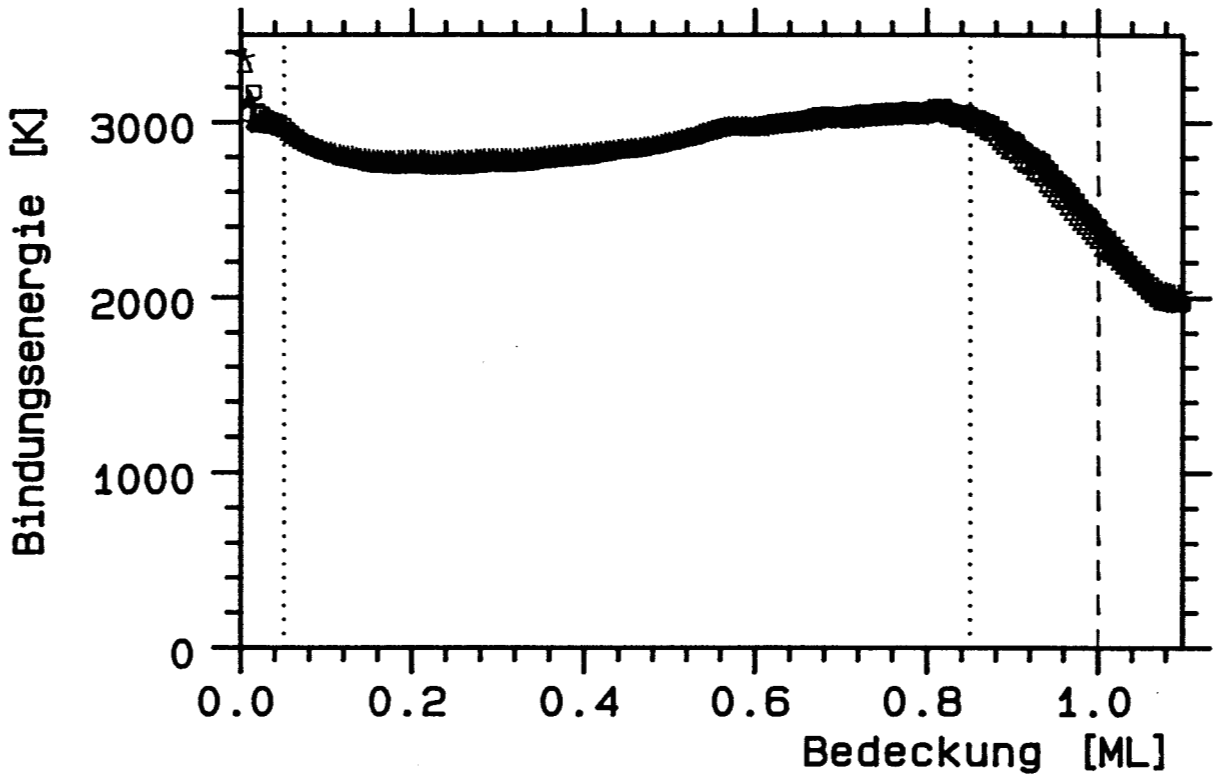


Abbildung V.E.102: Isostere Xenon- Bindungsenergie, ermittelt aus den heizratenvariieren Spektren der Abb. V.B.112 mit jeweils verschiedener Auswahl von Isosteren-Punkten.

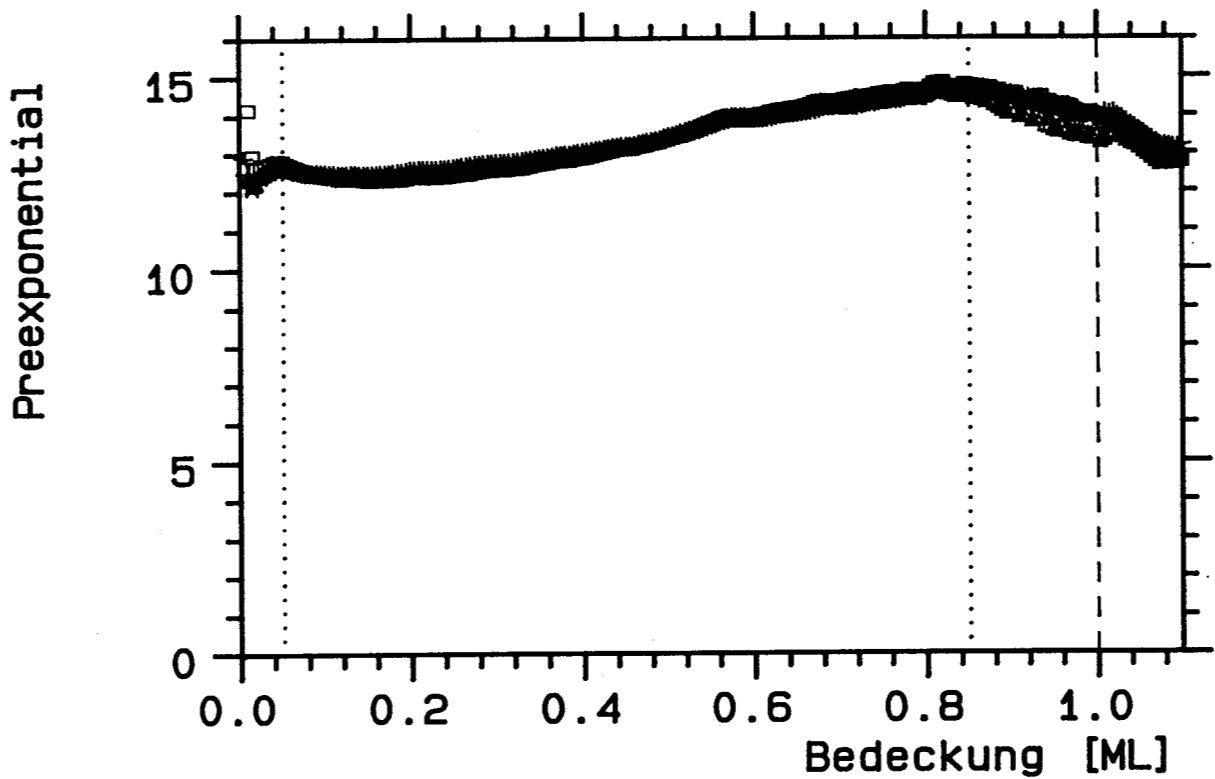


Abbildung V.E.103: Aus Isosteren ermittelter Vorfaktor für die heizratenvariieren Xenon-TPD-Spektren aus Abb. V.B.112.



Ordnung 1. Die Flanken driften mit steigender Bedeckung zu kleineren Temperaturen, die Peaklage bleibt annähernd konstant. Auf der sauberen Probe fällt die Desorptionsenergie bei ungetemperten Schichten mit sinkender Bedeckung von 2700 K auf 2300 K, zusammen mit den Preexponential von  $\log(k) = 12.5$  auf 9. Kohlenstoffkoadsorption (der Phasenübergang fehlt) unterdrückt diesen Abfall, ein leichter Anstieg bis auf  $E = 2800$  K bei  $\log(k) = 11$  ist sichtbar.

Zwischen 0.1 und 0.85 ML, im HB-Bereich, genügt das Desorptionsverhalten 0. Ordnung. Die Anstiegsflanken fallen bei ungetemperten Spektren aufeinander, der Peak driftet mit wachsender Bedeckung zu höheren Temperaturen. Die Desorptionsenergie sinkt auf der sauberen Probe bei Bedeckungen oberhalb von 0.6 ML von 2700 auf 2500 K ab. Der Preexponential verhält sich aufgrund des Kompensationseffekts gleichsinnig, er liegt zwischen  $\log(k) = 12.5$  und 11.5, was auf Peakverbreiterung als Ursache des Abfalls schließen läßt. Kohlenstoffkoadsorption führt zu einem bedeckungsunabhängigen Verlauf mit 2650 K und  $\log(k) = 12.2$ . Die Desorptionsenergie getemperteter Schichten steigt leicht mit der Bedeckung an, sie reicht von 2600 bis 2750 K bei einem Vorfaktor  $\log(k) = 11.5$  bis 12.5. Die Anstiegsflanke driftet mit sinkender Bedeckung zu höheren Temperaturen.

Im 3. Bereich, zwischen 0.85 und 1.0 ML, kann auf der sauberen Oberfläche ein Phasenübergang beobachtet werden. Auf einer im Promillebereich verschmutzten Oberfläche wird er unterdrückt. Die Bindungsenergie nimmt in jedem Fall kontinuierlich von 2750 auf 2050 K ab. Tritt ein Phasenübergang auf, so weist der Vorfaktor bei dieser Bedeckung ein Maximum von  $\log(k) = 14.5$  auf, sonst ist er durchgehend 13.0.

Die isostere Auswertung kann nur bei heizratenvariieren Spektren sinnvoll angewandt werden und auch dann nur, falls keine groben Veränderungen in der Form auftreten, wie sie z.B. bei hohen Heizraten durch den Temperaturgradienten hervorgerufen werden. Die Auswertung ergibt dann eine Desorptionsenergie von im Mittel 3000 K und  $\log(k) = 13.5$ .

## V.F Desorption aus Multilagen

In der 1. Monolage der untersuchten Gase ist unterschiedliches Desorptionsverhalten zu beobachten. Die Verrundung der Maxima, in der sich bei konstanter Desorptionsenergie die Ordnung ausdrückt, hängt vom Gas und der Beschaffenheit des Substrats ab. Die Ausprägung der bedeckungsabhängigen Drift der Anstiegsflanken ist von den gleichen Parametern abhängig und zum Teil mit Nichtgleichgewichtseffekten gekoppelt. Diese 'Spezialitäten' fehlen in den höheren Lagen. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Edelgasen sind erheblich geringer. Substrateigenschaften verschwinden mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche.

### V.F.1 TPD-Spektren und Simulation

Die TPD-Spektren der Multilagen wurden im Kapitel V.B bereits vorgestellt. Neonmultilagen auf einer getemperten Monolage sind in Abb.B.2 dargestellt, Argon unter gleichen Bedingungen in Abb.B.44, Krypton in Abb.B.67 und schließlich Xenon, bei dem die 1. Lage nicht getempert wurde, in Abb.B.98. Die Ähnlichkeit der drei leichteren Edelgase ist sehr groß. Abgesehen von den, auf Grund der Temperaturmeßprobleme schlechter reproduzierbaren, Neonspektren sowie der unterschiedlichen Temperaturachse sind die Spektren kaum unterscheidbar. Xenon weicht davon ab. Die Maxima sind erheblich stärker verrundet, was auch bei der Monolage schon beobachtet wurde.

Mehrere Erklärungen kommen dafür in Betracht: Am naheliegendsten ist es, den Einfluß der bei Xenon ungetemperten 1. Lage verantwortlich zu machen. Weiter kann es am unterschiedlichen Substrat liegen; bei den leichten Gasen handelt es sich jeweils um die Probe C1, bei Xenon ist es die etwas rauhere Probe C2. Schließlich können die mehrfach diskutierten Temperaturgradienten als Erklärung herangezogen werden, die zu einer Überlagerung mehrerer, auf der Temperaturachse verschobener, Spektren führen, was letztlich einer Verbreiterung entspricht.

In Abb.B.116 ist ein weiterer Satz Xenonspektren abgebildet, dessen Präparationsbedingungen deutlich von denen der Abb.B.98 abweichen. Die Probe ist mit Öl im Bereich von wenigen Prozent einer Monolage kontaminiert, was sich in dem zusätzlichen Maximum in der Anstiegsflanke der Monolage äußert. Im Kapitel V.B haben wir einen Einfluß der Verschmutzung auf die Multilagen nicht diskutiert, eine Behinderung der Diffusion durch das Öl ist jedoch leicht vorstellbar. Die Verrundung im Maximum der 2. Lage ist je nach Bedeckung unterschiedlich stark, bei jedem zweiten Spektrum ist sie deutlich größer. Die Spektren wurden mit zunächst steigender Bedeckung bis zur Maximalbedeckung von 4.2 ML gemessen. Dann wurde eine zweite Serie mit abnehmender Bedeckung gefahren, nachdem zunächst das am Halter adsorbierte Xenon durch Auftauen entfernt wurde. Diese zweite Serie wurde von der Bedeckung her zwischen die Werte der aufsteigenden Serie gelegt. Durch das Auftauen des Halters adsorbiert zusätzliches Öl auf der Probe, was in einer Erhöhung des Peaks in der Monolagenflanke zum Ausdruck kommt. Wie

man sieht hat sich auch die Verrundung geändert und zwar so, daß sie mit steigender Ölmenge zunimmt. Es ist also denkbar, daß sie bei der Serie der Abb.B.116 überwiegend durch Öl hervorgerufen wird.

Wenn in Abb.B.116 die Ölkontamination für die Verrundung verantwortlich ist, sich also auf der nichtkontaminierten Probe ein deutlich schärferer Peak ergibt, welcher weitere Unterschied besteht dann zu dem ohne Ölkontamination verbreiterten Maximum der Abb.B.98? Die unterschiedliche Probe kommt in Betracht sowie die Präparation der 1. Monolage. Abb.B.116 wurde, wie auch die leichteren Edelgase, auf einer getemperten Monolage der Probe C1 aufgenommen. Anhand der diskutierten Spektren kann man zwischen den beiden möglichen Ursachen nicht unterscheiden. Nicht abgebildete ungetemperte Spektren auf der weitgehend sauberen Probe C1 – ein halb ausgeprägter Phasenübergang ist zu beobachten – ermöglichen jedoch eine Unterscheidung. Die beiden Kurven mit der höchsten Bedeckung, 1.03 und 1.11 ML, sind erheblich schärfer als die von Abb.B.98 und im Verlauf mit den Argondaten aus Abb.B.44 vergleichbar. Die Monolage ist in dieser Serie übrigens ebenfalls weniger stark verrundet, die Halbwertsbreite nimmt um 1 K ab gegen Abb.B.98. Damit kann das fehlende Tempern als Ursache der Verrundung ausgeschlossen werden.

Von den möglichen Erklärungen bleiben die Temperaturgradienten und die Oberflächenbeschaffenheit der Probe. C1 und C2 unterscheiden sich durch die Aufhängung und die beiden Thermoelemente; beide Komponenten sind durch Punktschweißen mit der Probe verbunden. Es ist sowohl möglich, daß durch den Schweißvorgang die Störstellenzahl zugenommen hat (wie in Kapitel V.B diskutiert) als auch, daß durch eine andere Verteilung der von der Aufhängung ausgehenden Wärmeströme sich die Flächenanteile verändern, in denen starke Temperaturabweichungen vom Mittelwert herrschen. Für die Erklärung durch die Temperaturgradienten spricht auch die unterschiedliche Heizrate, sie beträgt 1.0 K/s in Abb.B.98 und 0.5 K/s bei den nicht abgebildeten Spektren. Da durch den größeren Heizstrom, der mit der höheren Heizrate verbunden ist, Temperaturgradienten verstärkt werden, erwartet man eine Zunahme der Verrundung, selbst wenn sich die Aufhängung nicht geändert hätte. Ein Argument gegen die Temperaturgradienten als Ursache ergibt sich aus den Kryptonspektren: Die Desorption der Kryptonmonolage erfolgt in einem ähnlichen Temperaturbereich wie die Xenonmultilagen. Deren Verrundung ist jedoch deutlich geringer. Will man die Erklärung aufrechterhalten, muß man von einem deutlichen Absinken der Wärmeleitfähigkeit der Probe in dem verbleibenden Temperaturintervall oder von einer Erhöhung des Heizstroms ausgehen. Tendenziell trifft beides zu, als quantitative Erklärung reicht es jedoch nicht.

Insgesamt wird der Erklärung durch Temperaturgradienten der Vorzug gegeben, vor einem veränderten Wachstumsmodus, hervorgerufen durch Substrateigenschaften.

Nachdem das Abweichen des Xenons vom 'normalen' Verhalten erklärt ist, soll die Beziehung zur Simulation hergestellt werden.

Betrachten wir zunächst die 2. Lage. Gemäß der Redheadschen Regeln handelt es sich um 0. Ordnung: Die Anstiegsflanke ist bei allen gemessenen Bedeckungen, also bis unter 1.1 ML, bedeckungsunabhängig, das Peakmaximum driftet mit wachsender Bedeckung zu höheren Temperaturen und die abfallende Flanke ist sehr steil.

Die einfachste Ratengleichung 1a der Simulation gibt den Verlauf bereits recht gut wieder. Abb.D.3 zeigt für  $m = 0$  bereits recht gute Übereinstimmung. Die abfallende Flanke wird zwar als unendlich steil angenommen, eine bessere Übereinstimmung kann man von einem Einphasenmodell aber nicht erwarten. Die erweiterten Modelle 1b und 1c mit dem durch Entropie verursachten Faktor  $1/(1 - \Theta)$  weichen dagegen im Bedeckungsverhalten (Abb.D.7 und D.11) deutlich vom Experiment ab. Ein Faktor  $kT/h$ , wie er im Modell 1d diskutiert wird, ist mit den Messungen in Einklang. Die Verschiebung der Flanke in Abb.D.14 sowie die Verrundung im Maximum ist auf die Ordnung  $m = 0.25$  zurückzuführen. Eine lineare Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie, wie sie in Modell 1e betrachtet wird (Abb.D.18), läßt sich auch bei einer Ordnung  $m = 0$  nicht mit den gemessenen Spektren in Einklang bringen.

Verbesserung der Übereinstimmung kann man von den Zweiphasenmodellen erwarten. Das einfachste Modell 2, das als Randbedingungen nur die volle Ausnutzung der Fläche und konstante Dichte in der kondensierten Phase beinhaltet, führt mit den in der Rechnung gewählten Parametern zu recht schlechter Übereinstimmung (Abb.D.24). Die in der 2D-Gasphase geringfügig niedrigere Desorptionsenergie spiegelt sich in der Verkipfung der Anstiegsflanke bei Bedeckungsänderung wider, ein Effekt, der im Experiment fehlt. Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht in der Form der abfallenden Flanke. In der Simulation führt geringere Bedeckung zu stärkerer Verrundung, da die maximal in der 2D-Gasphase speicherbare Menge, also die Dichte, von der Startbedeckung unabhängig ist. Da das Integral konstant bleibt, ergibt sich mit sinkendem Maximum eine wachsende 'Breite' der abfallenden Flanke. Im Experiment fehlt dieser Effekt: Die Kurven scheinen durch Verschiebung entlang der Anstiegsflanke auseinander hervorzugehen, die Peakfläche rechts vom Maximum ist über einen bedeckungsunabhängigen Faktor an die linke Fläche gekoppelt, die in der 2D-Gasphase gespeicherte Menge ist also nicht konstant. Dieser Widerspruch zwischen Experiment und Simulation ist sehr wichtig. Das Modell 2 ist damit eindeutig ausgeschlossen.

Erweitert man die Randbedingungen derart, daß im thermodynamischen Sinne Gleichgewicht zwischen den Phasen herrscht, so ergibt sich das Modell 4. Bedeckungsvarierte Spektren sind in Abb.D.46 dargestellt. Die Schwierigkeit hinsichtlich der in der 2D-Gasphase adsorbierten Menge bleibt aber auch in diesem Modell bestehen. Die Dichte dieser Phase ändert sich nur wenig mit der Temperatur, wenn man von einer kritischen Temperatur oberhalb des untersuchten Bereichs ausgeht. Damit bleibt auch die in ihr gespeicherte Menge und das Integral auf der Hochtemperaturseite des Maximums ebenfalls weitgehend konstant. Die abgebildeten Spektren sind mit den Haftfaktoren  $s_1 = 1$  und  $s_2 = 0.5$  nicht repräsentativ für die Multilagen, die eher Haftfaktoren nahe 1 aufweisen,

in Übereinstimmung mit der beobachteten 0. Ordnung. Die Lage der Anstiegsflanke bei Bedeckungsvariation und die Verrundung nahe dem Maximum lassen sich auf diesem Weg dem Experiment anpassen. Die durch den  $1/(1 - \Theta)$ -Faktor im Bereich oberhalb des Koexistenzgebietes hervorgerufene verringerte Flankensteigung kann im Experiment ebenfalls nicht beobachtet werden. Auch dieses Modell kann daher zur Erklärung nicht herangezogen werden.

Als letztes steht das Nichtgleichgewichtsmodell 3 zur Diskussion. Im Bereich der Multilagen erwartet man recht hohe Beweglichkeit, sogar beim Austausch zwischen den Lagen. Modell 3 sollte also zu keiner besseren Übereinstimmung führen. Eine wesentliche Eigenschaft des Modells ist jedoch die Doppelpeakstruktur, die im Verdampfungslimit auftritt. In der Monolage lieferte sie eine Erklärung für die Peaks  $\delta$  und  $\epsilon$ . Auch auf einer getemperten Monolage sind  $\delta$  und  $\epsilon$  beobachtbar, die entsprechenden Abbildungen sind B.53 für Argon, B.78 für Krypton und für Xenon B.117 (ungetempert, sauber) bzw. B.118 (getempert, ölkontaminiert). Die beiden simulierten Maxima der Abb.D.32 und D.43 können, unter ähnlichen Zusatzannahmen wie bei der Monolage, die Diffusionspeaks  $\delta$  und  $\epsilon$  erklären. Wieder muß man durch geeignete Wahl der Gleichgewichtsdichte den Anteil in der 2D-Gasphase anpassen und bei Desorptionsbeginn von einer Ungleichverteilung der Atome auf die beiden Phasen ausgehen. Erst dadurch kommt der Bedeckungsverlauf der Simulation in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Flanke des Hauptpeaks in Abb.D.32 und D.43 driftet mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Raten, da die Länge der Randlinie, die Funktion  $f$ , auf unterschiedliche Weise von der Bedeckung abhängt.  $f(\Theta_1, \Theta_2)$  ist die entscheidende Größe für den Flankenverlauf und die Verrundung des Maximums. Die beiden diskutierten Verläufe,  $f = \Theta_1^{0.5}$  und  $f = \Theta_2^{0.1}$ , sind für das Experiment keine guten Näherungen.

Keines der Modelle beschreibt also die Desorption der 2. Lage völlig zufriedenstellend: Das Gleichgewichtsmodell 4 gibt, durch Einsetzen der Haftfaktoren von jeweils 1, den Ratenverlauf im Koexistenzgebiet zwar korrekt wieder, steht jedoch bei sinkenden Bedeckungen mit der in der 2D-Gasphase gespeicherten Menge im Widerspruch zum Experiment. Das Nichtgleichgewichtsmodell 3 beschreibt die Diffusionspeaks richtig und ist auch in der Lage, die mit sinkender Bedeckung geringere Menge in der 2D-Gasphase zu erklären, erfordert aber zur Beschreibung der nicht driftenden Anstiegsflanke komplizierte Annahmen bezüglich der Bedeckungsabhängigkeit der Verdampfungsline. Es beschreibt jedoch das Wesen des Prozesses, ein zweidimensionales Abdampfen vom Rand der kondensierten Phase, sicher richtig.

Als nächstes werden die Adsorbatlagen oberhalb der 2. Lage betrachtet:

Der Kurvenverlauf der 3. Lage ist weitgehend gleich mit dem Verlauf der 2. Lage. Das Maximum ist sehr scharf, die abfallende Flanke sehr steil und die ansteigenden Flanken fallen für alle Bedeckungen zusammen. Sie kann noch gut von der 2. Lage getrennt werden, da sich die Raten um fast den Faktor 15 unterscheiden. In der 4. Lage hingegen beträgt der Quotient der Raten nur noch etwa 2. Dadurch können bei Neon schon

keine Aussagen mehr über die relativen Lagen der Flanken gemacht werden, da die Temperaturunsicherheit zu groß ist. Aufeinanderfallende Flanken, wie sie bei den anderen Edelgasen auftreten, sind jedoch wahrscheinlich. Die abfallende Flanke der 4. Lage ist nicht mehr so steil und die Verrundung der Maxima nimmt zu. Zum einen sind diese 'Verschmierungseffekte' auf die mangelnde Auflösung der Spektren zurückzuführen. Im fraglichen Bereich liegen bei Neon noch etwa 5 Punkte, bei Xenon nur noch 2. Ursache der 'sinkenden Auflösung mit steigender Gasmasse' ist der größere Bereich, über den die Desorption bei den schwereren Gasen bei konstanter Adsorptionstemperatur aufgezeichnet wird. Zum anderen wird die Trennung der Lagen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche immer schlechter. Geht man von konstanten Temperaturdifferenzen auf der Probe aus, so wirken sie sich mit sinkender Desorptionsenergiedifferenz immer stärker aus. Das Extrem wurde für Neon bereits in Zusammenhang mit den sehr dicken Schichten der Abb.B.31 diskutiert. Zwischen der 4. und 5. Lage schließlich ist der Ratenquotient auf ca. 1.07 gesunken (bei Xenon wurde diese Dosis nicht mehr adsorbiert).

Für diese höheren Lagen gelten im Vergleich mit der Simulation die gleichen Argumente wie für die 2. Lage: Das simple Modell 1a kann mit der Ordnung 0 den Verlauf bis zur abfallenden Flanke gut erklären, das Gleichgewichtsmodell 4 beschreibt bei Haftwahrscheinlichkeit 1 den Verlauf korrekt, liefert jedoch oberhalb des Koexistenzgebietes aufgrund des  $1/(1 - \Theta)$ - Faktors einen falschen Verlauf und erklärt die Bedeckungsabhängigkeit der Menge der in der abfallenden Flanke gespeicherten Atome aus der 2D-Gasphase nicht. Das Nichtgleichgewichtsmodell 3 kann unter geeigneten Annahmen die Mengenvariation in der 2D-Gasphase beschreiben, gibt keine Erklärung für das Wachstum der Diffusionspeaks  $\varepsilon$  und  $\delta$ , und erfordert unphysikalische Annahmen bezüglich der Bedeckungsabhängigkeit der Randlinie, um die Flanken zu beschreiben.

Der sehr einfach aussehende Ratenverlauf der Multilagen kann also von keinem der Modelle zufriedenstellend erklärt werden. Die Abweichungen scheinen auf den ersten Blick gering, erweisen sich jedoch bei näherer Betrachtung als substantiell, den physikalischen Inhalt der Modelle betreffend.

## V.F.2 Parameterbestimmung mit der HRTPD-Methode

Bei der Auswertung der Anstiegsflanken der Multilagen erwartet man, aufgrund ihrer sehr weitgehenden Bedeckungsunabhängigkeit, einen glatten Verlauf von Desorptionsenergie und Vorfaktor. Oberflächlich betrachtet scheinen die Flanken der verschiedenen Lagen parallel zu sein und lediglich um einen Faktor verschoben, was äquivalent zu einer übereinstimmenden Energie und einem unterschiedlichen Vorfaktor ist.

### V.F.2.a Neon

Abb.1 und 2 zeigen die Auswertung der Neonspektren der Abb.B.2 auf der Probe C1. Auf der Abszisse ist die Startbedeckung aufgetragen. Da auch bei höheren Bedeckun-

gen die Flanken z.B. der 2. Lage gemessen werden können, sind Meßpunkte jeweils ab der entsprechenden Lage bis zur maximalen Dosis eingetragen. Die Daten der 1. Monolage als Referenz werden als Kreuze dargestellt, die der 2. Lage als Quadrate und die höheren Lagen werden als Dreiecke zusammengefaßt. Der gemittelte Literaturwert, wie er im experimentellen Teil bereits diskutiert wurde, ist gestrichelt eingetragen. Er wurde zusammen mit den Deuteriumwerten zur Eichung herangezogen.

Aufgrund der problematischen Temperaturmessung streuen die Meßwerte sehr stark. Bei der Energie hat man den Eindruck, daß in der Lage, in der Startbedeckung und ausgewertete Lage übereinstimmen, jeweils ein höherer Wert auftritt. Die Ursache ist in der dann langen Anstiegsflanke zu suchen, während in den übrigen Fällen die sich stärker auswirkenden Verrundungseffekte eine geringere Steigung vortäuschen. Der über eine Lage gemittelte Verlauf ist eingezeichnet. Betrachtet man den Preexponential, so wird deutlich, daß der dargestellte Energieverlauf vermutlich nicht realistisch ist. Der im Sinne der TST normale Preexponential  $kT/h$  beträgt bei 8 K  $\log(k_0) = 11.2$ . Der Bulk-literaturwert aus Gleichgewichtsmessungen ist 13.1. Die Monolage liegt mit  $\log(k) = 10.2$  konstant unter dem TST-Wert, wie es auch dem Bedeckungsverlauf der Monolage im Kapitel V.E als Grenzwert für Sättigungsbedeckung entspricht. Die groben Abweichungen insbesondere der 2. Lage im Preexponential lassen, aufgrund des Kompensationseffekts, äquivalente Energieverfälschungen erwarten. Betrachtet man die Ausgangsdaten, so wird die Ursache verständlich. Die Anstiegsflanke ist, vermutlich aufgrund einer falsch entzerrten Thermolementkennlinie zwischen 6.5 und 9 K, keine Gerade. Es hängt also vom Bereich ab, über den sich die Fitgerade, mit deren Hilfe die Steigung ermittelt wird, erstreckt. Bei einer noch nicht gesättigten Schicht steht ein wesentlich größerer Bereich für die Auswertung zur Verfügung, wodurch tiefere Temperaturen mit einbezogen werden, der Fehler also eher steigt.

Um die durch die nichtlineare Temperaturskala verursachten Abweichungen zu kompensieren, geht man am günstigsten von einem konstanten Preexponential aus, da man die wesentlichen Änderungen in der Desorptionsenergie erwartet. Die neue Bindungsenergie  $E_2$  ergibt sich dann gemäß folgender Formel:

$$E_2 = E_1 + kT \ln(k_2/k_1) \quad (\text{V.F.1})$$

Setzt man für  $T$  einen Mittelwert von 8 K ein, so beträgt die Korrektur 18.4 K pro Dekade des Vorfaktors. In Abb.3 ist die Bindungsenergie für einen festen Preexponential von 11.2 dargestellt. Sie ist physikalisch plausibler und mit den, aufgrund der Temperaturmeßprobleme ungenauen, Daten in Einklang. Für die mittlere Desorptionsenergie der Lagen ergeben sich bei verschiedenen Preexponentials folgende Werte: Die Unterschreitung des Literaturwerts von 250 K aus Dampfdruckmessungen um 16 % ist auf die Eichung zurückzuführen. Sie erfolgte auf diese Weise, um die Meßwerte von Deuterium und Neon gleichzeitig zu berücksichtigen. Setzt man statt des Vorfaktors von 11.2 aus der TST den Literaturwert von 13.1 ein, so ergibt sich für die 5. Lage, deren

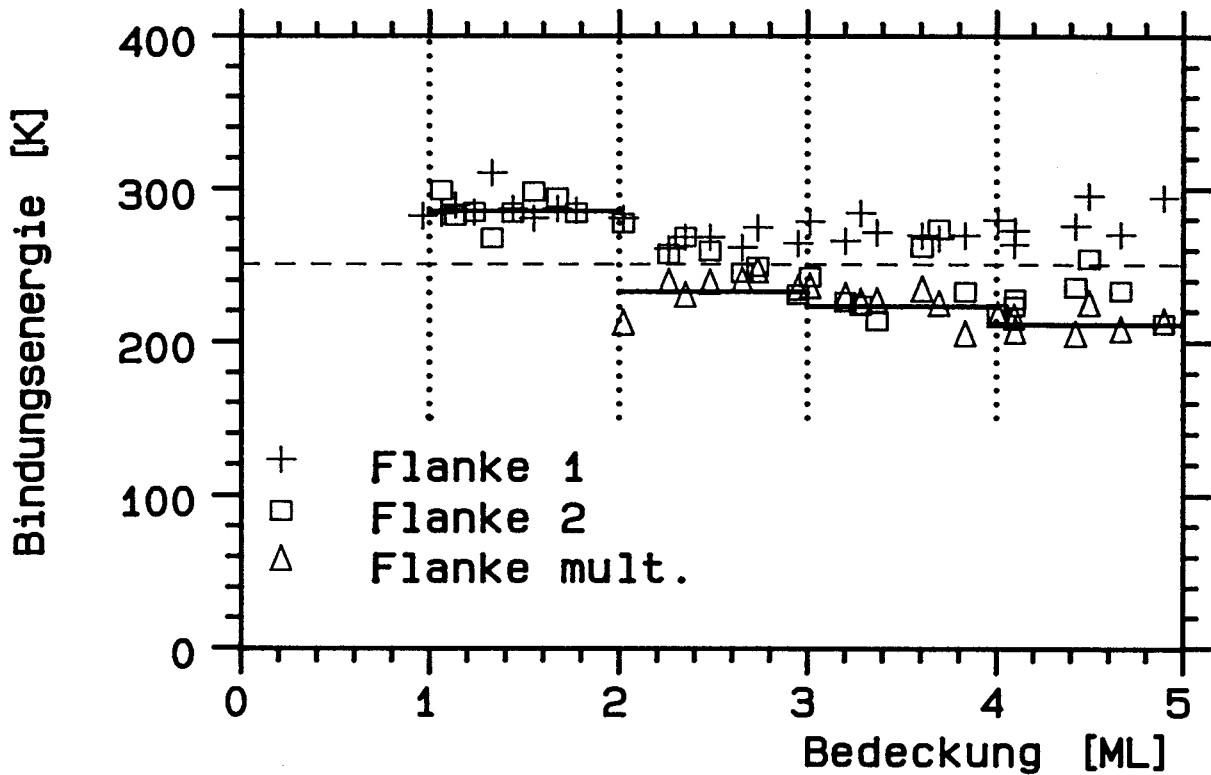


Abbildung V.F.1: Nach der HRTPD-Methode bestimmte Bindungsenergie der Neon-Multilagen für die Spektren der Abb. V.B.2 (Probe C1). Es ist auch jeweils die Bindungsenergie der vollen 1. und 2. Lage vermessen.

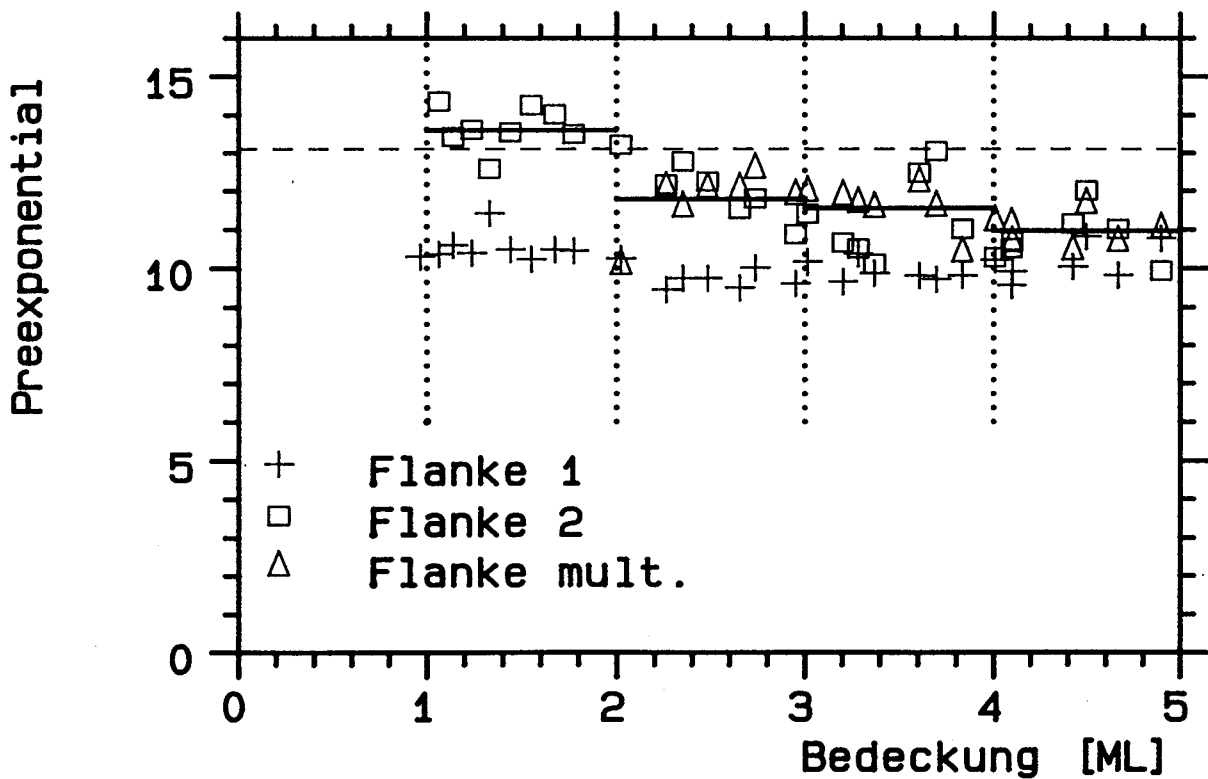


Abbildung V.F.2: Vorfaktor der Neon-Multilagen nach der HRTPD-Methode für die Spektren der Abb. V.B.2, aufgetragen gegen die Startbedeckung. Auch die Werte der vollen 1. und 2. Lage sind eingezeichnet.



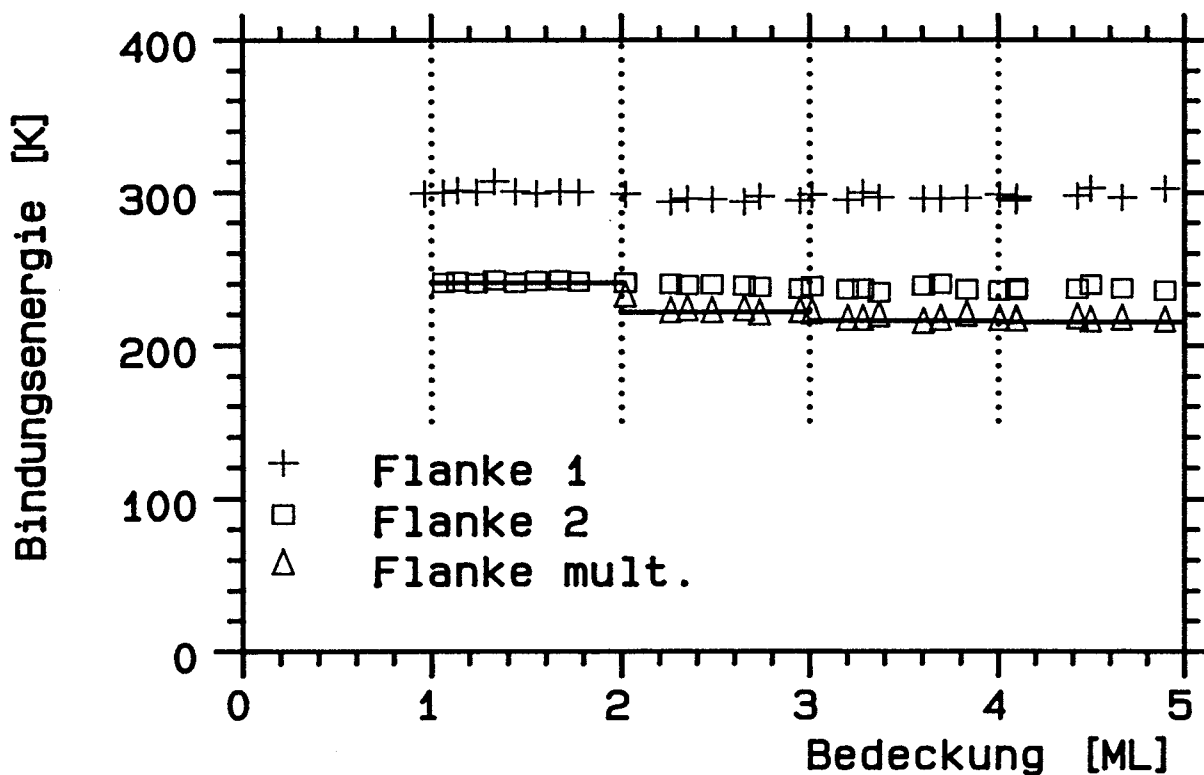


Abbildung V.F.3: Bindungsenergie von Neon-Multilagen. Die Daten wurden aus Abb. V.F.1 gewonnen unter der Annahme eines konstanten Vorfaktors von  $\log k_0 = 11.2$ .

Tabelle V.F.1: Preexponential und Energie von Neonmultilagen

1	2	3	4	5	Preexp.
[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	$\log(k)$
299.6	240.9	221.8	216.3	215.3	11.2
314.3	255.6	236.5	231.0	230.0	12.0
334.6	275.9	256.8	251.3	250.3	13.1

Binding Energy 1meV = 11,6K

Eigenschaften sicher bereits sehr nahe an den Bulkwerten liegen, der Literaturwert von 250 K. Die Eichung ist also mit der in der Literatur gemessenen Rate kompatibel. Da bei Neon die Temperaturmessung zu ungenau für eine Aufschlüsselung in Vorfaktor und Energie ist, muß ein Preexponential angenommen werden. Sinnvoll sind also Werte zwischen 11.2 und 13.1. Auf die Unsicherheit des Literaturwerts des Preexponential läßt sich aus der Streuung der Energie schließen ( $250 \pm 15$  K, Referenzen in Kapitel III.B.3). Es wird  $\log(k) = 13.1 \pm 1$  abgeschätzt. Aus der Systematik der anderen Edelgase, für die der Preexponential gemessen werden kann (vgl. Tab. 19 in Kapitel V.I), erscheint  $\log(k) = 12.0$  sinnvoll.

Die Auswertung der Daten der Abb.B.10, einer ungetemperten Neonschicht auf der Probe A, ist in Abb.4 und 5 dargestellt. Die Flanken sind erheblich schlechter für eine

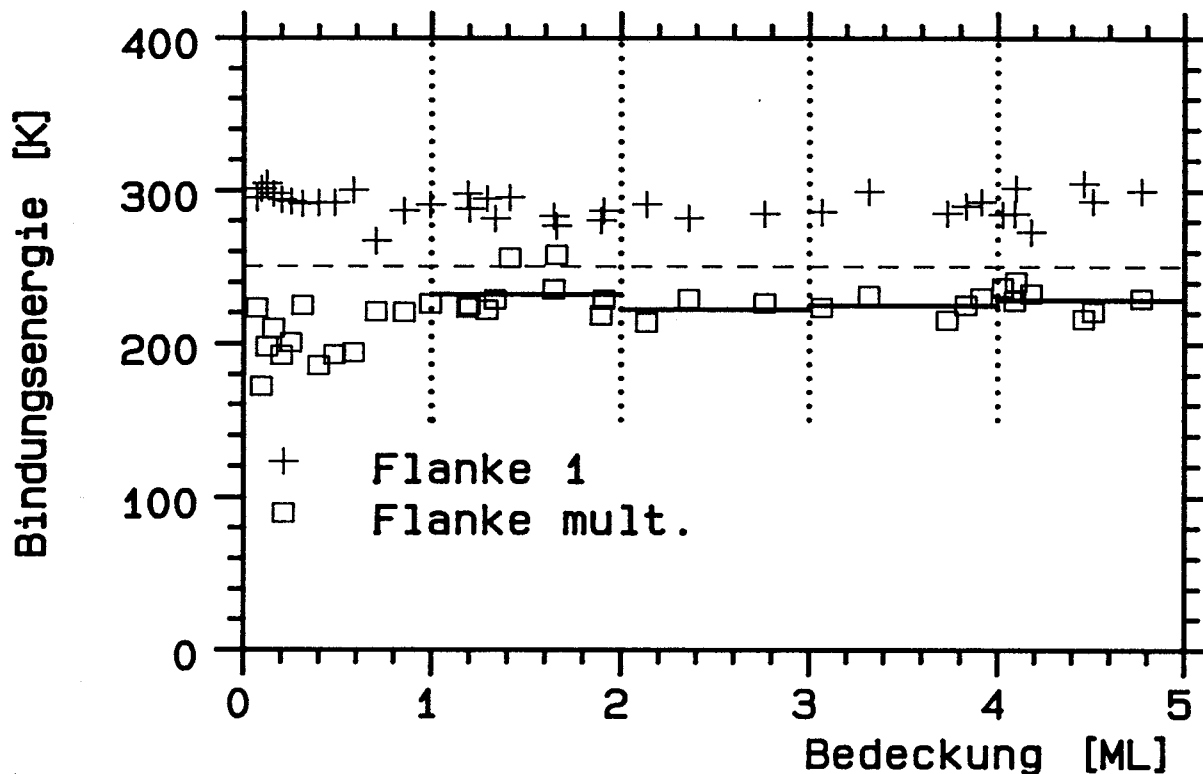


Abbildung V.F.4: Aus den Anstiegsflanken bestimmte Bindungsenergie der Neon-Multilagen für die Spektren der Abb. V.B.10 (Probe A), gegen die Startbedeckung. Auch die Bindungsenergie der vollen 1. Lage ist mit eingezeichnet.

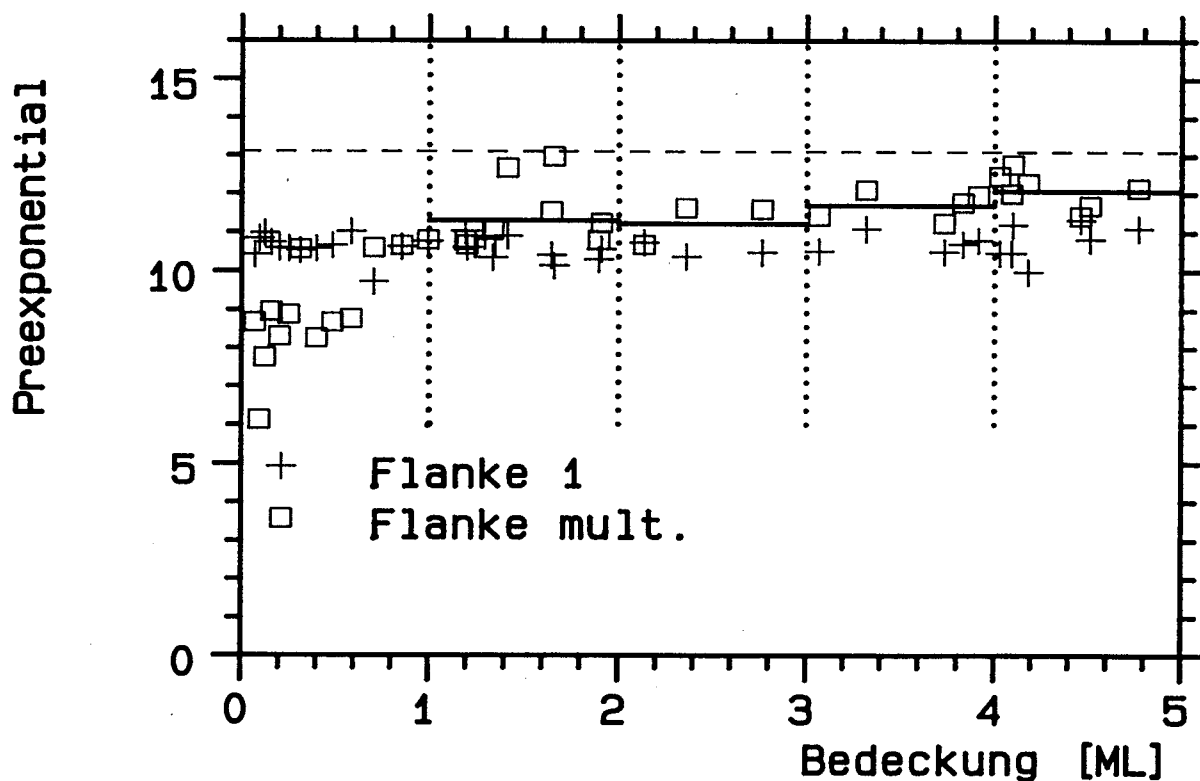


Abbildung V.F.5: Vorfaktor der Neon-Multilagen nach der HRTPD-Methode für die Spektren der Abb. V.B.10, aufgetragen gegen die Startbedeckung. Auch die Werte der vollen 1. Lage sind eingezeichnet.

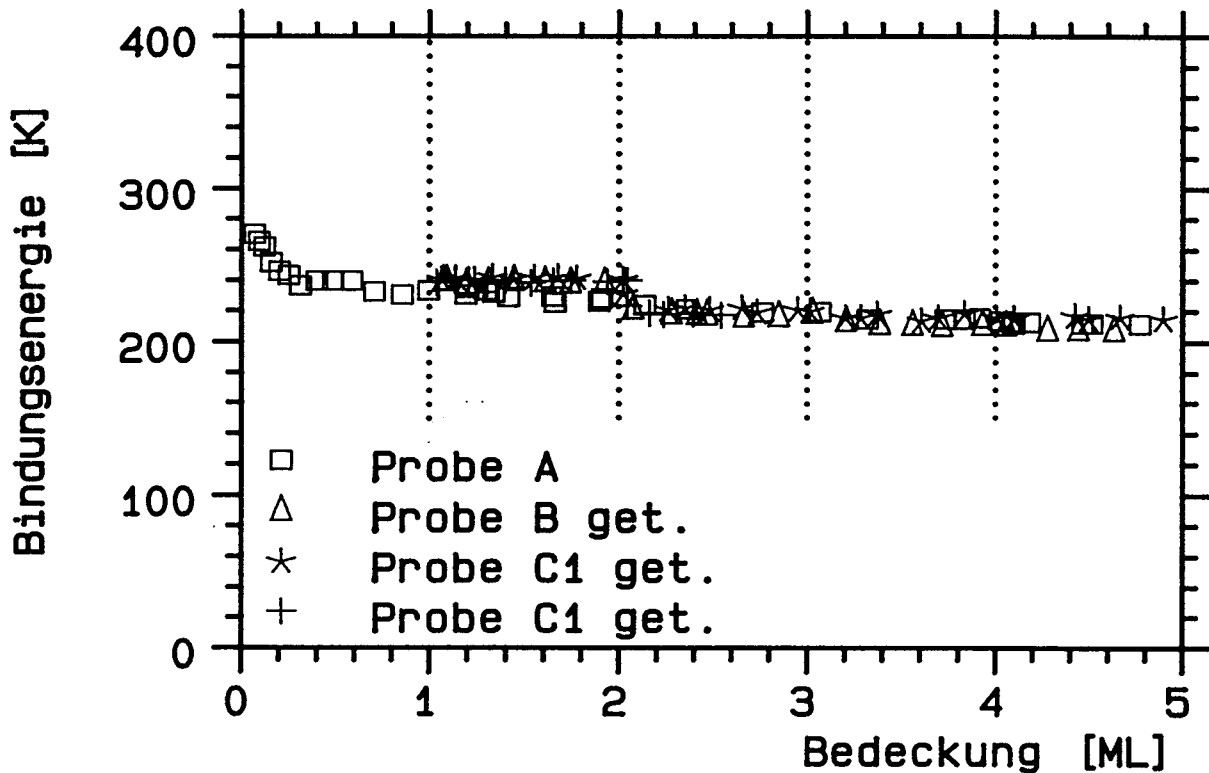


Abbildung V.F.6: Bindungsenergie der jeweils obersten Neon-Lage als Funktion von  $\Theta_S$  unter der Annahme eines konstanten Vorfaktors von  $\log k_0 = 11.2$ . Es sind Daten für mehrere Spektrensätze gezeigt.

Auswertung geeignet als die der Abb.B.2. Trotzdem ergibt sich ein 'besseres' Ergebnis, weil die Fitgerade durch die intuitiv 'richtigen' Teile der Flanke gelegt wurde, während in Abb.1 und 2 der gesamte zur Verfügung stehende Bereich benutzt wurde. Intuition ist hier, wie meist, mit dem Abzielen auf das gewünschte Ergebnis gleichzusetzen. Die Quadrate geben die Flanke mit der jeweils niedrigsten Temperatur wieder, also die Parameter der höchsten Lage.

Die Werte der Monolage sind sinnvoll und bleiben auch bei höheren Startbedeckungen konstant, da ab 1 ML immer der gleiche Teil der Flanke ausgewertet wird. In Abb.E.19 und E.20 ist der Bereich bis zur 1. Lage bereits dargestellt. Die Desorptionsenergie der Multilagen scheint bedeckungsunabhängig zu sein, was jedoch vom Bindungsmechanismus her betrachtet kaum möglich erscheint. Offensichtlich ist durch die Wahl der ausgewerteten Flankenstücke die Information in den Preexponential verschoben worden. Dies ist in Abb.5 auch recht gut sichtbar.

Mit einem fixen Preexponential von  $\log(k) = 11.2$  (TST) sind in Abb.6 noch einmal alle verfügbaren Neonenergien zusammengefasst. Es sind jeweils die Energien der obersten Lagen dargestellt. In der folgenden Tabelle 2 sind die über eine Lage gemittelten Desorptionsenergien der verschiedenen Spektren bei dem 'wahrscheinlichsten' Preexponential  $\log(k) = 12.0$  aufgelistet.

Der Mittelwert aus den ersten 3 Spalten ist in Tab.19 (Kapitel V.I) zusammen mit den Energien der anderen Edelgase aufgelistet.

**Tabelle V.F.2:** Desorptionsenergien von unterschiedlichen Neonschichten

Lage	ungetempert A Abb.B.10	getempert B	getempert C1 Abb.B.2	getempert C1
2	244.7	253.2	255.6	236.2
3	236.5	234.8	236.5	233.9
4	230.4	226.7	231.0	
5	227.3	222.6	230.0	

Binding Energy 1meV = 11,6K

**V.F.2.b Argon**

Bei Argon sollten die Temperaturprobleme, die bei Neon eine präzise Auswertung verhinderten, keine Rolle mehr spielen. In Abb.B.44 werden Argonmultilagen von einer getemperten Monolage auf der Probe C1 desorbiert. Die Auswertung der Flanke dieser Spektren ist in Abb.7 und 8 zu sehen. Aus der TST ergibt sich bei 30 K für den Preexponential  $\log(k) = 11.8$ , aus den Gleichgewichtsmessungen der Literatur kann man 13.5 errechnen. Die Meßwerte werden von beiden Werten eingeschlossen, ihr Mittelwert liegt bei ca.  $\log(k) = 12.6$  und sie sind erheblich geringeren Schwankungen unterworfen als die Neonwerte. Eine Umrechnung auf einen festen Preexponential ist daher unnötig und würde Information verwerfen. Die Energien liegen erneut unterhalb des Literaturwertes von 943 K für die Multilagen. Berücksichtigt man jedoch den abweichenden Preexponential, so werden aus den 890 K in der 5. Lage 950 K, die in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur sind. Erneut ist also die Rate kompatibel. Für die Mittelwerte der Desorptionsenergien der einzelnen Lagen ergibt sich im übrigen, wie zu erwarten, ein kontinuierlicher Abfall auf den Multilagengrenzwert.

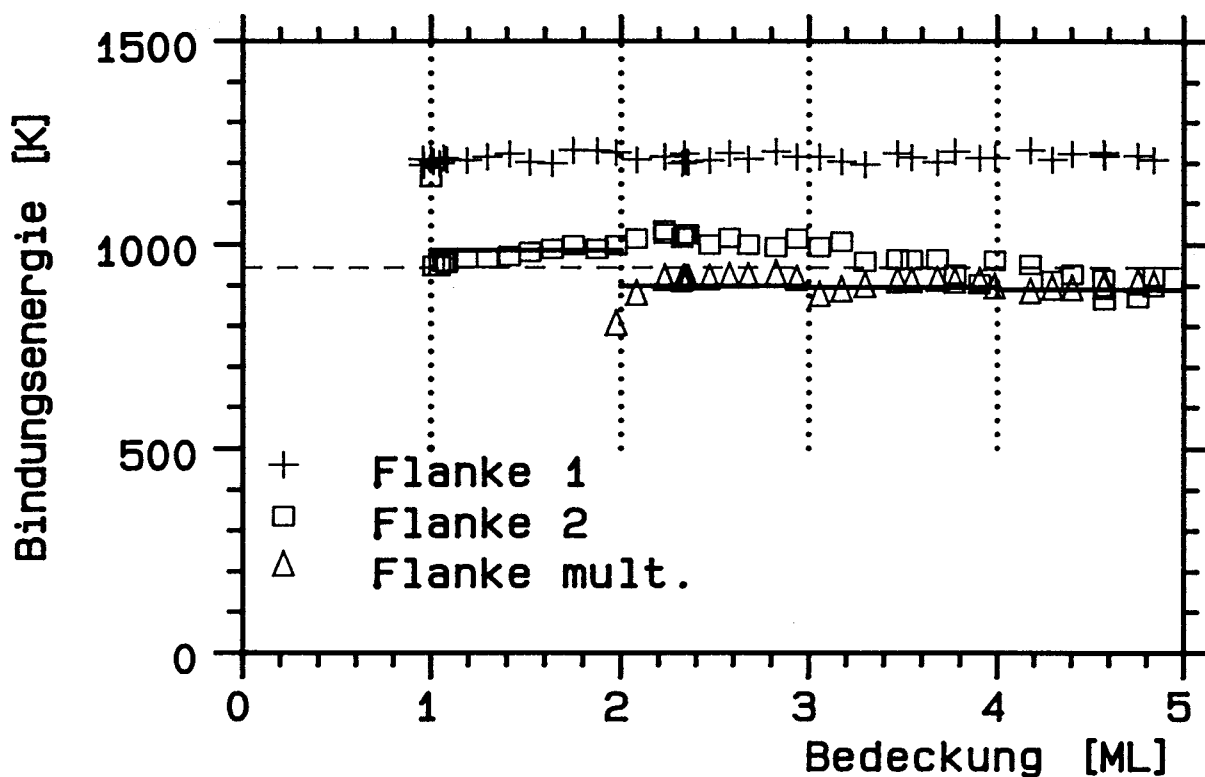


Abbildung V.F.7: Aus HRTPD bestimmte Bindungsenergie der Argon-Multilagen für die Spektren der Abb. V.B.44 (Probe C1), gegen die Startbedeckung. Auch die Bindungsenergien der vollen 1. und 2. Lage sind mit eingezeichnet.

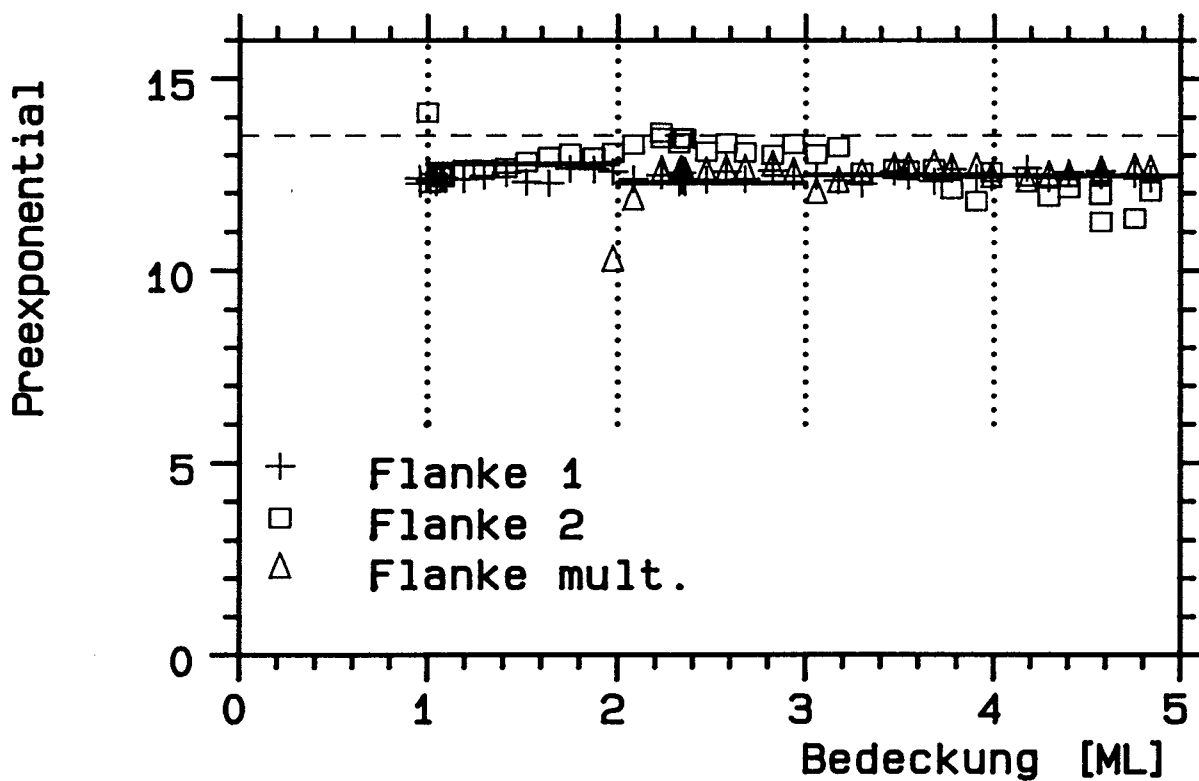


Abbildung V.F.8: Vorfaktor der Argon-Multilagen-Desorption nach der HRTPD-Methode für die Spektren der Abb. V.B.44, aufgetragen gegen die Startbedeckung. Auch die Werte der vollen 1. und 2. Lage sind eingezeichnet.

### V.F.2.c Krypton

Bei Krypton ist die Genauigkeit der Temperaturmessung weiter gestiegen, die Auswertung der Flanken aus Abb.B.67, B70 und B.71 liefert daher noch bessere Ergebnisse (Abb.9 und 10). Die Desorptionsenergie der 2. Lage unterscheidet sich im Bereich kleiner Bedeckungen geringfügig, je nach Präparation der Unterlage. Im getemperten Fall ist der Verlauf glatt und geht in den Anstieg des Zwischenzustandes über. Im ungetemperten Fall ist ein leichter Abfall zu beobachten, der jedoch auch im Preexponential auftritt. Vermutlich handelt es sich also um eine nichthomogene Schichtdicke, die eine Peakverbreiterung und damit flachere Flanke verursacht, wodurch Bindungsenergie und Vorfaktor gemeinsam sinken.

Die weiteren Lagen sind von der Energie her deutlich von der zweiten abgesetzt, sie nähern sich schrittweise der Bulkenergie. Die Energie der 5. Lage stimmt bei gemessenen 1300 K sehr gut mit dem Literaturwert von 1335 K überein. Der Preexponential zeigt einen sehr glatten Verlauf. Der Absolutwert paßt allerdings nicht so gut, die gemessenen 13.1 für  $\log(k)$  liegen zwischen dem Wert der TST von 11.9 und dem Literaturwert von 13.5. Rechnet man die Energie, wie bei den leichteren Edelgasen, auf den Prexponential aus der Literatur um, vergleicht also die Raten, so ergibt sich als Desorptionsenergie 1337 K, also perfekte Übereinstimmung.

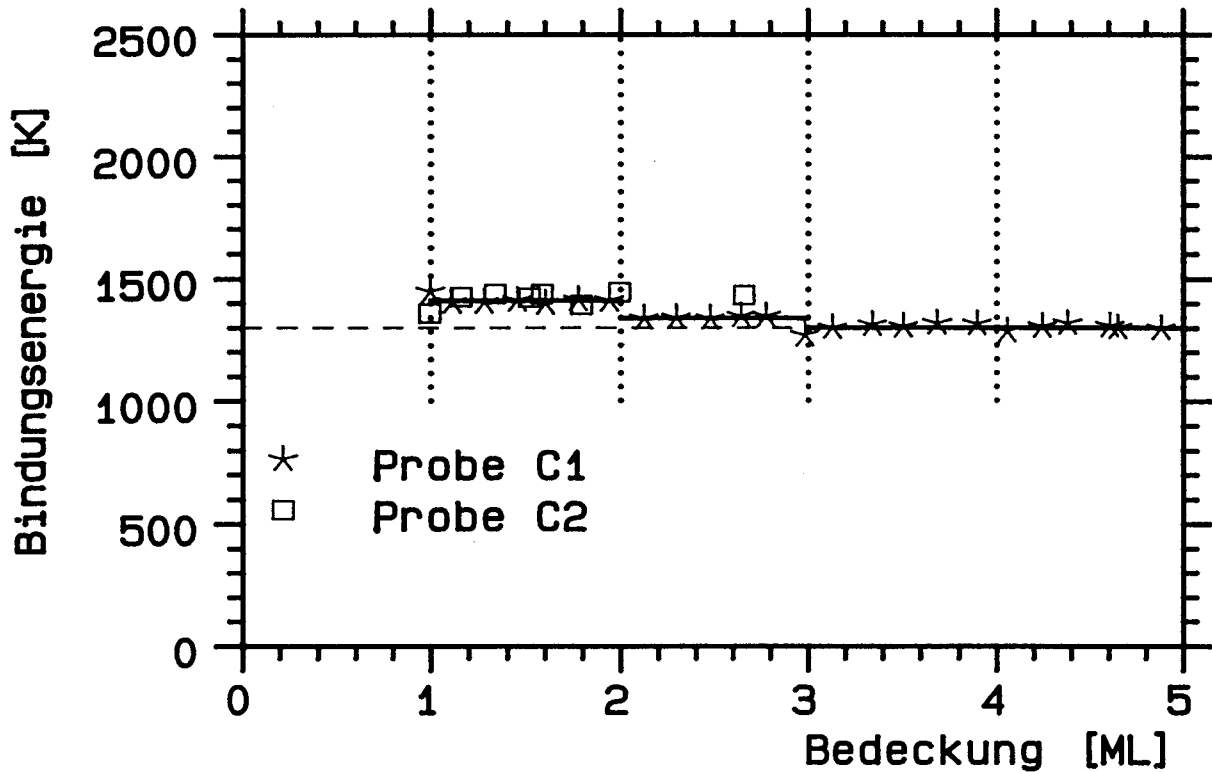


Abbildung V.F.9: Bindungsenergie der Krypton-Multilagen für die Spektren der Abb. V.B.67, 70 und 71 (Proben C1 und C2), bestimmt mit HRTPD.

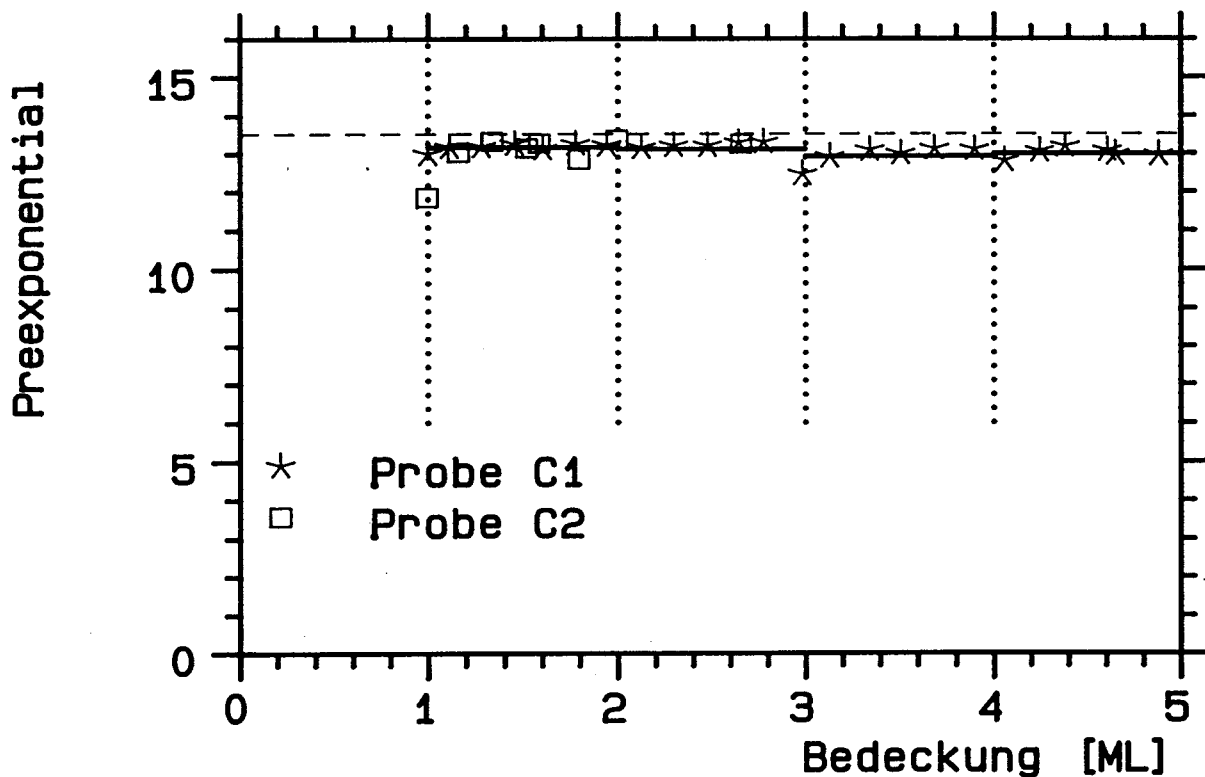


Abbildung V.F.10: Vorfaktor der Krypton-Multilagen nach der HRTPD-Methode für die in Abb. V.F.9 ausgewerteten Spektren, aufgetragen gegen die Startbedeckung.

**V.F.2.d Xenon**

Bei Xenon wurden die Serien der Abb.B.98 (ungetempert, Probe C2) und B.116 (getempert, ölkontaminiert, Probe C1) ausgewertet (Abb.11 und 12).

Auf der sauberen Probe C2 stimmt die Energie der 5. Lage  $E = 1880$  K sehr gut mit dem Literaturwert 1895 K überein. Auch der Preexponential weicht mit  $\log(k) = 13.3$  nur unwesentlich vom erwarteten Wert 13.5 ab. Aus der TST ergibt sich 12.1. In den unteren Lagen steigt schrittweise, mit wachsendem Einfluß des Substrats, die Bindungsenergie. Der Preexponential bleibt dabei unverändert. Innerhalb der 2. Lage ist ein leichter Abfall mit steigender Bedeckung zu erkennen, der auch im Preexponential auftritt. Er wird daher wieder als Kompensationseffekt, hervorgerufen durch inhomogene Adsorbatverteilung, interpretiert.

Auf der ölkontaminierten Probe C1 liegt der Preexponential mit  $\log(k) = 12.9$  etwas tiefer als auf der sauberen Probe. Er weist eine leicht steigende Tendenz mit wachsender Schichtdicke auf. Durch diese Zunahme wird die erwartete lagenweise Abnahme der Energie kompensiert. Die Ursache dieser Kompensation ist unklar.

Der Vergleich der Multilagenparameter aller untersuchter Edelgase mit den Literaturwerten ergibt folgendes Bild:

Man kann perfekte Übereinstimmung zwischen Experiment und Literatur erzielen, wenn man die gemessenen Daten auf die Literatur-Preexponential umrechnet. Dies ist äquivalent zu einem Vergleich der Raten. Die direkt ermittelten Energien hingegen weichen systematisch ab, mit sinkender Gasmasse liegen sie immer weiter unter dem Literaturwert (0.8 %, 2.5 %, 5.5 %, 9.4 %). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Literaturwerte 'Mittelwerte' aus verschiedenen Referenzen sind (vgl. Kapitel III.B.3). Auf den ersten Blick scheint es, daß sich der Widerspruch leicht lösen ließe, indem man die Temperatureichung den Literatur-Steigungen anpaßt. Dies ist jedoch nicht möglich, da die notwendige Temperaturkorrektur einen Verlauf haben müßte, der nicht zu rechtfertigen ist: Die übereinstimmenden Raten erfordern bei allen 4 Gasen, daß die Absoluttemperatur durch die Korrektur nicht wesentlich verändert wird, gleichzeitig soll die Steigung um 1 bis 9 % verändert werden. Die Korrekturfunktion müßte also im Desorptionsbereich der Gase kontinuierlich mit steigender Temperatur sinken und dazwischen, um im nächsten Meßbereich keine zu starke Verschiebung zu verursachen, schnell fallen. Der resultierende 4-fache Sägezahnverlauf kann meßtechnisch nicht begründet werden. Auch die sehr gute Übereinstimmung des Preexponentials der Monolage aller Gase mit dem Erwartungswert  $kT/h$  für ein mobiles Adsorbat würde dadurch aufgehoben. Es gibt daher keine Veranlassung eine andere Eichung einzuführen. Die beobachtete Systematik scheint einen physikalischen Grund zu haben, der im Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden konnte.



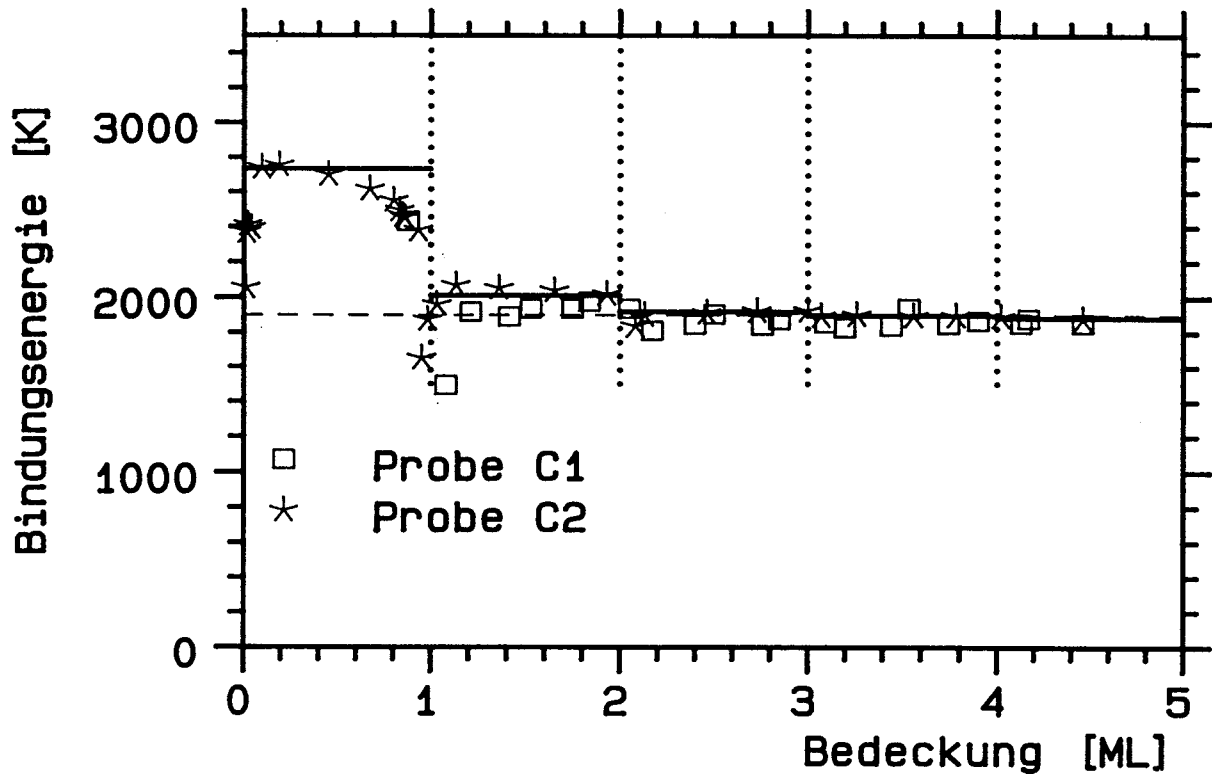


Abbildung V.F.11: Mit der HRTPD-Methode bestimmte Bindungsenergie der Xenon-Multilagen für die Spektren der Abb. V.B.98 (Probe C2) und 116 (C1), als Funktion von  $\Theta_s$ .

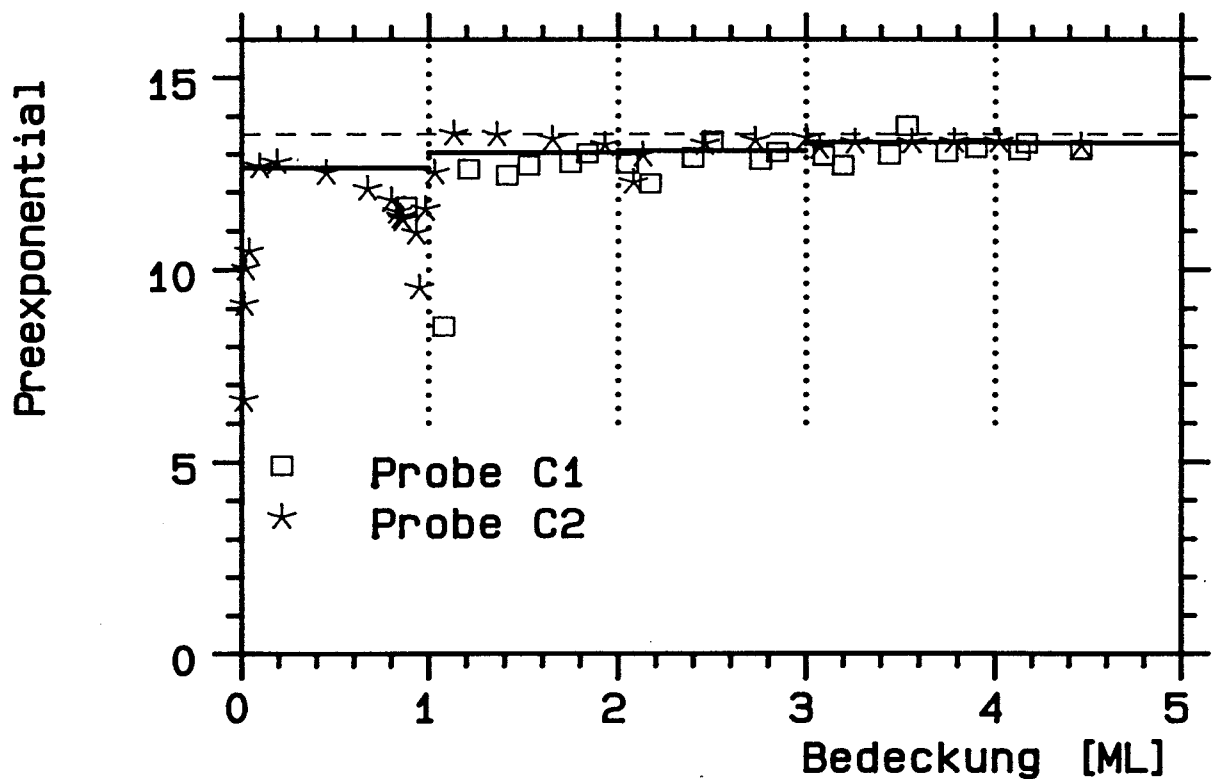


Abbildung V.F.12: Vorfaktor der Xenon-Multilagen nach der HRTPD-Methode für die in Abb. V.F.11 ausgewerteten Spektren, aufgetragen gegen die Startbedeckung.

### V.F.3 Isostere Auswertung der TPD-Messungen

Wie auch bei der Monolage soll der Versuch unternommen werden, mit dem konventionellen isosteren Verfahren Informationen aus den Spektren zu ziehen. Da in den Multilagen Nichtgleichgewichtseffekte unwahrscheinlicher sind als in der Monolage, ist das Verfahren erfolgversprechend.

In Abb.13 und 14 ist die Auswertung der Neonspektren der Abb.B.2 dargestellt. Ein Vergleich mit Abb.1 und 2 zeigt deutlich die Überlegenheit der HRTPD-Methode. Als Ursache der starken Schwankungen kann bei Neon die ungenaue Temperaturachse vermutet werden. In dem Bedeckungsbereich, in dem eine neue Flanke beginnt, sind die Abweichungen besonders hoch. Die anderen Serien zeigen einen ähnlich unverwertbaren Verlauf. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Streuung der Punkte nicht völlig willkürlich ist. Es besteht immer eine Korrelation zwischen Energie und Vorfaktor über den Kompensationseffekt, da sich die Rate nur wenig ändert, die Steigung jedoch stark. An der Grenze zwischen 2. und 3. Monolage ist das gut zu beobachten.

Wenn bei Neon die wesentliche Ursache der Streuung in der Temperaturungenauigkeit zu suchen ist, kann man für Argon sinnvolle Werte erwarten. Abb.15 und 16 zeigen die Auswertung der Spektren aus Abb.B.44. In der Tat machen die Daten einen wesentlich besseren Eindruck. Die verschiedenen Symbolserien (die Nomenklatur entspricht der aus Kapitel V.E) liegen übereinander, die Krümmung der Isosteren stellt also zumindest in diesem Bereich kein Problem dar.

In der 2. und 3. Lage ist zunächst eine Desorptionsenergie nahe 0 zu beobachten, die bis ca. 0.2 ML stark mit der Bedeckung zunimmt, um danach in der 2. Lage leicht weiterzuwachsen und in den höheren Lagen konstant zu bleiben. Der Preexponential verhält sich dazu kongruent. Wodurch werden die massiven Einbrüche zu Beginn der Lagen verursacht? Die Ursache wurde beim Vergleich mit der Simulation bereits diskutiert: Die abfallende Flanke umfaßt nicht, wie in einem Zweiphasengleichgewichtsmodell zu erwarten, konstante Mengen, gemäß der gesättigten 2D-Phase, sondern ist proportional zur Startbedeckung der Schicht. Die Isosteren mitteln daher über sehr unterschiedliche Zustände. Es handelt sich erneut um eine Art Nichtgleichgewichtseffekt, da die Rate von der Startbedeckung abhängt. Weitere Informationen kann man den Daten mit dieser Auswertemethode nicht entnehmen.

Bei Krypton tritt der gleiche Effekt auf. Die Auswertung der Spektren aus Abb.B.67 ist in Abb.17 und 18 dargestellt. Wieder ist bis ca. 0.2 ML je Lage ein sehr starkes Absinken von Energie und Vorfaktor zu beobachten. Der mit der Lagenzahl abfallende Verlauf der Energie ist kaum noch sichtbar. Bis 1 ML haben die Daten natürlich keinerlei Bedeutung, sie entstammen dem, an dieser Stelle sinnlosen, Algorithmus, der im Fall fast identischer Spektren auf die Nichtreproduzierbarkeiten reagiert.

Der Vollständigkeit halber werden auch die Xenondaten der Abb.B.98 nach diesem Verfahren ausgewertet (Abb.19 und 20). Das Ergebnis ist deutlich schlechter als für Ar-

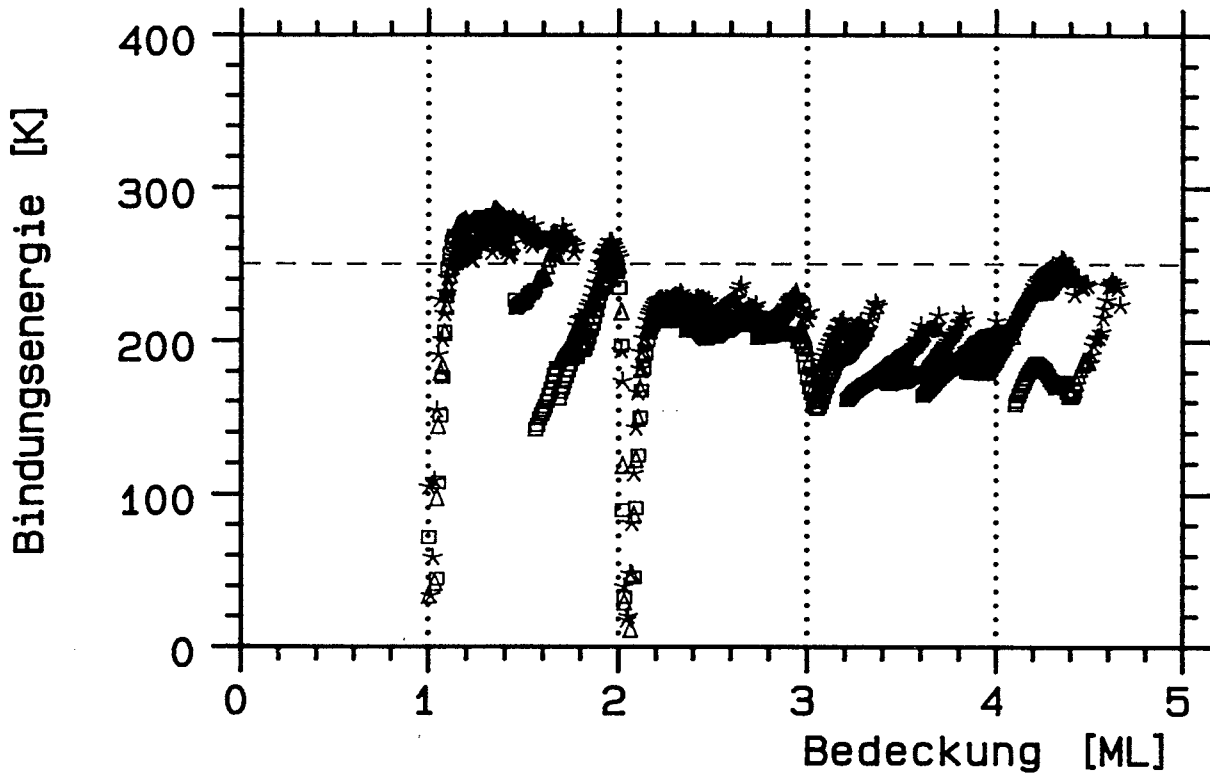


Abbildung V.F.13: Isostere Neon-Bindungsenergie, die aus den Multilagenspektren aus Abb. V.B.2 gewonnen wurde (vgl. Abb. 1,3). Wie bei der Monolage wurden auch hier verschiedene Isosteren-Punkte ausgewählt (verschiedene Symbole).

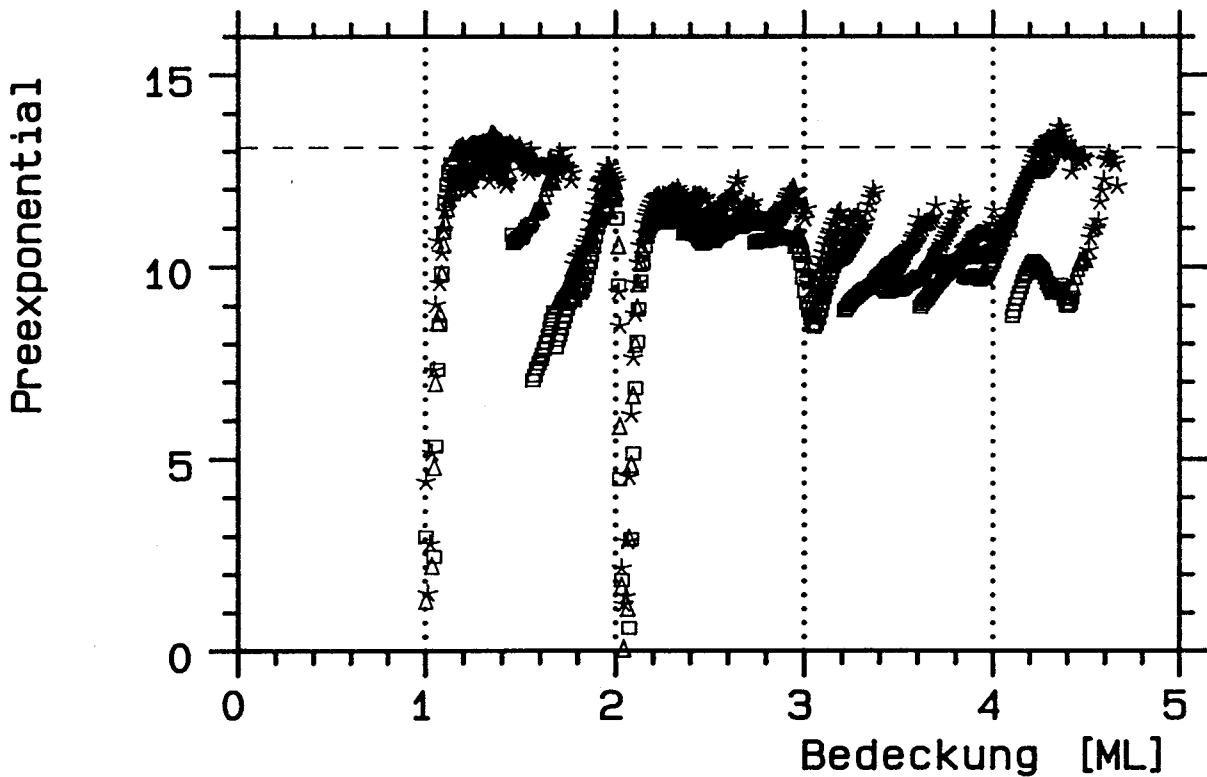


Abbildung V.F.14: Isosterer Vorfaktor von Neon für die Multilagenspektren auf Probe C1 (aus Abb. V.B.2). Die verschiedenen Symbole stehen wieder für verschiedene Auswahl der Isosteren-Punkte. (Vgl. Abb. 2)

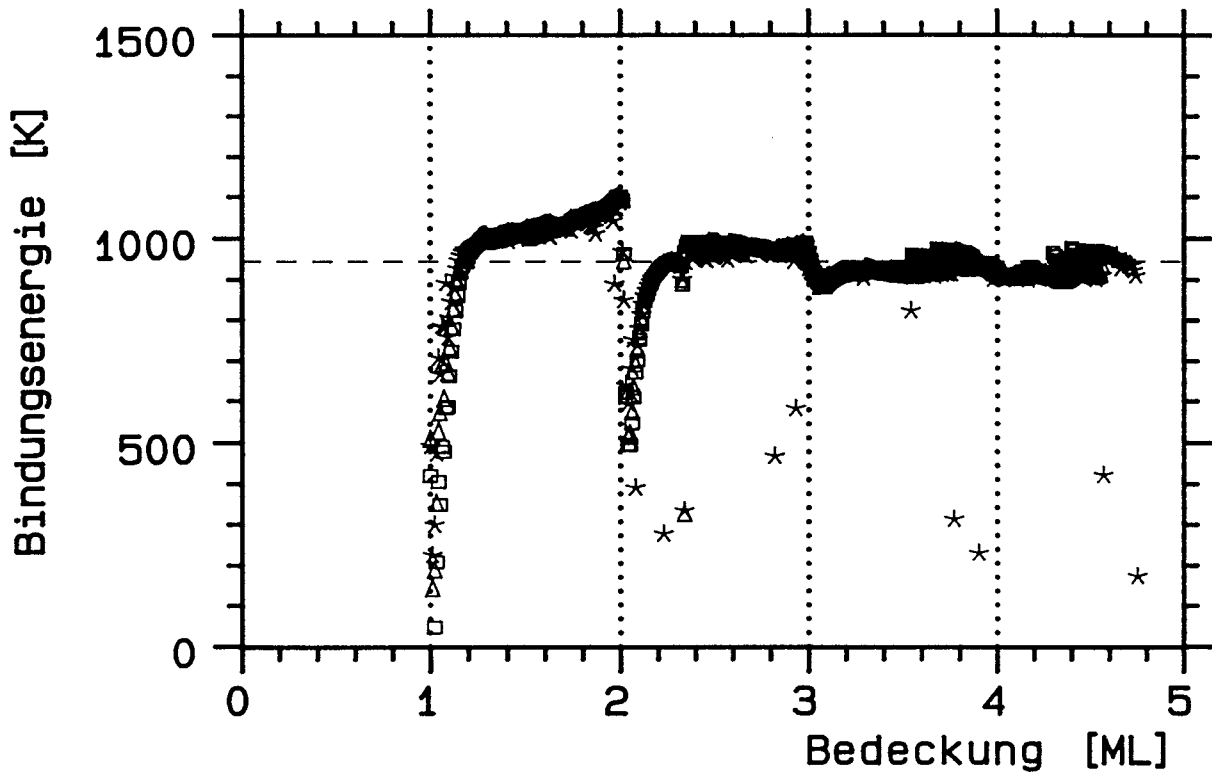


Abbildung V.F.15: Aus Argon-Isosteren gewonnene Bindungsenergie in den Multilagen. Es wurden die Spektren Abb. V.B.44 (Probe C1) ausgewertet (vgl. Abb. 7). Zur Bedeutung der Symbole siehe Besprechung der Monolagen-Isosteren.

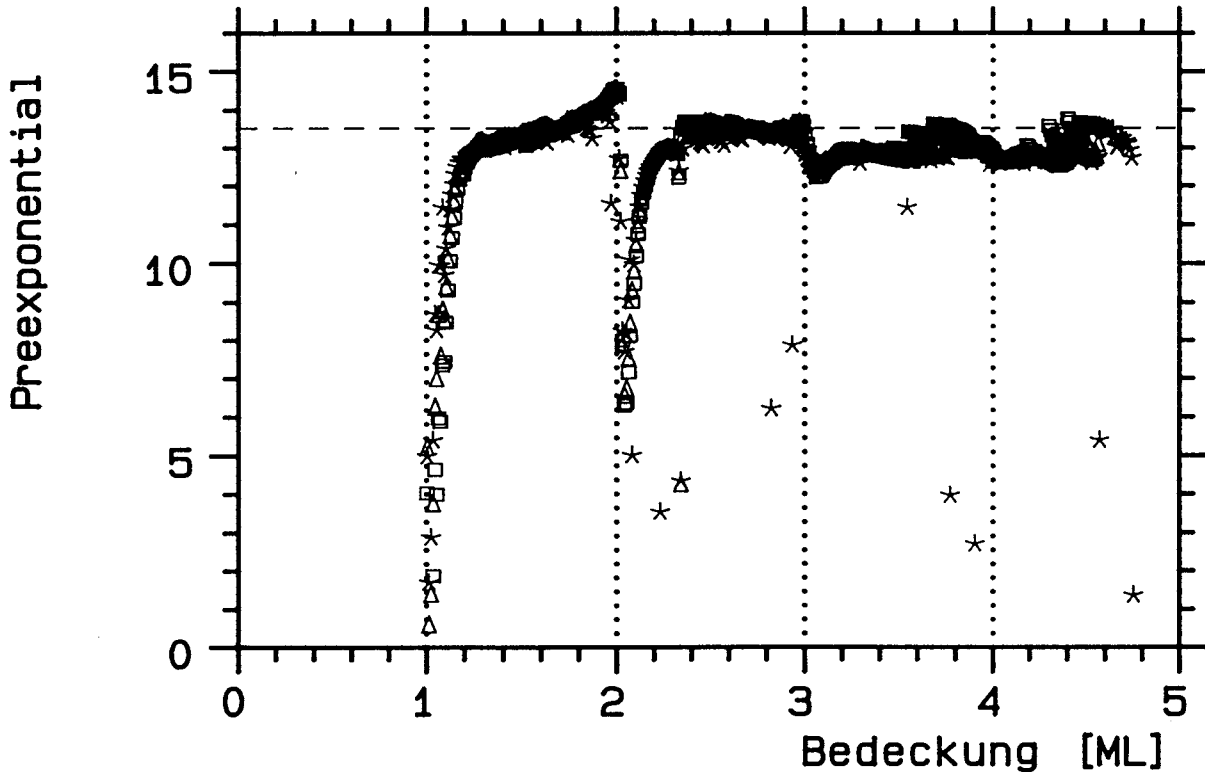


Abbildung V.F.16: Isosterer Vorfaktor von Argon für die Multilagenspektren auf Probe C1 (aus Abb. V.B.44). (Vgl. Abb. 8)

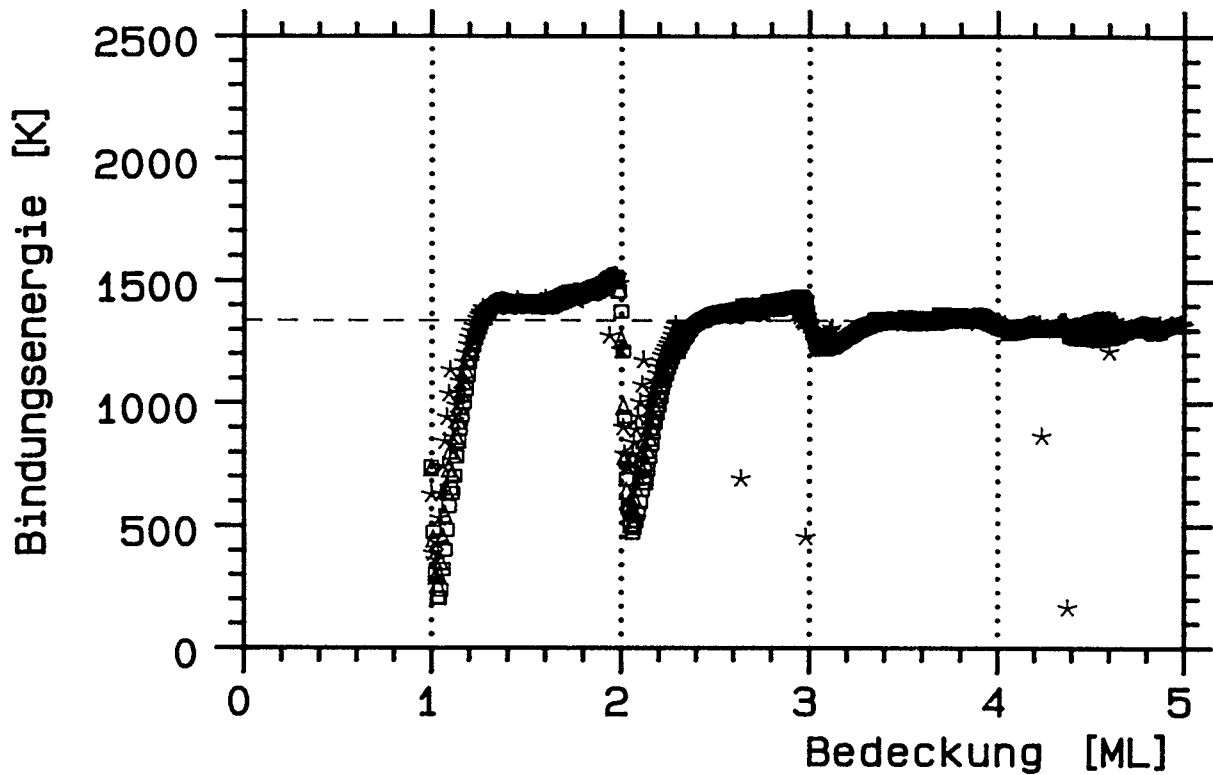


Abbildung V.F.17: Isostere Krypton-Bindungsenergie, die aus den Multilagenspektren aus Abb. V.B.67 gewonnen wurde (vgl. Abb. 9). Wie bei der Monolage wurden auch hier verschiedene Isosteren-Punkte ausgewählt.

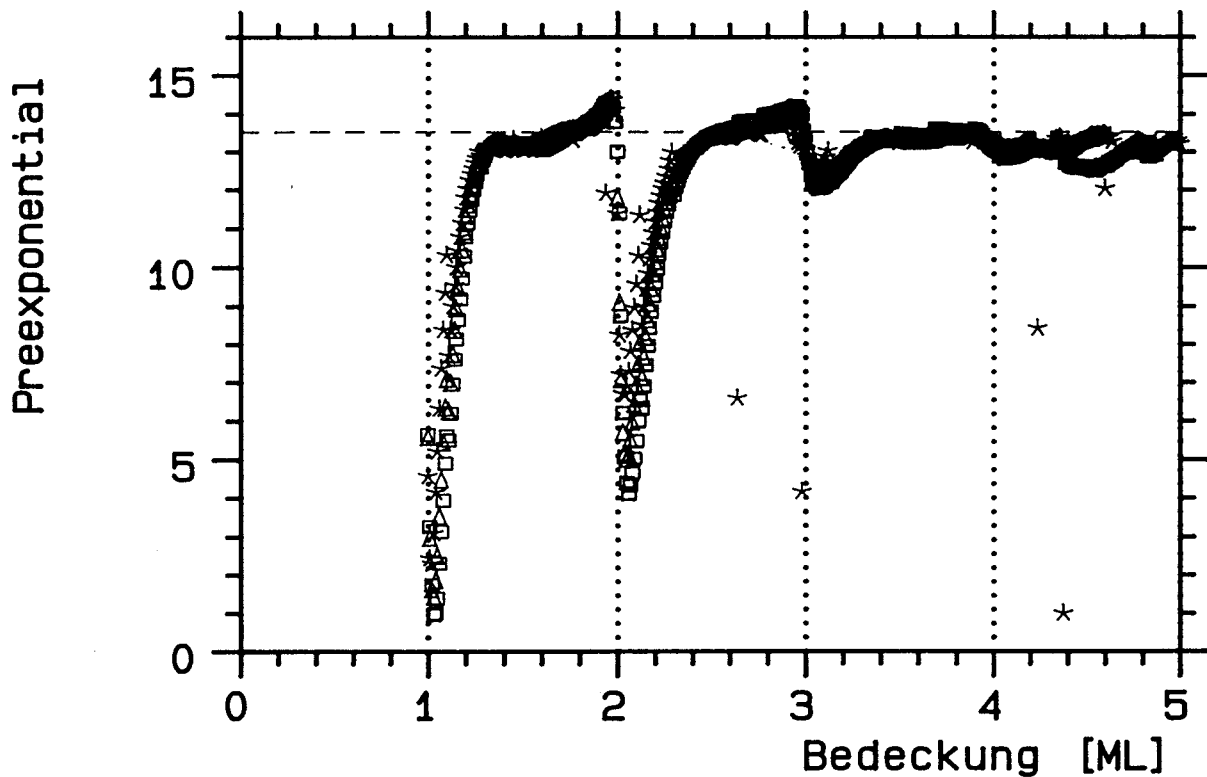


Abbildung V.F.18: Isosterer Vorfaktor von Krypton für die Multilagenspektren aus Abb. V.B.67. Die verschiedenen Symbole stehen wieder für verschiedene Auswahl der Isosteren-Punkte. (Vgl. Abb. 10)

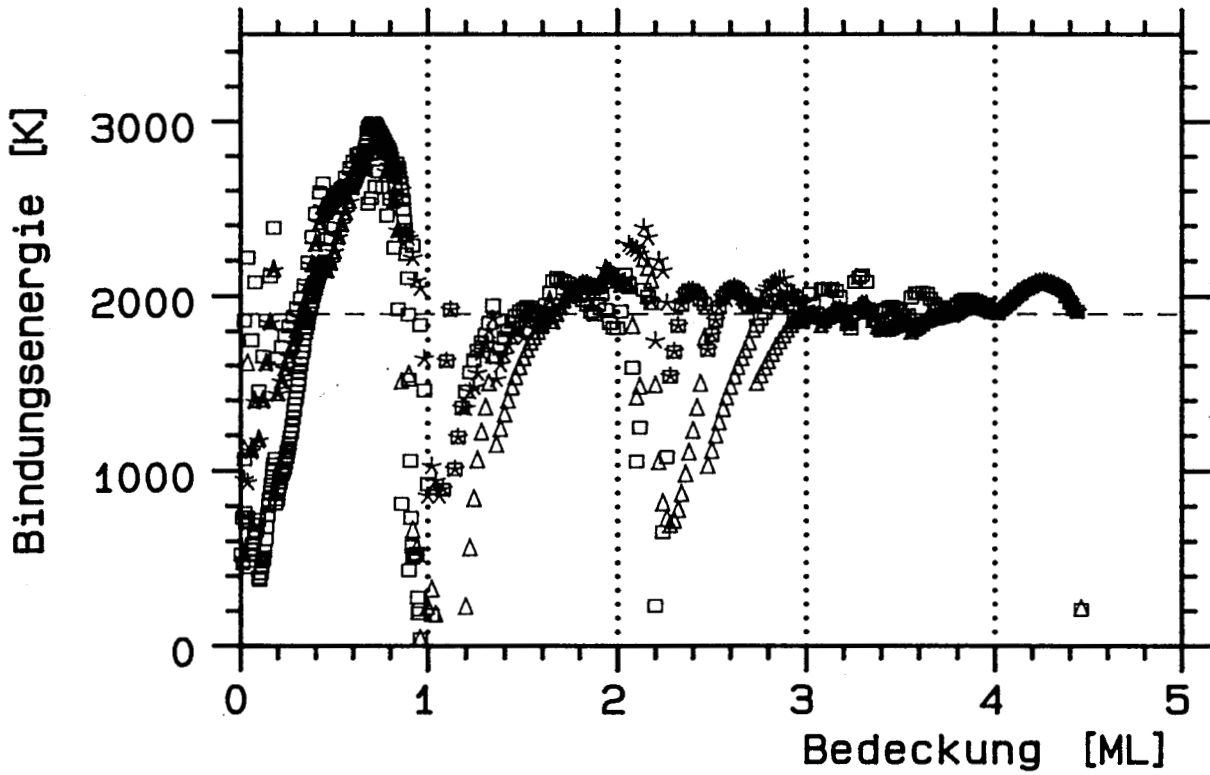


Abbildung V.F.19: Aus Xenon-Isosteren gewonnene Bindungsenergie in den Multilagen. Es wurden die Spektren Abb. V.B.98 (Probe C2) ausgewertet (vgl. Abb. 11). Zur Bedeutung der Symbole siehe Besprechung der Monolagen-Isosteren.

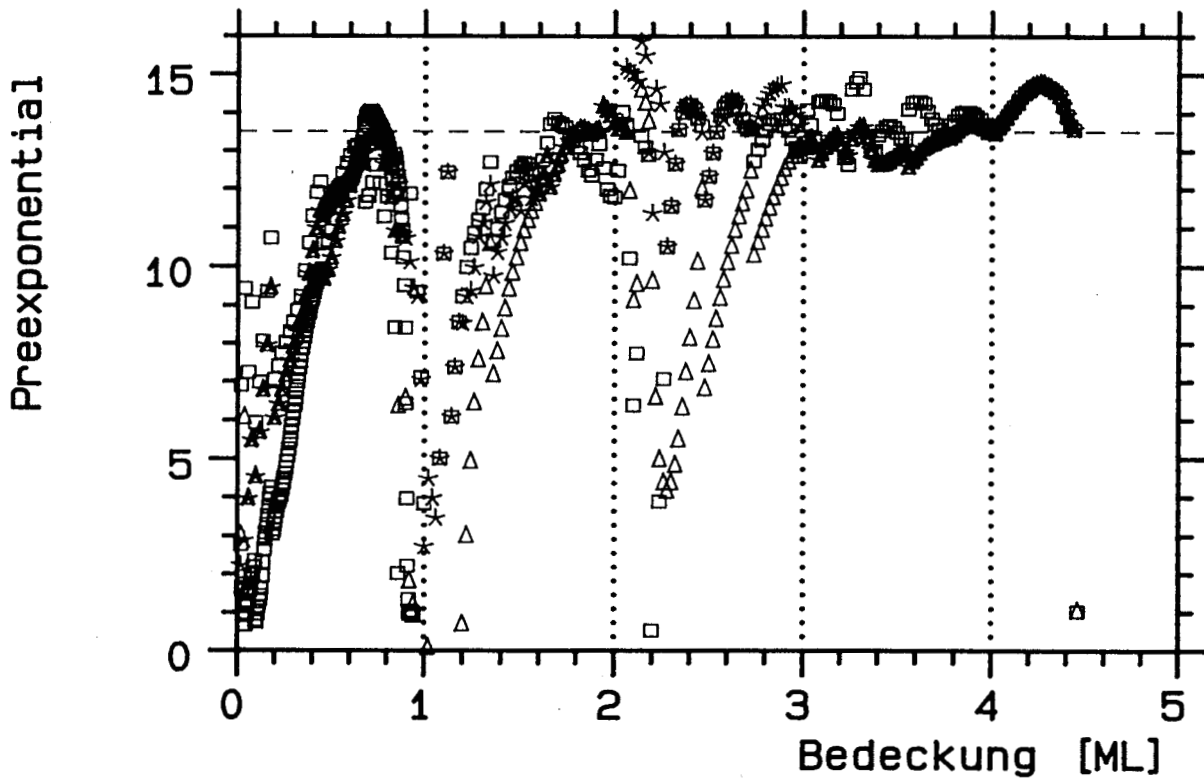


Abbildung V.F.20: Isosterer Vorfaktor von Xenon für die Multilagenspektren auf Probe C2 (aus Abb. V.B.98). (Vgl. Abb. 12)

gon und Krypton. Wieder sind besonders die geringen Bedeckungen in jeder Lage mit großen Fehlern behaftet. Die Ursache ist zum einen Teil in dem oben diskutierten Nichtgleichgewicht zu suchen, zum anderen Teil in der eingangs von Kapitel V.F besprochenen Verrundung der Spektren durch Temperaturgradienten auf der Probe.

Die isostere Auswertung ist also bei keinem der Gase in der Lage, einen sinnvollen Beitrag zur Ermittlung der Desorptionsparameter in den höheren Lagen zu leisten. Bei Neon verhindern in erster Linie die Temperaturfehler sinnvolle Schnitte durch die Spektrenschar, bei Argon und Krypton stehen Nichtgleichgewichtseffekte im Bereich kleiner Bedeckungen im Vordergrund und bei Xenon spielt eine Kombination aus Nichtgleichgewicht und Temperaturgradienten die wesentliche Rolle.

#### V.F.4 ITPD-Spektren und Simulation

In der bisherigen Diskussion wurde für die Multilagen der Edelgase von der Ordnung 0 ausgegangen, da alle Anzeichen aus den TPD-Spektren darauf deuten und auch der ab der 2. Monolage weitgehend bedeckungsunabhängige Haftfaktor dies im Rahmen des Modells 4 vermuten läßt. Prüfen wir dies anhand isothermer Desorption nach.

##### V.F.4.a Neon

Abb.21 zeigt Desorption von Neon aus der 2. Lage auf der Probe C1 bei ca. 8.6 K. Der waagrechte Verlauf der Rate bei hohen Bedeckungen bestätigt grob die Annahme der 0. Ordnung. Bei niederen Bedeckungen ist die Ordnung zunächst etwa 3, um sich erst bei noch kleineren Bedeckungen 1 zu nähern. Es zeigen sich aber auch Nichtgleichgewichtseffekte; sie sind sogar stärker als in der Monolage, die Tendenz ist jedoch ähnlich: mit sinkender Startbedeckung verschiebt sich der Punkt des Regimewechsels zu niedrigeren Bedeckungen.

Der Bereich der Ordnung 3, der erst bei Restbedeckungen unter 0.02 ML in 1. Ordnung übergeht, wirft eine interessante Fragestellung auf:

Muß, ausgehend von unterschiedlichen Ausgangskonfigurationen, die Rate bei hinreichend kleinen Restbedeckungen in die gleiche Kurve im Ordnungsplot münden, also die gleiche Konfiguration der restlichen Atome auf dem Substrat hervorrufen?

Zunächst scheint es evident, daß bei hinreichend kleinen Bedeckungen immer die Ordnung 1 zu beobachten sein muß. Unabhängig von der Zahl der Atome, die dann zu einem Desorptions-Cluster gehören, sinkt die Rate proportional zur Zahl der Cluster. Bei Clustern aus 2 Atomen erwartet man z.B. korrelierte Desorption des 2. Atoms, nachdem das 1. Atom dessen Desorptionsenergie entscheidend reduziert hat. Im makroskopischen Bild entspricht dies dem 2D-Gas, eventuell mit nichtidealem Charakter. Ist dieser Zustand eindeutig, so müssen alle Kurven mit unterschiedlicher Startbedeckung eines Ordnungsplots in genau einer Kurve mit der Steigung 1 münden, parallele Kurven mit gleicher Steigung 1 können bei gleicher Temperatur nicht auftreten.

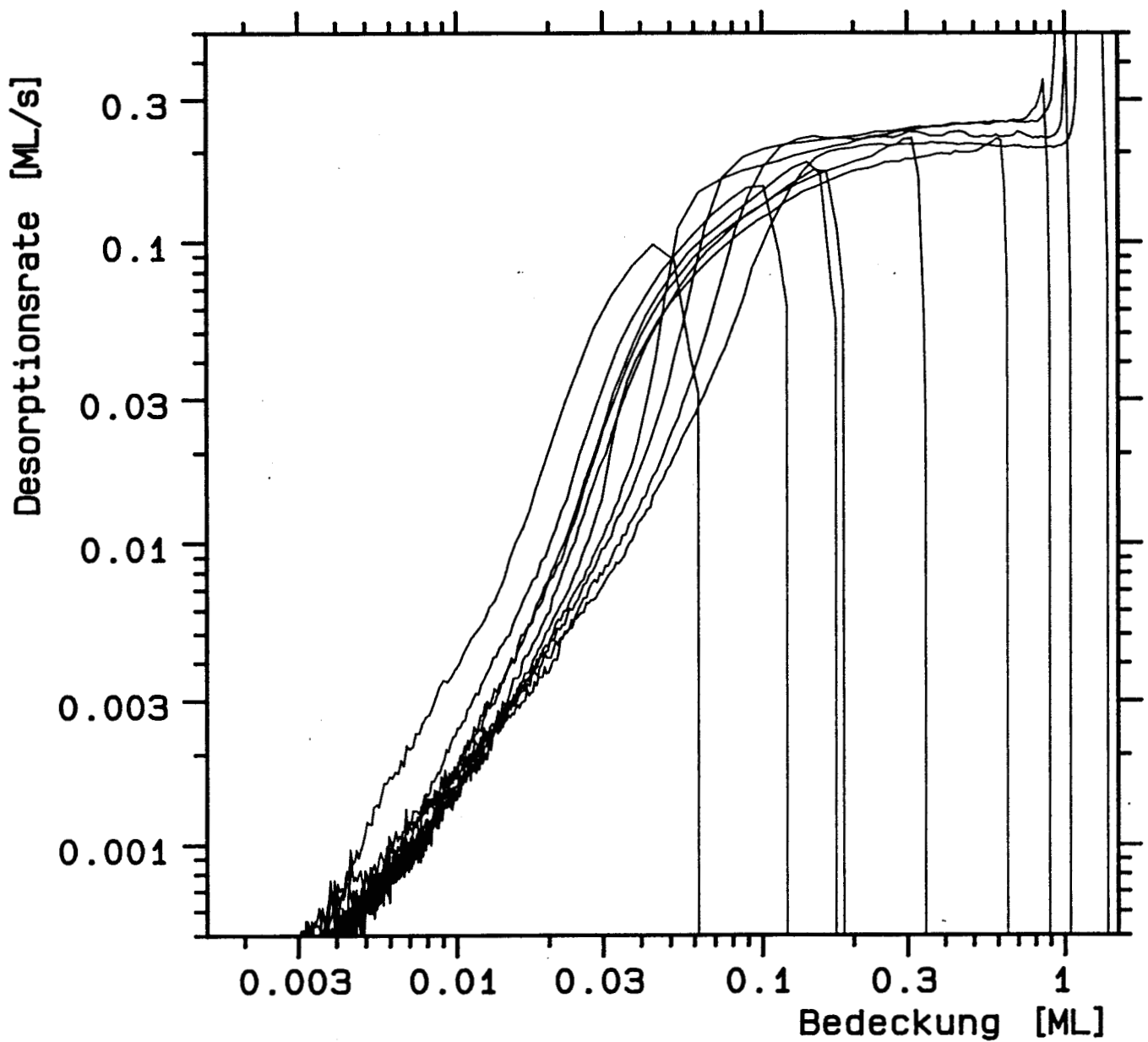


Abbildung V.F.21: ITPD-Spektren der 2. Monolage Neon für verschiedene Startbedeckungen bei ca. 8.6 K. Die Abszisse gibt die Bedeckung der 2. Monolage an (die 1. Lage desorbiert bei dieser Temperatur praktisch nicht).



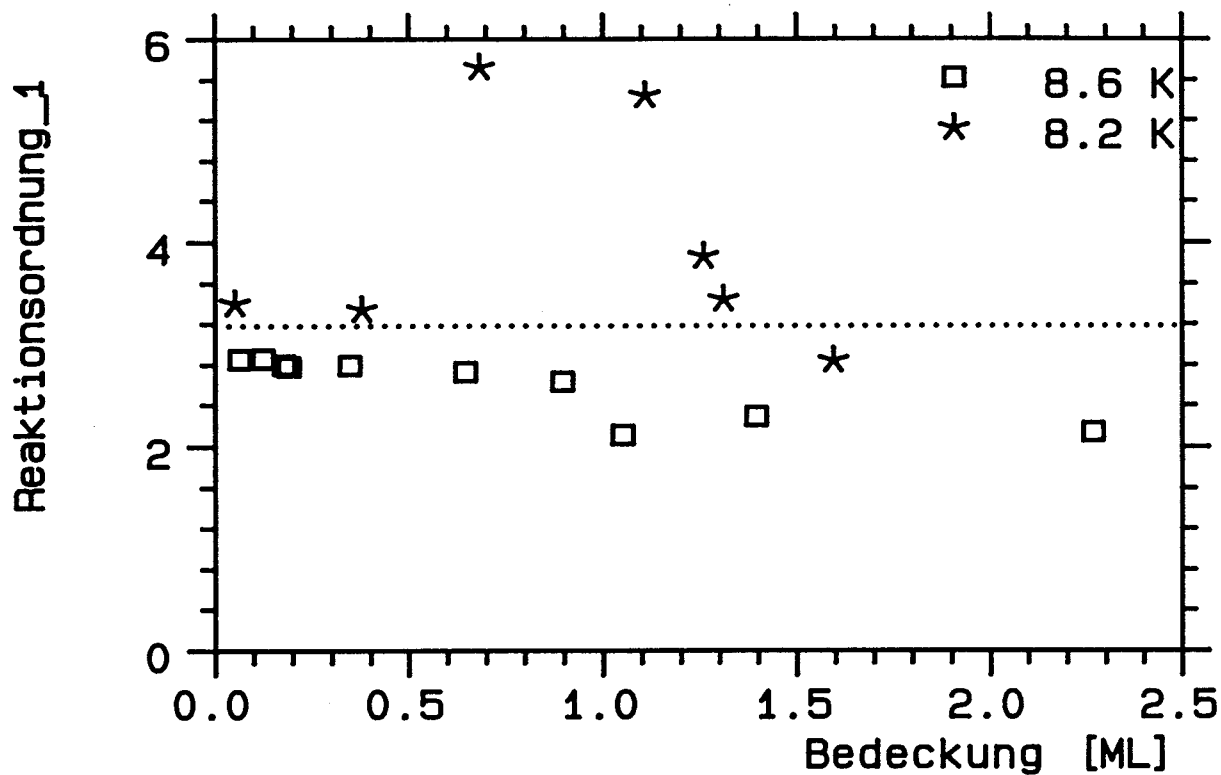


Abbildung V.F.22: Reaktionsordnung des NB-Regimes der 2. Lage aus ITPD-Spektren der Neon-Multilagen. Es sind zwei Spektrensätze bei verschiedenen Temperaturen ausgewertet; die Abszisse gibt die Bedeckung ohne die 1. Lage an.

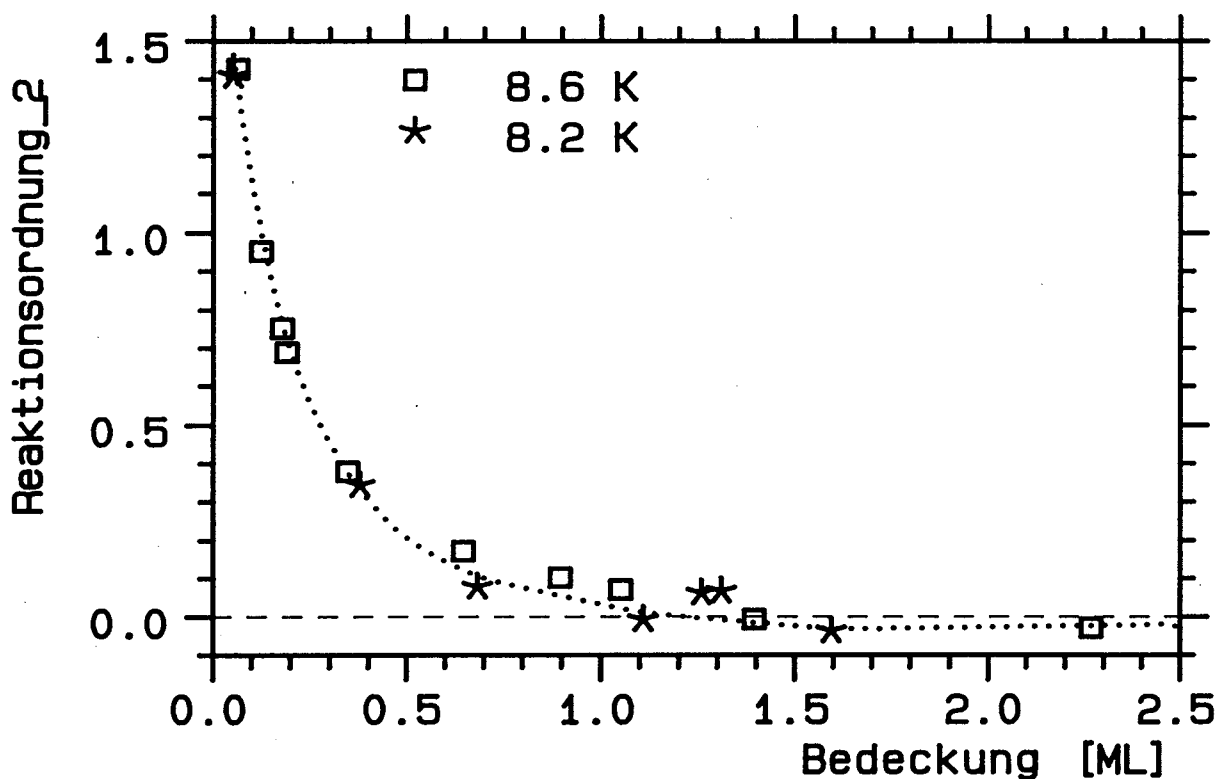


Abbildung V.F.23: Reaktionsordnung des HB-Regimes der 2. Lage für die zu Abb. V.F.22 gehörenden Neon-Multilagen-Spektren. Die Abszisse gibt die Bedeckung ohne die 1. Lage an. Man beachte, daß  $m < 0$  wird für  $\Theta_{\text{multi}} > 1.4$ .

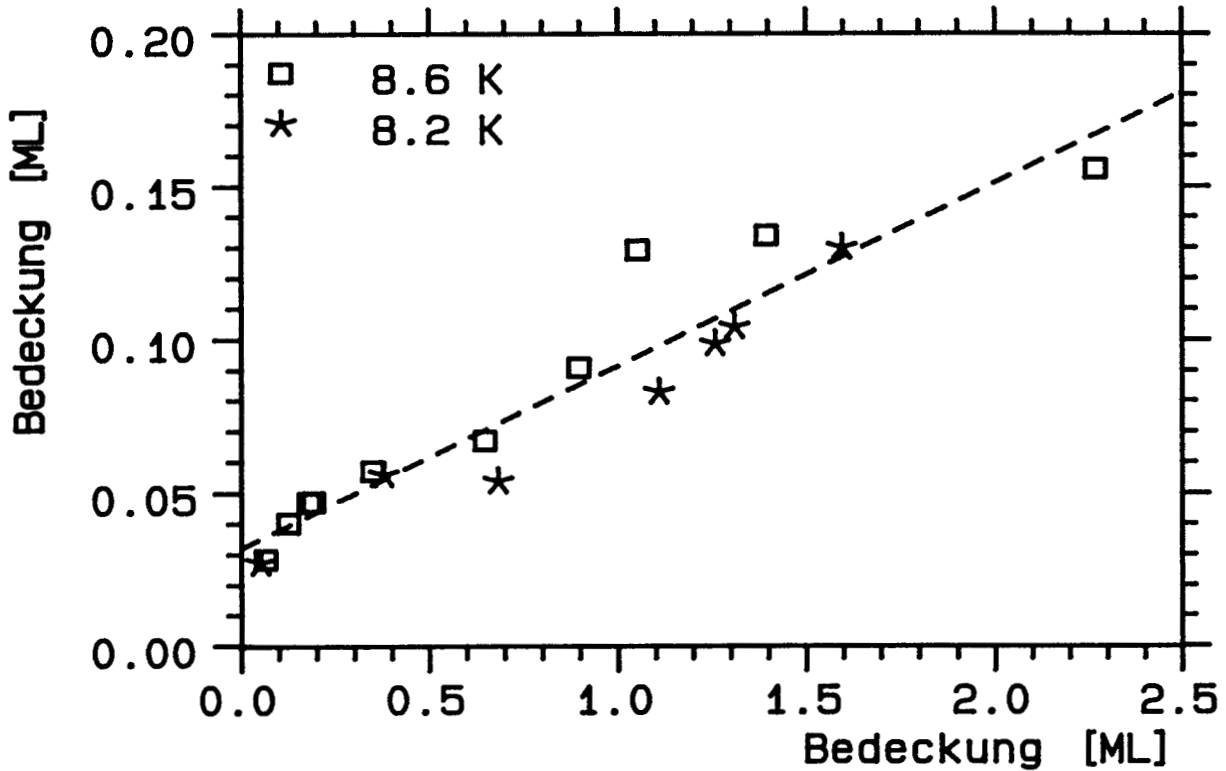


Abbildung V.F.24: Regimegrenze der 2. Lage von Neon für die zu Abb. V.F.22 gehörenden Neon-ITPD-Spektren. Die Abszisse gibt die Bedeckung ohne die 1. Lage an.

Damit ist die Ordnung 3 in Abb.21 die Konsequenz der Verschiebung des Regimewechsels zu tieferen aktuellen Bedeckungen mit sinkender Startbedeckung. Die gleiche Kurve 'muß' getroffen werden. Wesentlich ist dabei die unterschiedliche Desorptionsenergie der Spezies, die eine Rate oberhalb der Verlängerung der 1. Ordnungs-Asymptote erst ermöglichen. In der Simulation entspricht dies den Abb.D.34 und D.35 und tritt nur beim Nichtgleichgewichtsmodell 3 auf.

Obige Asymptote  $m = 1$  ist jedoch nicht die einzige Variante, die man sich vorstellen kann. Neben Clustern, die bei ausreichend geringer Dichte unabhängig sind, also äquivalent zu einem idealen Gas, kommt z.B. eine lineare Kette, wie man sie an einer Stufe erwartet, in Betracht. Für sie erwartet man eher eine Ordnung von  $m = 0$ , es sei denn, die Zahl der Ketten, jede als Cluster im obigen Sinn betrachtet, führt zu einer Ordnung von  $m = 1$ . Die eingangs gestellte Frage nach der Eindeutigkeit der Grenzkurve muß also mit 'Nein' beantwortet werden, sowohl was die Steigung angeht, als auch die Lage der Kurve. In der Praxis wird sich jedoch meist eine Asymptote von  $m = 1$  ergeben, wie alle Simulationen zeigen (Kapitel D). Über die Lage dieser Kurve kann jedoch keine Aussage gemacht werden, da teilweise eine Verschiebung mit der Bedeckung (Abb.D.34 und D.35) durch Nichtgleichgewichtseffekte verursacht wird. Die Eigenschaft einiger gemessener Kurven, deren Asymptoten für  $\Theta \rightarrow 0$  ML annähernd durch den Startpunkt der Desorption gehen (z.B. Abb.21, 26, 36), ist zufällig. Dem z.B. in Abb.21 auftretenden Übergangsbereich zwischen einer Ordnung  $< 1$  und der Asymptote  $m = 1$  kommt

daher physikalische Bedeutung zu. Aus den meisten Simulationen ergibt sich ein kontinuierlicher Übergangsbereich, die höhere Ordnung deutet auf Spezies unterschiedlicher Desorptionsenergie hin.

Durch Simulation mittels einphasiger Modelle sind die Spektren nur bedingt erklärbar. Modell 1a liefert für  $m = 0$  eine Beschreibung des HB-Bereichs (Abb.D.5). Durch Hinzunahme des Faktors  $1/(1 - \Theta)$  erreicht man keine Verbesserung, es sei denn, man interpretiert den durch die nächste Lage verursachten Anstieg bei 1 ML dahingehend, was jedoch aufgrund der Mengenverhältnisse nicht sinnvoll ist. Modell 1b und 1c (Abb.D.9 und D.13) scheiden damit aus. Der Faktor  $kT/h$  im Preexponential spielt in der isothermen Desorption natürlich keine Rolle, weshalb das Modell 1d gegen 1a nichts Neues liefert. Bedeckungslineare Änderung der Desorptionsenergie kann für das HB-Regime ebenfalls ausgeschlossen werden (Abb.D.20).

Die zweiphasigen Modelle führen zu besserer Übereinstimmung mit dem Experiment. Die einfachste Version 2, die thermodynamische Gesetzmäßigkeiten außer acht läßt, weist zwei Regime auf, deren Grenze durch die Dichte festgelegt werden kann. Gleichzeitig wird dadurch die Ordnung der Desorption bestimmt. Um 0. Ordnung mit den vorgegebenen Energien und Vorfaktoren zu erzielen, muß man die Dichte in der 2D-Gasphase zu etwa 0.07 wählen (Abb.D.26). Tendenzmäßig wird die Verschiebung der Regimegrenze zu geringeren Bedeckungen mit wachsender Ordnung richtig wiedergegeben. Dies ist jedoch eher zufällig. Das Modell liefert, wie auch die beiden nächsten, 1. Ordnung für das NB-Regime, im Gegensatz zum Experiment.

Im Modell 4, der thermodynamisch korrekten Version, ergibt sich die 0. Ordnung aus der Haftwahrscheinlichkeit 1 in beiden Phasen. In Abb.D.49 ist die Ordnung aufgrund der Haftfaktoren 1 und 0.5, wie sie bei der Simulation eingesetzt wurden, nicht mit dem Experiment in Übereinstimmung. Die Verwendung von  $s_0 = s_1 = 1$  führt zum erwarteten Ergebnis, einem bedeckungsunabhängigen Ratenverlauf im Koexistenzgebiet. Der durch den Faktor  $1/(1 - \Theta)$  im Bereich oberhalb dieses Gebietes hervorgerufene Anstieg der Rate fehlt im Experiment, das Koexistenzgebiet scheint bis an die Sättigung zu reichen. Die Übereinstimmung ist also schlechter als mit Modell 2.

Modell 3 berücksichtigt Nichtgleichgewichtseffekte. In Abb.D.34, D.35 und D.40 sind entsprechende Spektren dargestellt. Die Verdampfung aus der kondensierten Phase ist ratenbestimmend und für die Ordnung verantwortlich. Um 0. Ordnung zu erzielen, ist im 'Inselmodell'  $\xi = 0$  erforderlich. Dies erscheint physikalisch wenig sinnvoll, da man sich keine Konfiguration vorstellen kann, in der die Randlinie von der Inselgröße unabhängig ist. Im 'Löchermodell' spielt die funktionale Abhängigkeit der Randlinie von der Bedeckung eine untergeordnete Rolle (Abb.D.39). Im Ordnungsplot ergibt sich von ihr unabhängig ein Wert nahe 0. Durch Veränderung der Energien ließe sich noch bessere Übereinstimmung erzielen. Modell 3 ist mit dem Experiment am ehesten kompatibel (Abb.D.40), auch wenn so wichtige Effekte wie die Verschiebung der Regimegrenze fehlen.

Es ist durchaus nicht selbstverständlich, die Desorption aus einer 3D-Schicht mit einem 2D-Modell zu erklären. Für die 2. Lage kann man das rechtfertigen, da aufgrund der Desorptionsenergien der Ratenunterschied zur 1. Lage ca. Faktor 1000 ist; für die höheren Lagen trifft diese Abgrenzung nicht zu. Ein vernünftiges 3D-Modell steht jedoch nicht zur Verfügung. Im Kapitel G wird die wechselseitige Beeinflussung der Lagen und der Austausch von Atomen dazwischen noch genauer betrachtet werden. Vorläufig werden die Lagen als abgeschlossen betrachtet, da kein allumfassendes Modell zur Verfügung steht.

Werten wir die ITPD-Spektren der Abb.21 sowie einer weiteren, nicht abgebildeten Serie bei 8.2 K Desorptionstemperatur und einiger Spektren aus der Abb.25 bei 8.3 K exakt aus. Abb.22 zeigt die Ordnung des NB-Regimes, Abb.23 die des HB-Regimes, in Abb.24 ist die Regimegrenze dargestellt. Das verblüffendste Ergebnis ist sicher die Ordnung des HB-Regimes. Deutlich geht die Ordnung unter 0 für Bedeckungen oberhalb der Sättigungsbedeckung. Dies ist kein Artefakt, sondern signifikant! In den Originalspektren entspricht dies dem Ansteigen der Rate mit sinkender Bedeckung, was in Abb.21 sichtbar ist. Im Kapitel G wird gezeigt, daß die Entmischung der Isotope Einfluß auf die Ordnung hat. Die hier untersuchte natürliche Verteilung der Isotope erfordert daher eine Korrektur der Ordnung von  $m = -0.04$  auf  $m = -0.06$ , sie wird also noch negativer.

Im Rahmen des Modells 2 ist eine negative Ordnung nichts ungewöhnliches, wie Abb.D.26 zeigt. Sie wird durch eine geringere Bindungsenergie oder einen höheren Vorfaktor in der 2D-Phase hervorgerufen, gekoppelt mit einer ausreichend hohen Dichte dieser Phase.

Das Modell 4 erfordert einen höheren Haftfaktor in der 2D-Gasphase als in der kondensierten Phase, um negative Ordnung zu erklären. Dies ist physikalisch unplausibel, das Modell ist daher ungeeignet zur Erklärung der Neonmultilagenspektren.

Im Rahmen des Nichtgleichgewichtsmodells 3 ist negative Ordnung ebenfalls nicht einfach erklärbar. Wenn die Desorption vom Rand der kondensierten Phase erfolgt, der aufgrund der Bindungsenergieverhältnisse realistische Fall, so ist die Abhängigkeit der Länge  $f$  dieser Randlinie von der Bedeckung für die Ordnung verantwortlich. Nimmt man an, daß  $f$  mit abnehmender Gesamtbedeckung wächst ('Löchermodell'), so kompensiert der sinkende Anteil der Desorption aus der kondensierten Phase die zunächst gering wachsende 2D-Verdampfung vom Rand der Löcher. In Abb.D.39 ist das dargestellt. Durch eine geringere Bindungsenergie in der 2D-Gasphase als sie in der Simulation verwendet wurde ist es allerdings möglich, die Desorption aus der kondensierten Phase weiter in den Hintergrund zu drängen, wodurch die Änderung der Randlinie eher zum Tragen kommt. Der relativ starke Anstieg der Gesamtrate mit sinkender Bedeckung, wie er in der 2. Lage Neon zu beobachten ist, kann auf diesem Weg allerdings nur mit unrealistischen Annahmen simuliert werden. Außerdem ist nicht ersichtlich, warum die Ordnung so stark von der Startbedeckung abhängt. Andere, hier nicht diskutierte, kompliziertere Abhängigkeiten der Randlinie von der Bedeckung könnten dies allerdings leisten. Wie-

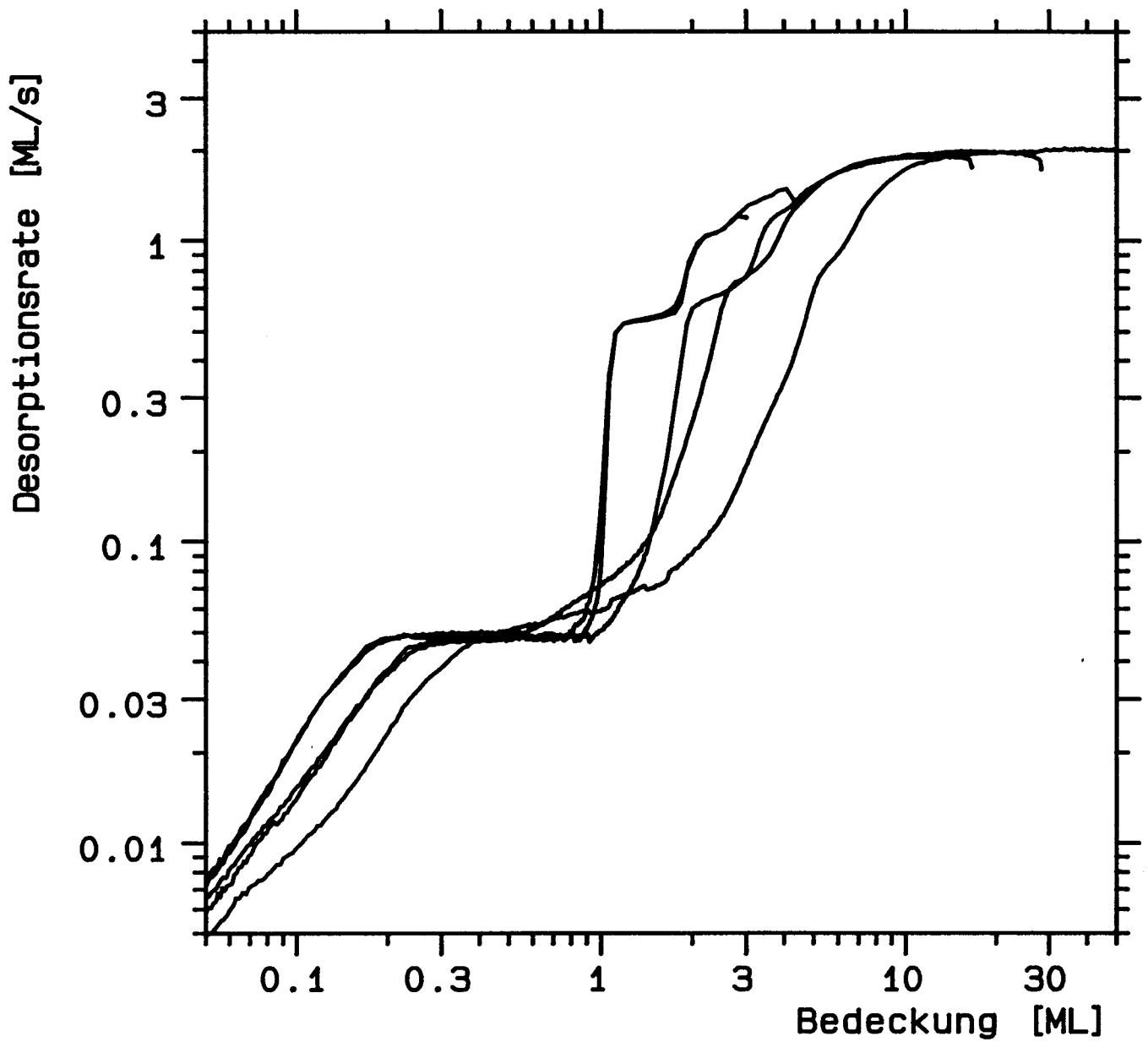


Abbildung V.F.25: ITPD-Spektren der Neon-Multilagen für verschiedene Startbedeckungen bei ca. 8.3 K. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an (die 1. Lage desorbiert bei 8.3 K praktisch nicht).

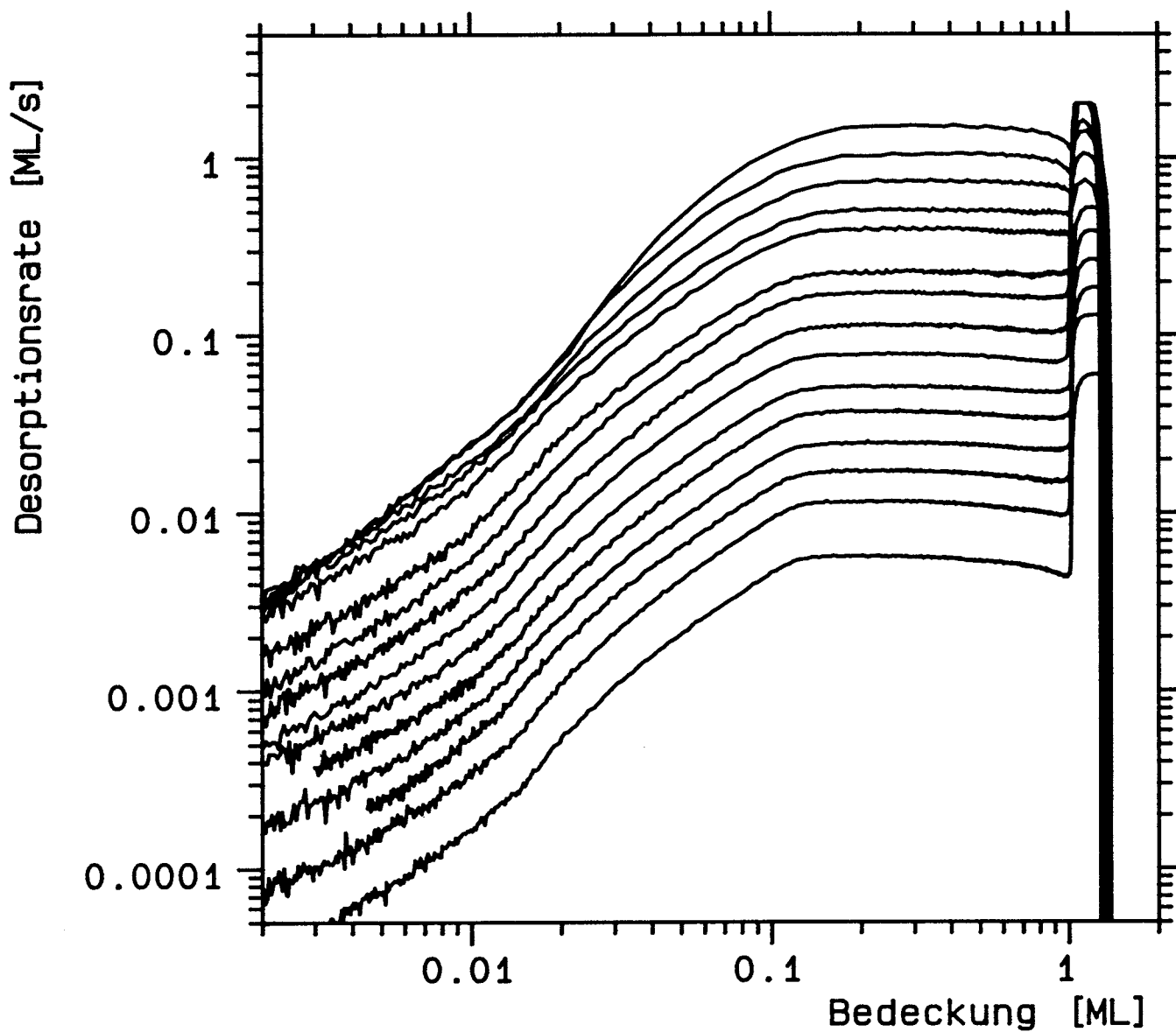


Abbildung V.F.26: ITPD-Spektren der 2. Lage Neon für verschiedene Temperaturen zwischen ca. 7.8 K und 9.3 K. Die Dosis (Startbedeckung  $\Theta_{\text{multi}} \approx 1.3$  ML) wurde auf eine getemperte erste Lage aufgebracht. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an.

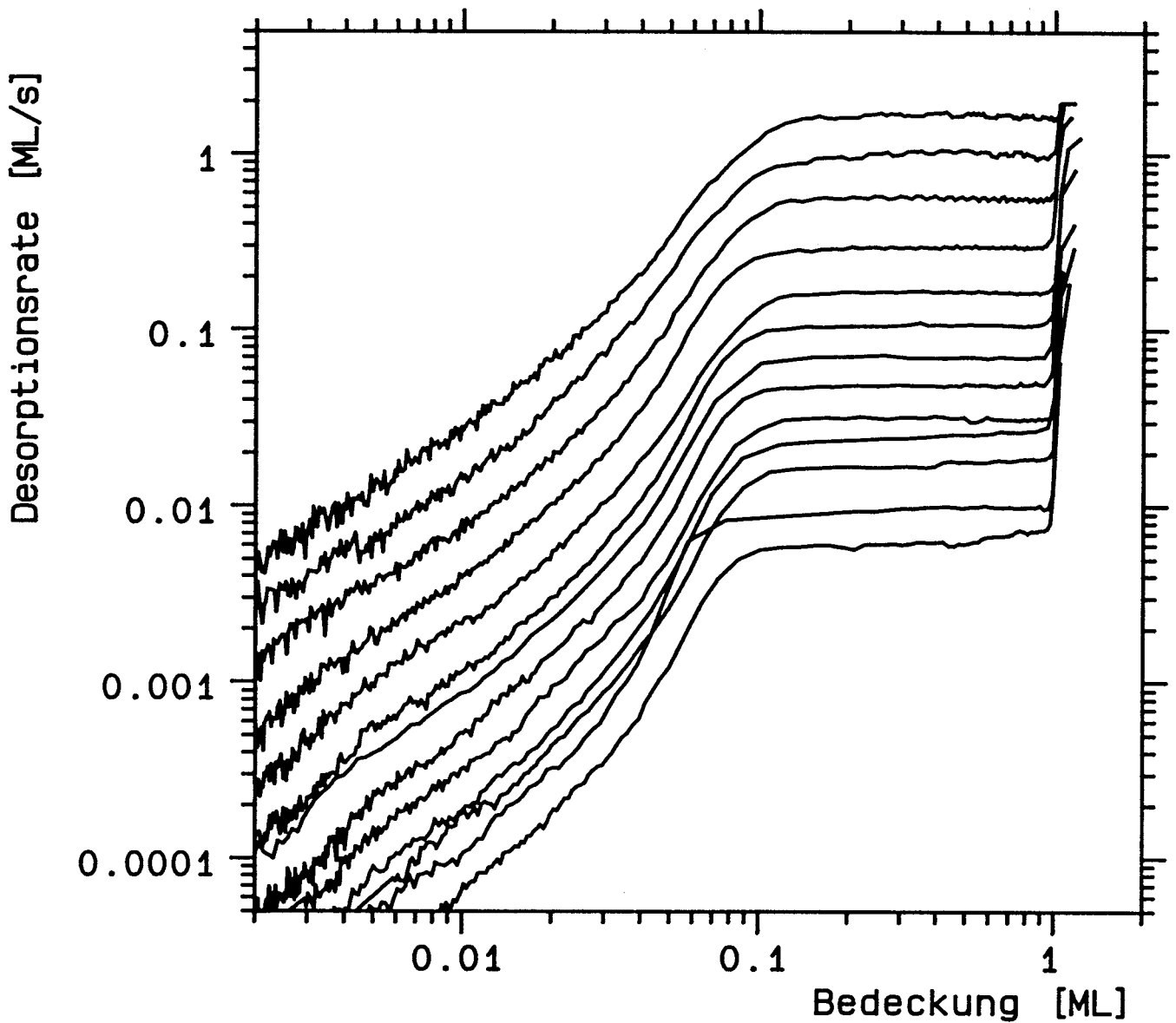


Abbildung V.F.27: Ein weiterer Satz von Neon-ITPD-Spektren der 2. Lage für variierte Temperatur (zwischen ca. 7.9 K und 9.4 K). Die Startbedeckung ( $\Theta_{\text{multi}} \approx 1.0 \text{ ML}$ ) ist geringer als in Abb. V.F.26 und wurde direkt dosiert. Die Abszisse gibt wieder die Bedeckung ab der 2. Monolage an.

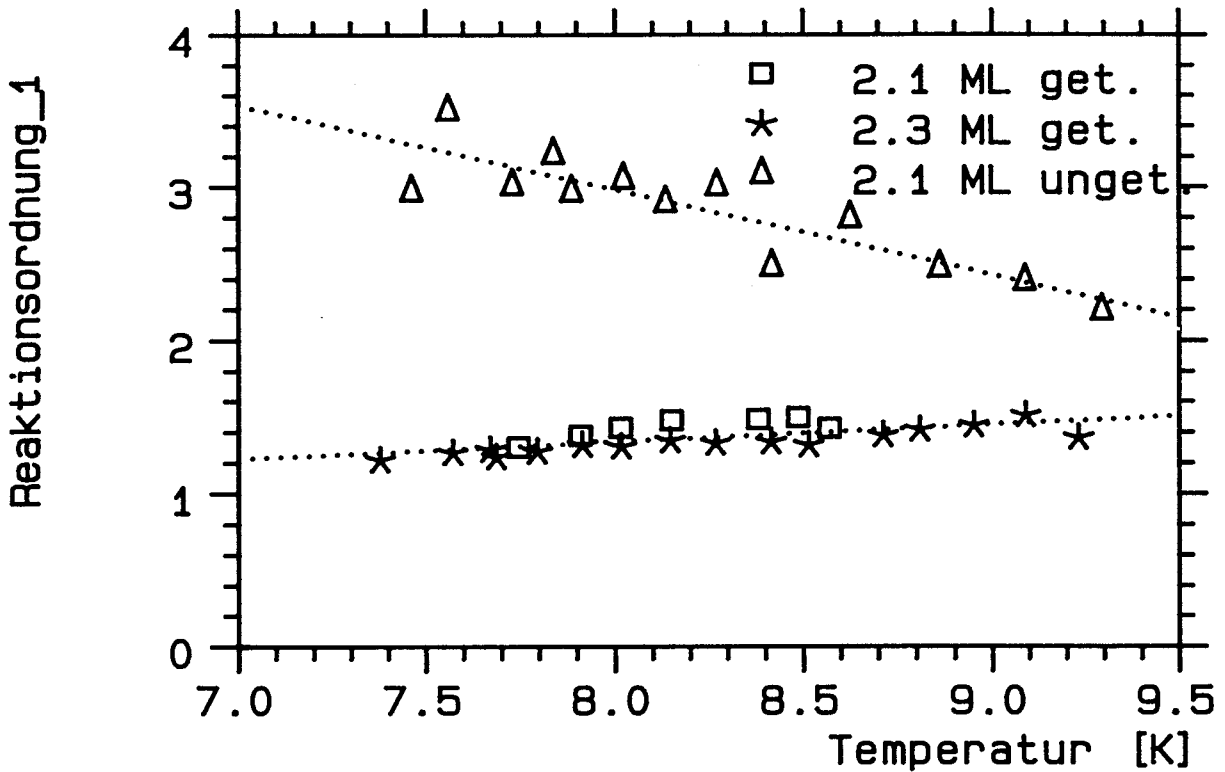


Abbildung V.F.28: Temperaturabhängigkeit der Ordnung des NB-Regimes der 2. Lage Neon aus ITPD-Spektren. Es sind drei Spektrensätze mit verschiedener Präparation ausgewertet (u.a. die aus Abb. V.F.26 und 27).

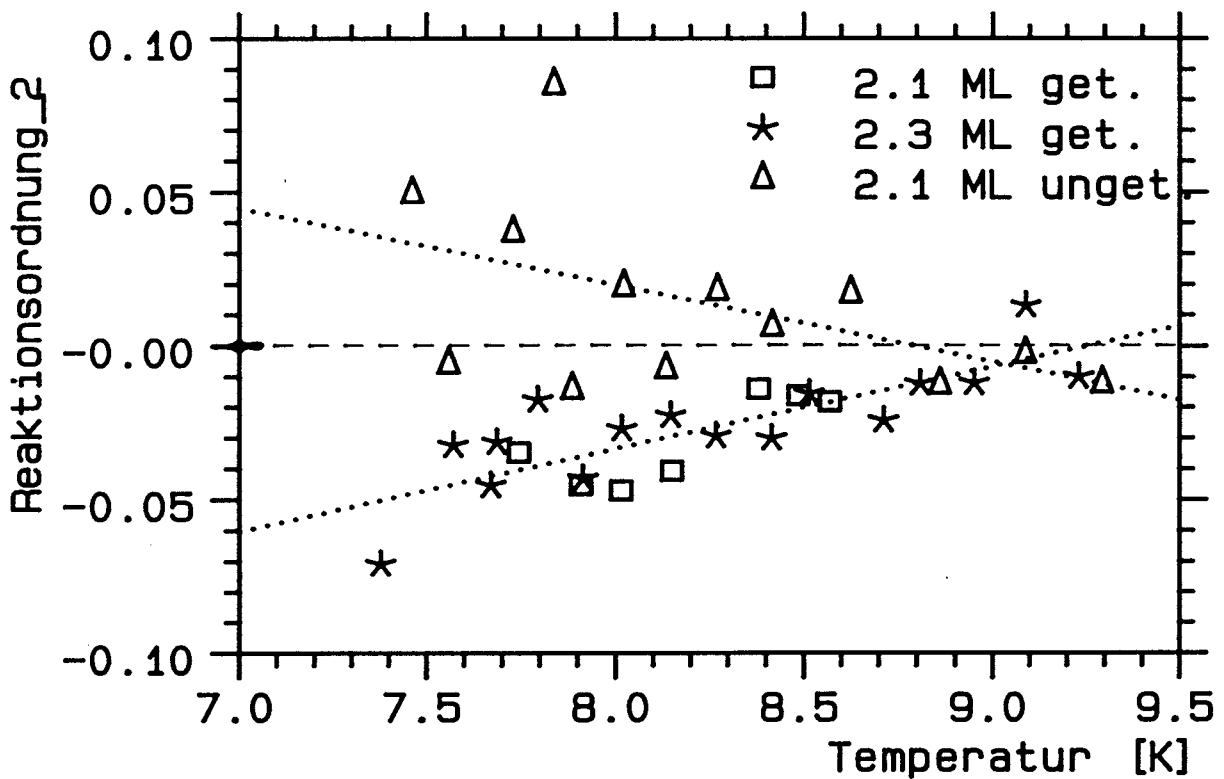


Abbildung V.F.29: Ordnung des HB-Regimes der 2. Lage für die in Abb. V.F.28 ausgewerteten Neon-Multilagen-Spektren. Man beachte, daß  $m < 0$  wird für volle 2. Lage auf getemperter Monolage.



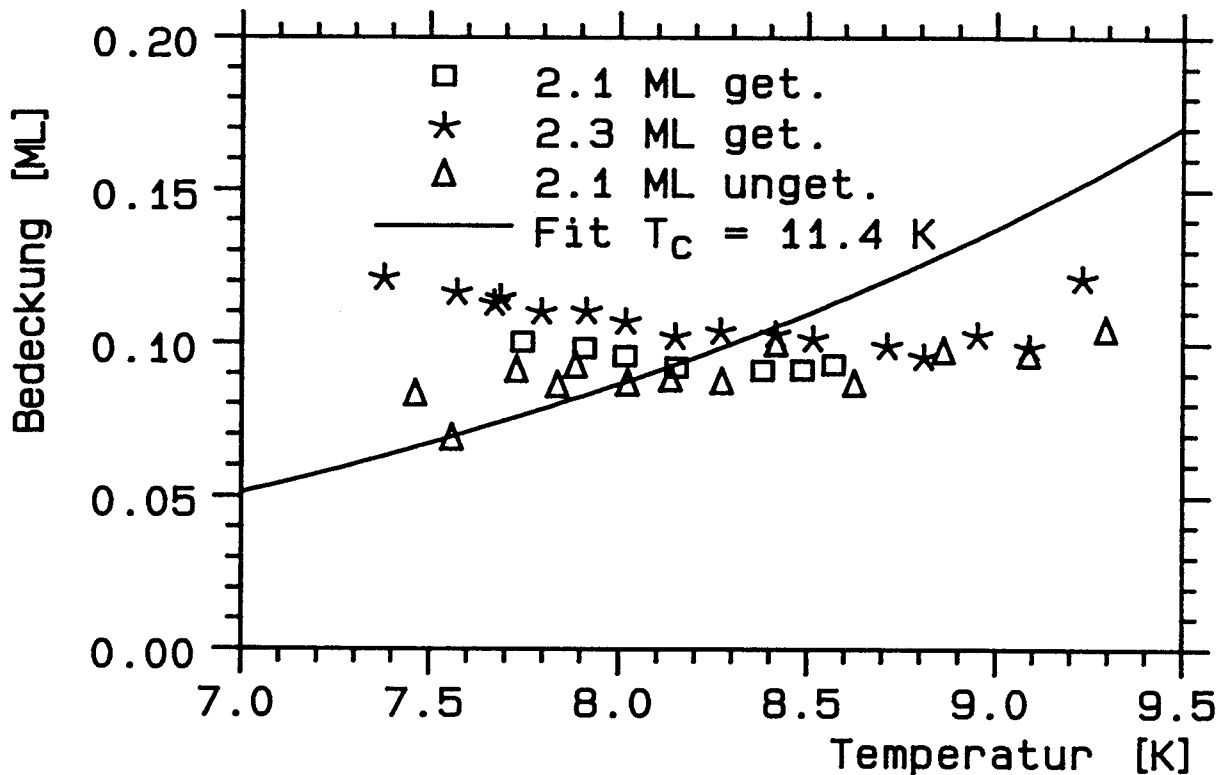


Abbildung V.F.30: Regimegrenze der 2. Lage von Neon für Neon-ITPD-Spektren verschiedener Präparation. Die Fitkurve ist das Ergebnis einer Anpassung der Bragg-Williams-Form der Phasengrenze.

der gibt also das Nichtgleichgewichtsmodell die Tendenz richtig wieder, ist jedoch zu grob um die mikroskopischen Details, die für das Ergebnis wichtig zu sein scheinen, zu berücksichtigen.

Die Ordnung im NB-Regime (Abb.22) ist mit ungefähr 3 recht hoch, eine Bedeckungsabhängigkeit ist nicht zu erkennen. Die hohen Werte über 5 sind Ausreißer. Die Klassifizierung durch eine Ordnung ist hier sicherlich wenig sinnvoll, da es sich eher um einen unscharfen, schnellen Abfall der Rate handelt als um einen definierten Bereich.

Die Regimegrenze (Abb.24) ist ebenfalls stark von der Startbedeckung abhängig. Die Änderungen im Bereich kleiner Bedeckungen sind zum Teil durch die Ordnung im HB-Regime verursacht, im Bereich hoher Bedeckungen spielt dies keine Rolle. Ein ähnlicher Verlauf der Regimegrenze, der auch mit den TPD-Daten in Einklang steht, konnte in den Monolagen der schwereren Edelgase beobachtet werden, nicht jedoch in der Monolage von Neon.

Die höheren Lagen in isothermer Desorption, einschließlich der 2. Lage, sind in Abb.25 dargestellt. Desorption erfolgt bei ca. 8.3 K. Die leicht negative Ordnung der 2. Lage ist wieder sichtbar. Höhere Lagen können noch aufgelöst werden. Bis einschließlich der 5. Lage ist Struktur in der Rate zu erkennen, oberhalb sind die Unterschiede so gering, daß die experimentelle Auflösung nicht mehr ausreicht. Wesentlich ist dabei auch der Temperaturgradient über die Probe, der zu einer Überlagerung von Raten aus unterschiedlich bedeckten Bereichen der Probe führt.

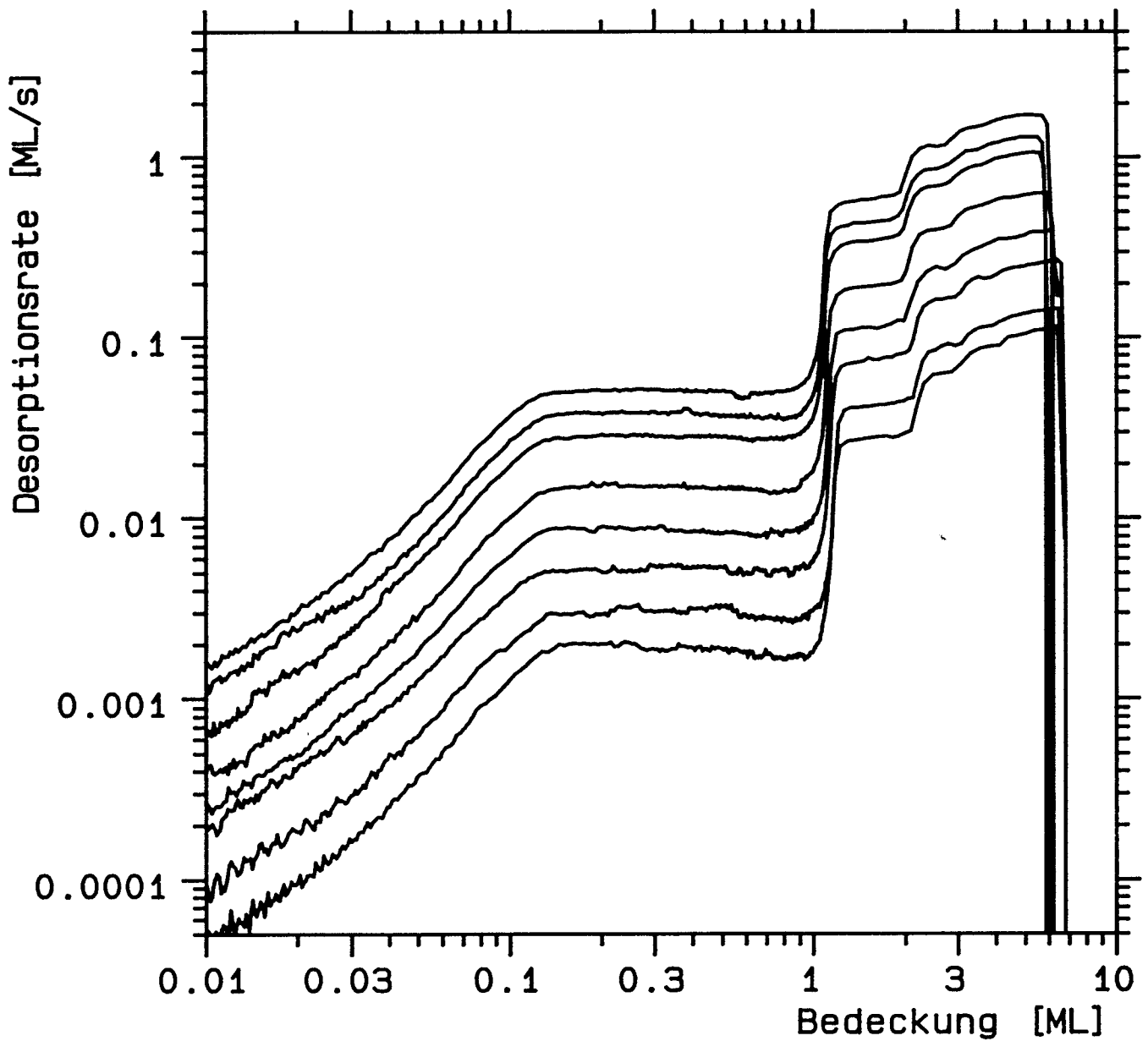


Abbildung V.F.31: ITPD-Spektren der Neon-Multilagen für verschiedene Temperaturen zwischen ca. 7.1 K und 8.0 K. Die Startbedeckung von  $\Theta_{\text{multi}} \approx 6$  ML wurde direkt dosiert. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Lage an.

Einige Worte zur Darstellungsart: Die logarithmische Bedeckungsachse (Ordnungsplot) ist gut geeignet, um die Details bei kleinen Bedeckungen zu betonen. Innerhalb der untersten dargestellten Lage kann man auch die Ordnung direkt entnehmen. Für die nächste Lage, hier die dritte, ist das nicht mehr zutreffend, da für diese Lage  $\Theta_3 + 1$  an der Achse aufgetragen ist. Zur Bestimmung der Ordnung der 3. Lage wäre also eine Darstellung mit abgezogener 1. und 2. Lage notwendig. Die logarithmische Auftragung erfordert im übrigen die Beschriftung der Bedeckungsachse von ca. 0 ab, die unterste Lage bleibt dabei unberücksichtigt.

Kommen wir jetzt zu den temperaturvariierten ITPD-Spektren. Abb.26 zeigt Desorption der 2. Neonlage zwischen ca. 7.8 K und 9.3 K von der Probe B. Die 1. Lage wurde vor dem Dosieren der 2. Lage bei ca. 9.5 K getempert. Die Zeitskala variiert zwischen ca. 10 s bei 9.3 K, wovon das HB-Regime nur 0.6 s in Anspruch nimmt, und 3200 s für 7.8 K. Die experimentellen Möglichkeiten wurden dabei voll ausgeschöpft.

Man sieht, daß die veränderte Desorptionstemperatur im wesentlichen eine Streckung der Rate bewirkt. Da die Startbedeckung von ca. 2.3 ML eine vollständig geschlossene Schicht bewirkt, ist die Ordnung leicht negativ. Bei sehr kleinen Raten, also langen Zeiten, spielt der Untergrund bzw. die Prozedur, mit der er abgezogen wird, eine wesentliche Rolle. Bei sehr großen Raten, also kurzen Zeiten, ist der bei Neon nicht kompensierte Temperatureinschwingvorgang kritisch.

In Abb.27 ist ein weiterer, zwischen ca. 7.9 K und 9.4 K aufgenommener Satz Spektren dargestellt. Hier wurde auf die ungetemperte 1. ML auf der Probe C1 dosiert, die Dosis war mit insgesamt ca. 2.0 ML geringer als bei Abb.26. Letzteres ist auch die Ursache der nicht negativen Ordnung. Die nicht volle Schicht bietet offensichtlich genug 'Desorptionskeime', um bereits zu Desorptionsbeginn eine hohe Rate zu bewirken.

Die Auswertung der beiden Sätze sowie eines weiteren auf der Probe B und dem der Abb.31 ist in Abb.28, 29 und 30 zu sehen:

Im NB-Regime (Abb.28) ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Schicht mit ungetempertter Monolage und etwas 'löchriger' 2. Lage sowie der getemperten, geschlossenen Schicht zu sehen (auf der Abbildung ist die Bedeckung oberhalb der 1. ML angegeben). Vermutlich spielt jedoch nicht die unterschiedliche Präparation die wesentliche Rolle, sondern die Untergrundbehandlung. Die Unsicherheit der Ordnungsbestimmung bei Bedeckungen unter 0.01 ML wird hier deutlich.

Im HB-Regime (Abb.29) wird der Zusammenhang zwischen Startbedeckung und Ordnung erneut deutlich. Die Schicht, die bei einer Startbedeckung von ca. 2 ML nicht völlig geschlossen ist, weist eine meist positive Ordnung auf, die mit 2.3 ML dosierte Schicht zeigt gering negative Ordnung und bei den Spektren mit 7 ML Startbedeckung wächst die Rate noch stärker mit fallender Bedeckung. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die Meßreihen temperaturunabhängig. Die Mittelwerte liegen bei  $m = +0.01, -0.03$  und  $-0.04$ . Im Kapitel G wird eine zusätzliche Korrektur von  $-0.02$  zu diesen, mit dem natürlichen Isotopengemisch gemessenen, Werten abgeschätzt, die Ordnung ist also in

jedem Fall negativ.

Schließlich ist in Abb.30 die Plateaugrenze dargestellt. Auch sie ist unabhängig von der Desorptionstemperatur. Aus dem Mittelwert von 0.1 ML in der 2. Lage und 8.3 K ergibt sich in der Bragg-Williams-Näherung eine kritische Temperatur von 11.4 K. Der entsprechende Verlauf ist eingezeichnet, Experiment und Näherung stimmen nicht überein. Setzt man statt der Grenze bei Sättigungsbedeckung den Niederbedeckungswert von 0.04 ML ein (Abb.24), so ergibt sich als kritische Temperatur 14.3 K.

Die höheren Lagen werden in Abb.31 gezeigt. Der Temperaturbereich reicht von ca. 7.1 bis 8.0 K, die Monolage ist nicht getempert. Man kann wieder bis zur 5. Lage Struktur in der Rate erkennen. Die Struktur im Plateau der 2. Monolage ist auf Instabilitäten des Massenspektrometers zurückzuführen. Die Ordnung in den höheren Lagen kann aus dieser Darstellung nicht direkt abgelesen werden. Da alle Kurven auf der logarithmischen Skala jedoch durch Verschiebung auseinander hervorgehen, kann man temperaturinduzierte Änderungen ausschließen.

#### V.F.4.b Argon

Der von Argon zur Verfügung stehende Datensatz ist nicht so vollständig wie der von Neon, insbesondere wurde in der 2. Lage keine Bedeckungsvariation durchgeführt. Die bei Neon zu beobachtende Ordnungsvariation mit der Startbedeckung kann daher für Argon nicht nachgeprüft werden, wenn auch die bei Sättigungsbedeckung vorliegende Ordnung nahe 0 einen ähnlichen Verlauf suggeriert. Stattdessen wurde der Einfluß der höheren Lagen auf die Ordnung der 2. Lage untersucht, der sich im Laufe der Messungen als Temperaturgradient herausstellte.

Die in Abb.32 dargestellten Spektren reichen bis 8.5 ML, die Desorptionstemperatur beträgt 30 K. Das annähernd horizontale Plateau der 2. Lage läßt 0. Ordnung erwarten. Bis zur 4. kann man die Lagen eindeutig unterscheiden. Mit steigender Startbedeckung ist eine Verschiebung der linken und der rechten Flanke des Plateaus zu beobachten (Temperaturgradient).

Für den Vergleich mit der Simulation wird auf Neon verwiesen, dessen Multilagenverhalten mit dem von Argon weitgehend übereinstimmt. Unterschiede bestehen lediglich im NB-Regime, das bei Argon eher eine Ordnung von 2 aufweist als von 3. Die Abweichung von der Simulation, die für diesen Fall die Ordnung 1 voraussagt, wird dadurch geringer.

In Abb.33 sind obere und untere Plateaugrenze der 2. Lage als Funktion der insgesamt adsorbierten Lagen aufgetragen. Die Auswertung umfaßt auch Spektren, die nicht in Abb.32 dargestellt sind. Beide Grenzen steigen linear an, der Trend setzt sich über den dargestellten Bereich hinaus fort. Die Temperaturgradienten auf der Probe sind für diese Verschiebung verantwortlich. Durch additive Überlagerung der Raten aus Bereichen auf der Probe, in denen die Desorption unterschiedlich weit fortgeschritten ist, verbreitert sich der Bereich, in dem eine annähernd konstante Rate auftritt. Gleichzeitig ändert

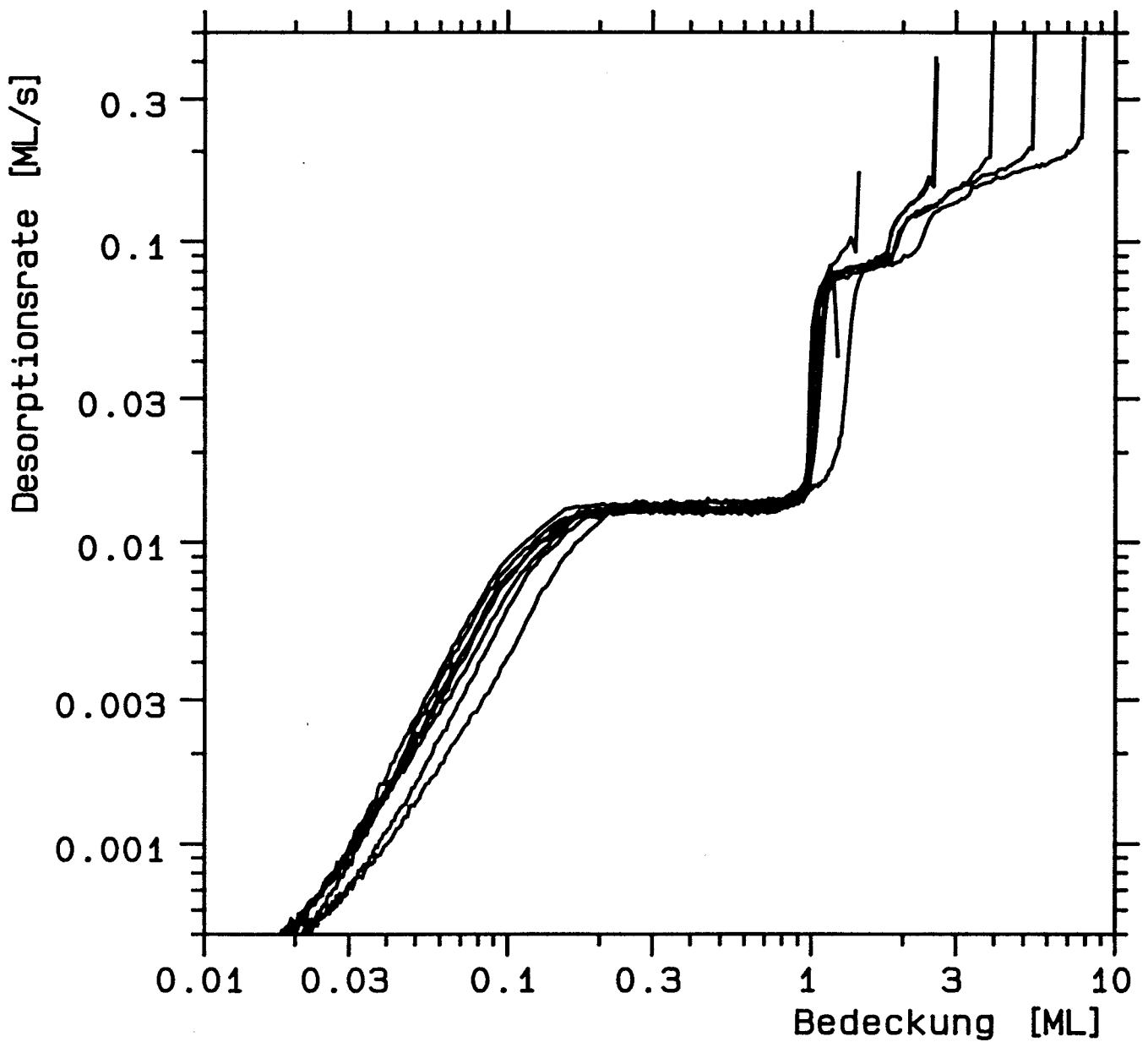


Abbildung V.F.32: ITPD-Spektren der Argon-Multilagen für verschiedene Startbedeckungen bei 30 K. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an (die 1. Lage desorbiert bei dieser Temperatur nicht).

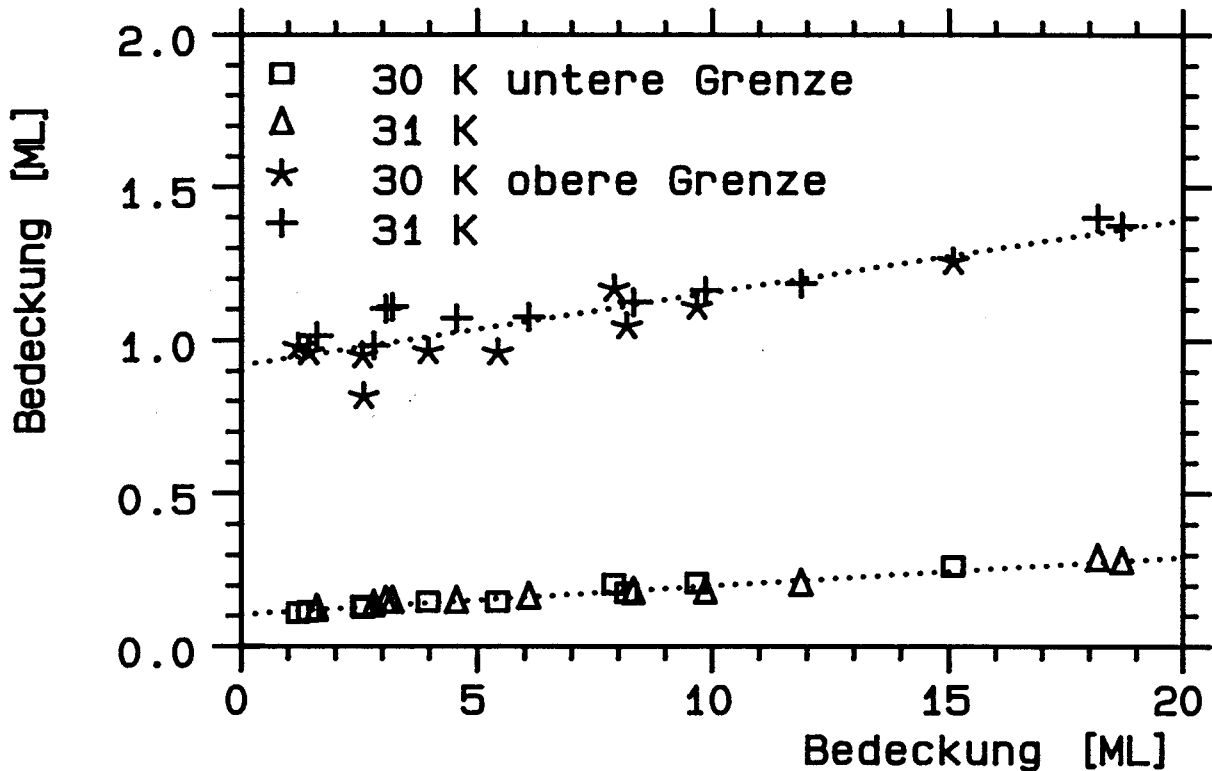


Abbildung V.F.33: Obere und untere Plateaugrenze der 2. Lage in den Argon-ITPD-Spektren von Abb. V.F.32 und einem weiteren Spektrensatz, aufgetragen gegen die Bedeckung ohne die 1. Lage.

sich die Ordnung im HB-Bereich zu größeren Werten (Abb.35). Auch die Ordnung im NB-Bereich wird beeinflusst (Abb.34).

Prinzipiell läßt sich die 'echte' Desorptionskurve durch Entfaltung aus den instrumentell verbreiterten Meßwerten entnehmen. Ausgehend von einer geschätzten Instrumentenfunktion (Temperaturverteilung) kann man z.B. für Multilagen, bei denen man einen einfachen Verlauf der Rate bei homogener Temperatur erwartet, die Rate bei der gegebenen Temperaturverteilung berechnen. Der Vergleich des Ergebnisses mit dem erwarteten Verlauf liefert Informationen, wie die Temperaturverteilung korrigiert werden muß. Zu diesem Zweck muß allerdings die Verteilung parametrisiert werden: Es wäre z.B. denkbar, einen Dipol auf der Probe anzunehmen, der vom heizenden und vom kühlenden Zuleitungsdraht gebildet wird. Da sich bei unterschiedlichen Schichtdicken die Temperaturverteilung sehr verschieden auswirkt (die Energiedifferenzen zwischen den Lagen spielen die wesentliche Rolle) ließe sich die Entfaltung präzise überprüfen. Bei Kenntnis der Instrumentenfunktion könnte man, unabhängig vom Heizstrom, der nur als Skalierungsfaktor auftritt, alle Spektren der Entfaltung unterwerfen, was die Interpretation, insbesondere an den abfallenden Flanken, wesentlich erleichtern würde. Veränderungen der Aufhängung würden allerdings eine völlige Neubestimmung der Temperaturverteilung notwendig machen.

Wie bei Neon, spielt auch bei Argon die Desorptionstemperatur eine untergeordnete Rolle für den Ratenverlauf. In Abb.36 ist Desorption aus einer Schicht mit 2.3 ML

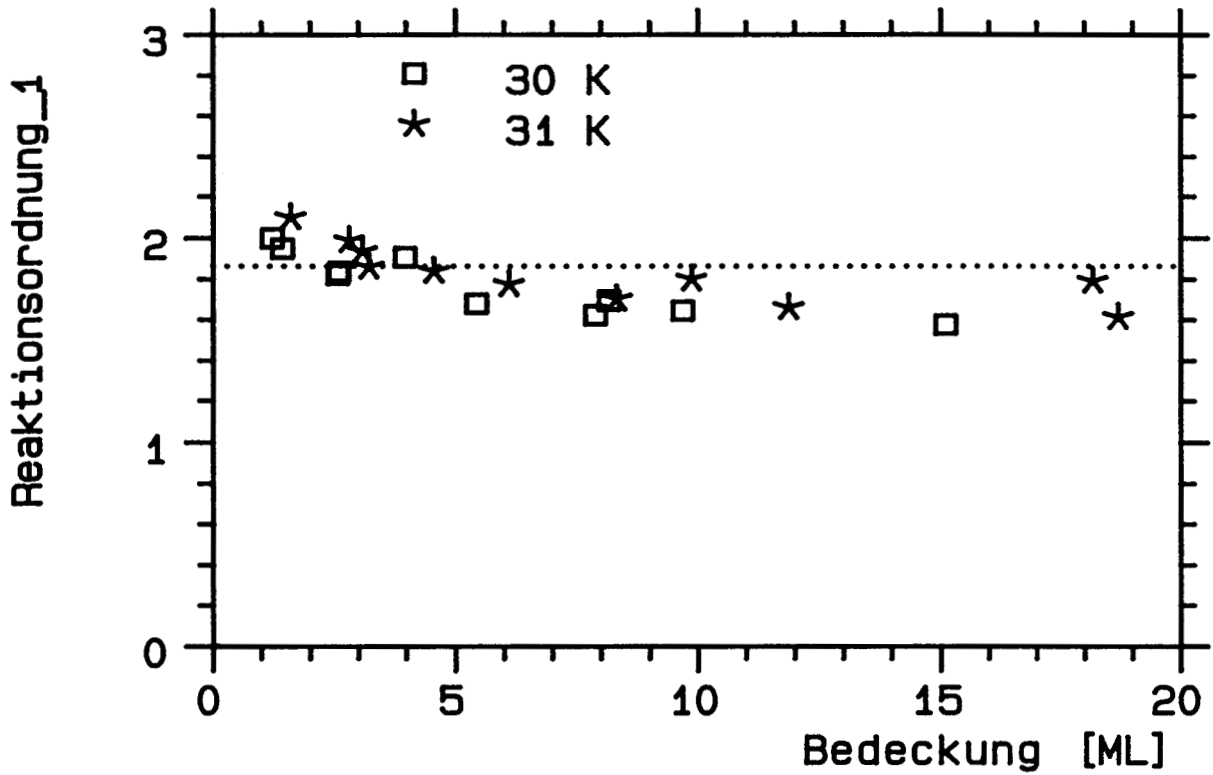


Abbildung V.F.34: Reaktionsordnung des NB-Regimes der 2. Lage für die in Abb. V.F.33 bereits ausgewerteten ITPD-Spektren der Argon-Multilagen. Die Abszisse gibt die Bedeckung ohne die 1. Lage an.

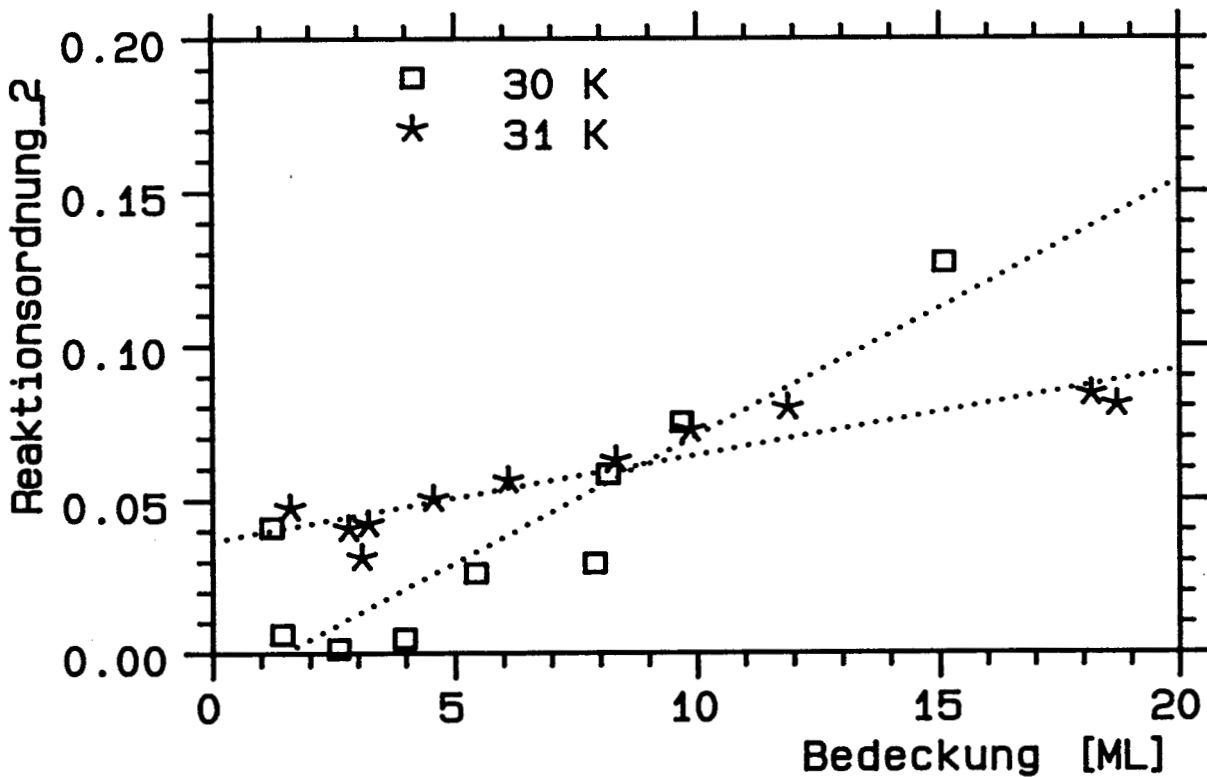


Abbildung V.F.35: Reaktionsordnung des HB-Regimes der 2. Lage für die zu Abb. V.F.33 gehörenden Argon-Multilagen-Spektren. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 1. Lage an.

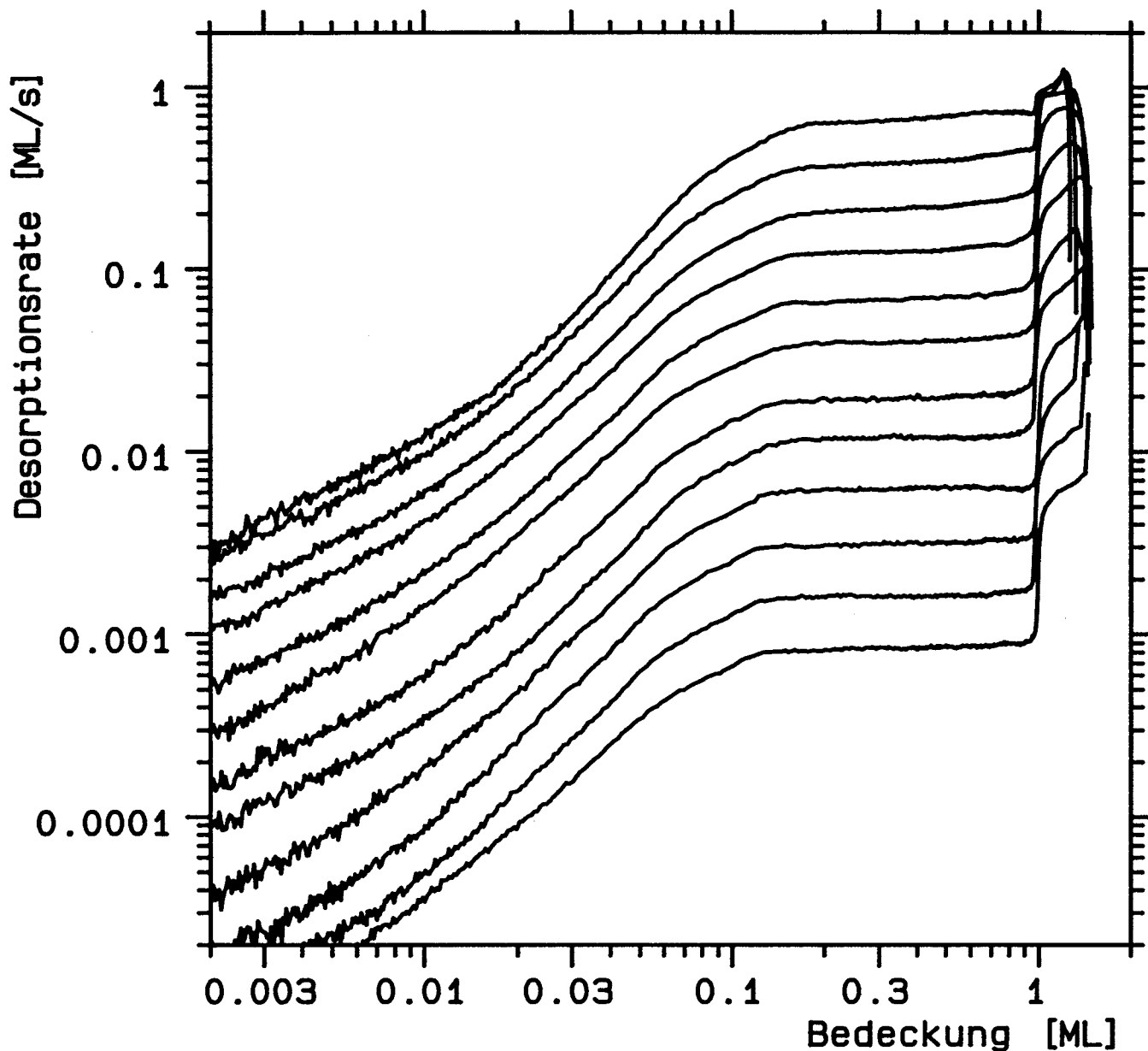


Abbildung V.F.36: ITPD-Spektren der 2. Lage Argon für Temperaturen zwischen 28 und 33.5 K (in 0.5 K-Schritten). Die Startbedeckung ( $\Theta_{\text{multi}} \approx 1.5$  ML, also Gesamtbdeckung 2.5 ML) wurde direkt dosiert. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an.

Startbedeckung bei Temperaturen zwischen 28 K und 33.5 K dargestellt. Abb.37 zeigt eine Schicht mit anfänglich 9 ML im Temperaturbereich zwischen 28 K und 31.5 K.

In Abb.38 ist die Temperaturabhängigkeit der Ordnung im NB-Regime dargestellt. Bei beiden Startbedeckungen ist kein Einfluß festzustellen. Der Unterschied des Mittelwerts zur bedeckungsvariierter Messung der Abb.35 hat seine Ursache in der Interpretation des Begriffs NB-Regime. In Abb.38 wurde der Verlauf bei Bedeckungen zwischen 0.05 und 0.15 ML in der 2. Lage vermessen. Unterhalb von 0.05 ML ist ein weiterer



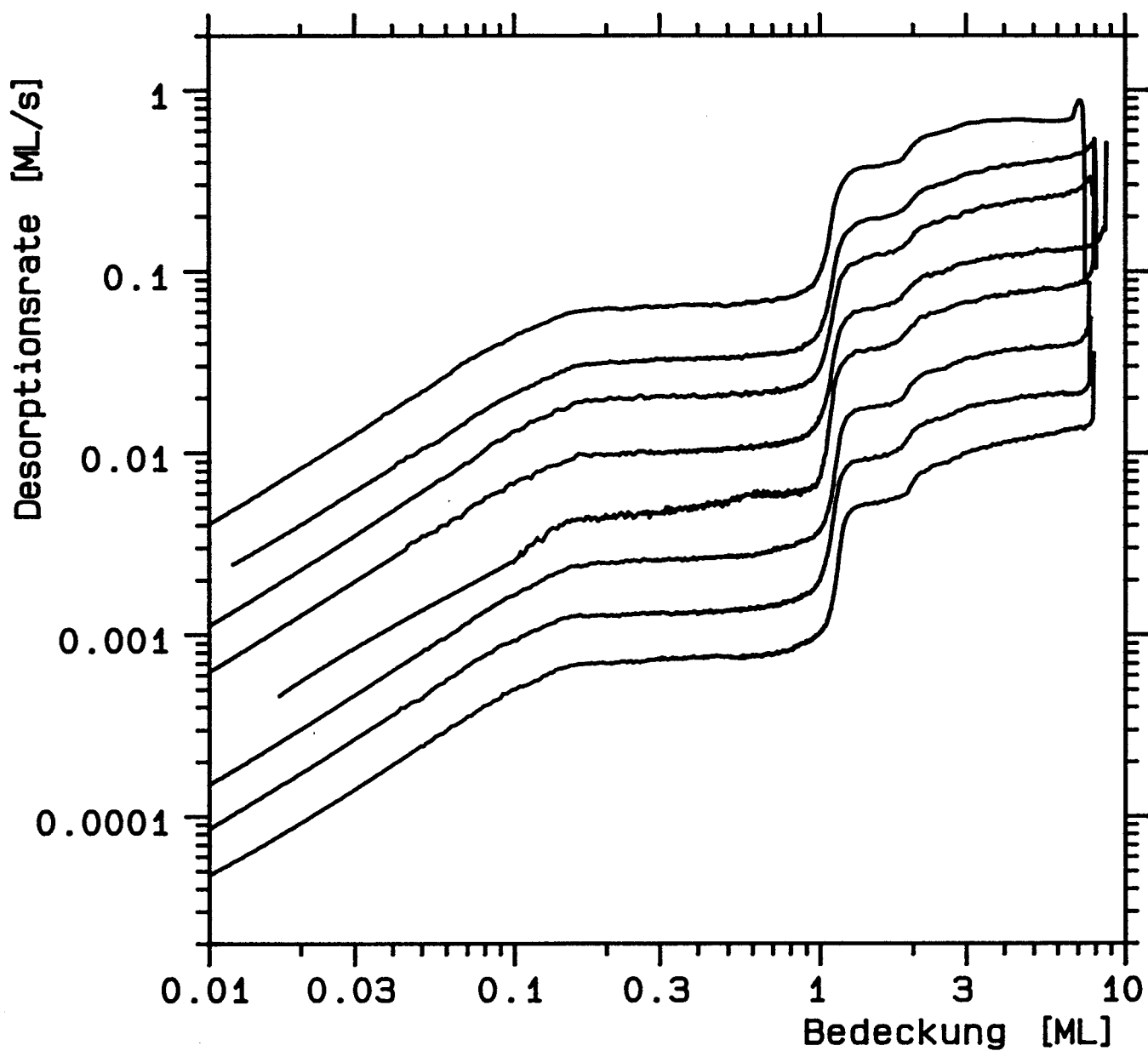


Abbildung V.F.37: Ein Satz von Argon-ITPD-Spektren der Multilagen für variierte Temperatur (zwischen 28 und 31.5 K in 0.5 K-Schritten). Die Startbedeckung betrug  $\Theta_{\text{multi}} \approx 8 \text{ ML}$ . Die Abszisse gibt die Bedeckung in den Multilagen an.

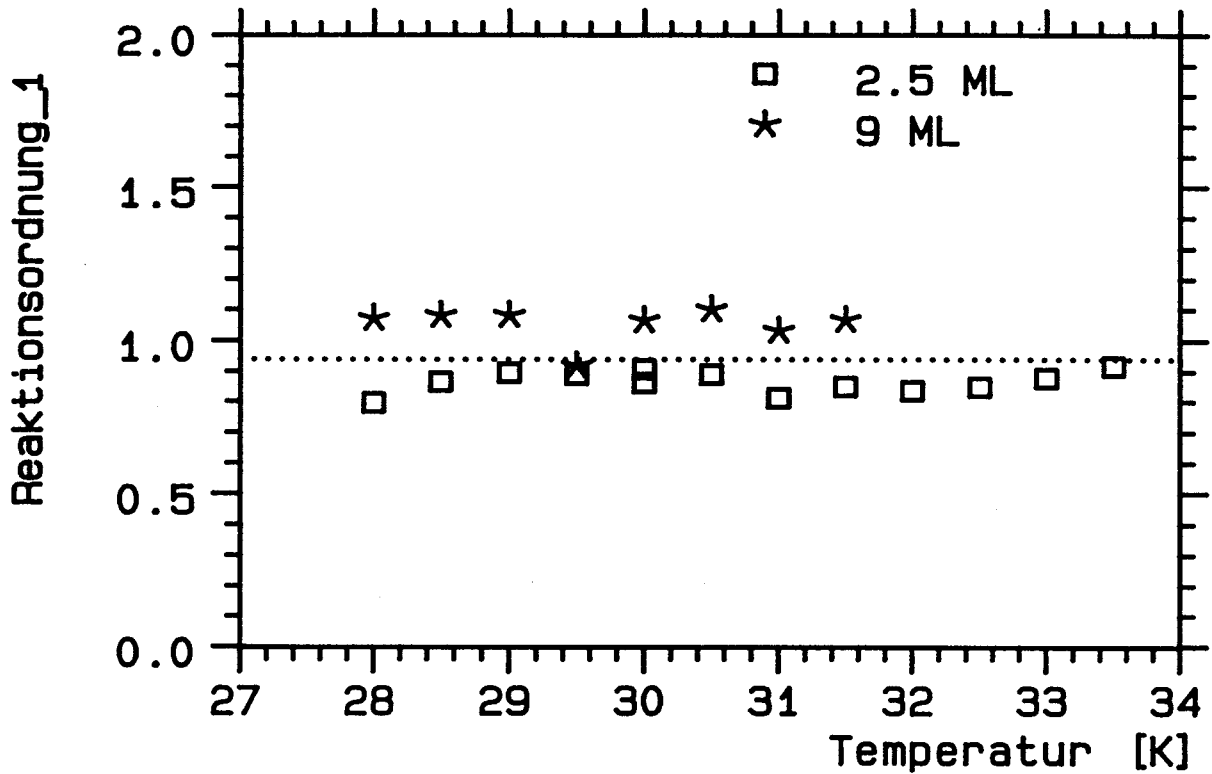


Abbildung V.F.38: Ordnung des NB-Regimes der 2. Lage gegen die Temperatur für die in Abb. V.F.36 und 37 gezeigten Argon-Multilagen-Spektren mit Gesamtbedeckungen von ca. 2.5 und 9 ML, also  $\Theta_{\text{multi}} \approx 1.5$  und 8.

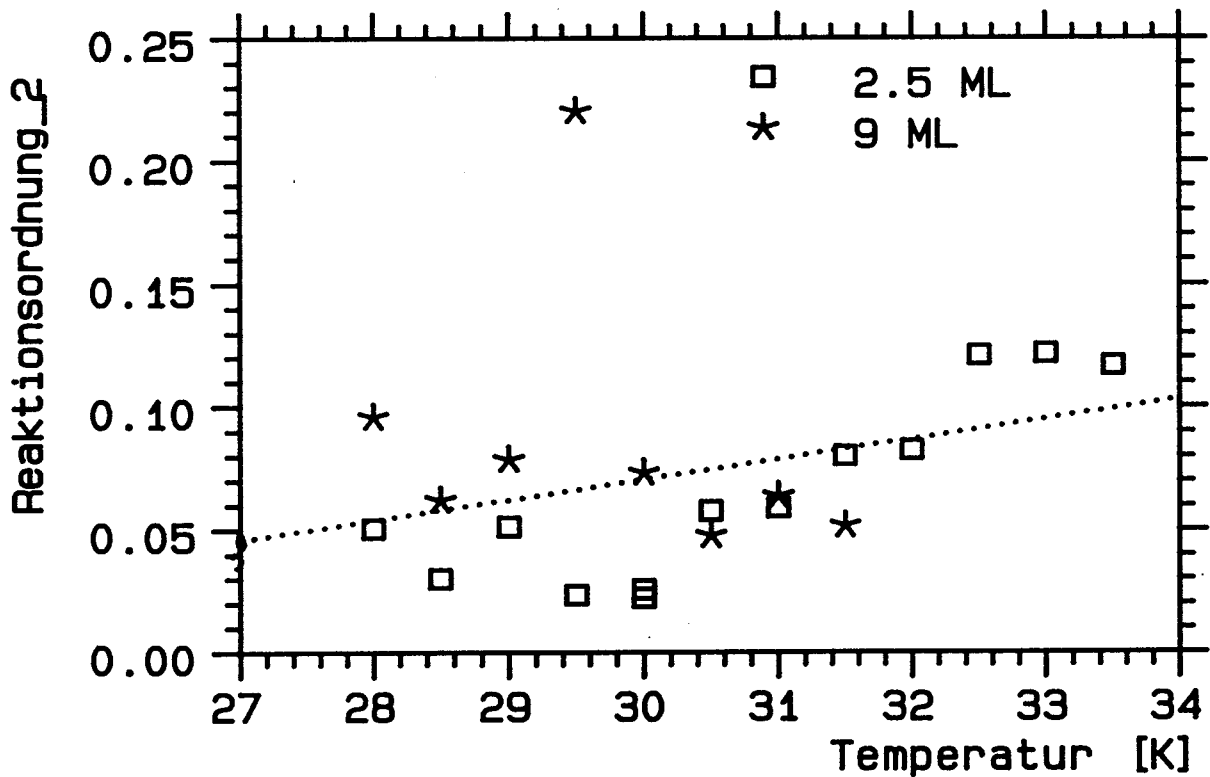


Abbildung V.F.39: Temperaturabhängigkeit der Ordnung des HB-Regimes der 2. Lage Argon aus ITPD-Spektren. Es sind die in Abb. V.F.36 und 37 gezeigten Spektrensätze ausgewertet.

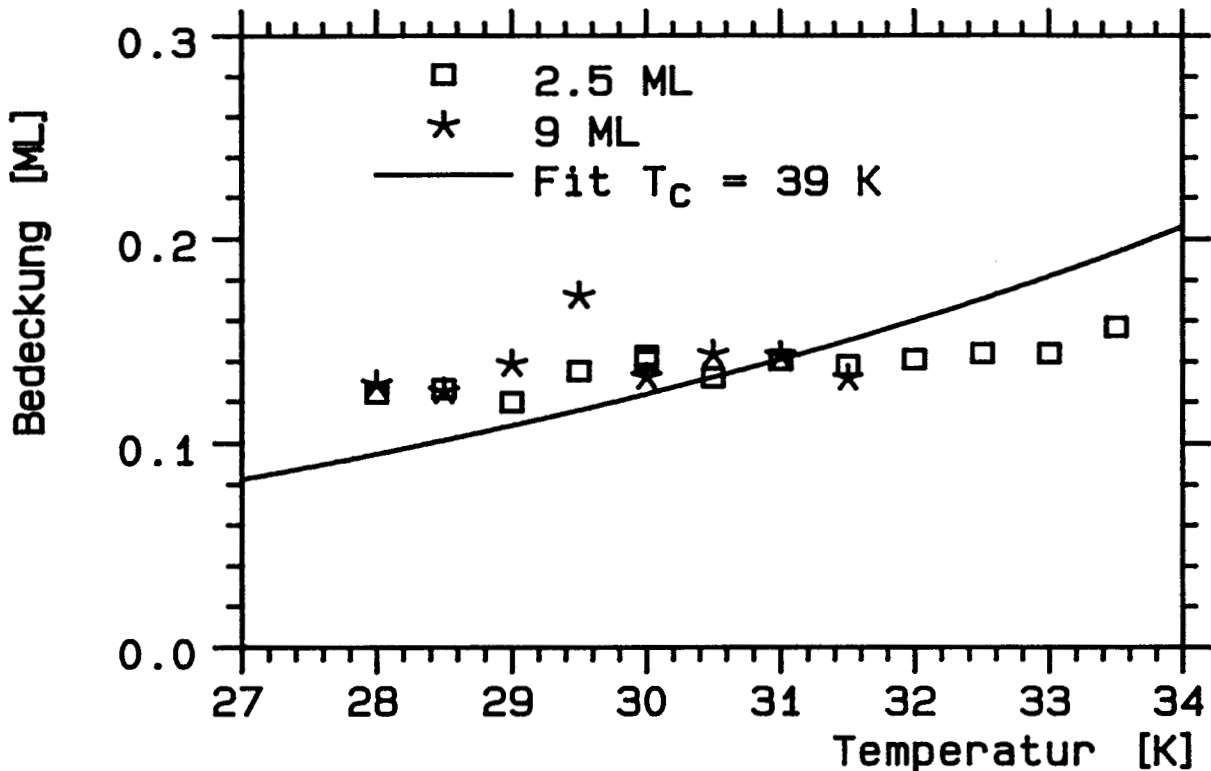


Abbildung V.F.40: Regimegrenze der 2. Lage von Argon für Argon-ITPD-Spektren mit verschiedener Startbedeckung (angegeben ist die Gesamtbedeckung). Die Fitkurve zeigt die Phasengrenze in Bragg-Williams-Näherung.

Bereich abgrenzbar, der in Abb.35 ausgewertet wurde.

Die Ordnung des HB-Regimes hingegen weist einen leichten Anstieg mit der Desorptionstemperatur auf (Abb.39), der jedoch aufgrund der Streuung der Meßpunkte nicht unbedingt signifikant ist. Der Mittelwert ist mit den bedeckungsvariieren Messungen kompatibel.

Für den Vergleich mit der Theorie ist der Verlauf der Regimegrenze von Interesse. In Abb.33 wurde die Grenze als Schnittpunkt der Fitgeraden des HB-Bereichs und des Bereichs zwischen 0.05 und 0.15 ML in der 2. Lage definiert. Für den Vergleich mit der Theorie ist eher das Regime von 0.02 bis 0.05 ML mit der 2D-Gasphase vergleichbar (bei noch kleineren Bedeckungen werden die Fehler durch den Untergrund unkalkulierbar). In Abb.40 ist daher der Schnittpunkt der Fitgeraden dieses Bereichs mit den Fitgeraden des HB-Regimes dargestellt. Aufgrund der anderen Definition erwartet man geringe Abweichungen. Abb.40 zeigt einen weitgehend temperaturunabhängigen Verlauf, der mit Abb.33 weitgehend übereinstimmt. Mittels der Bragg-Williams-Näherung ergibt sich aus dem Mittelwert 0.14 ML in der 2. Lage bei 31 K eine kritische Temperatur von 39 K. Der theoretische Grenzverlauf ist eingezeichnet, es wird deutlich, daß Theorie und Experiment weit auseinanderklaffen.

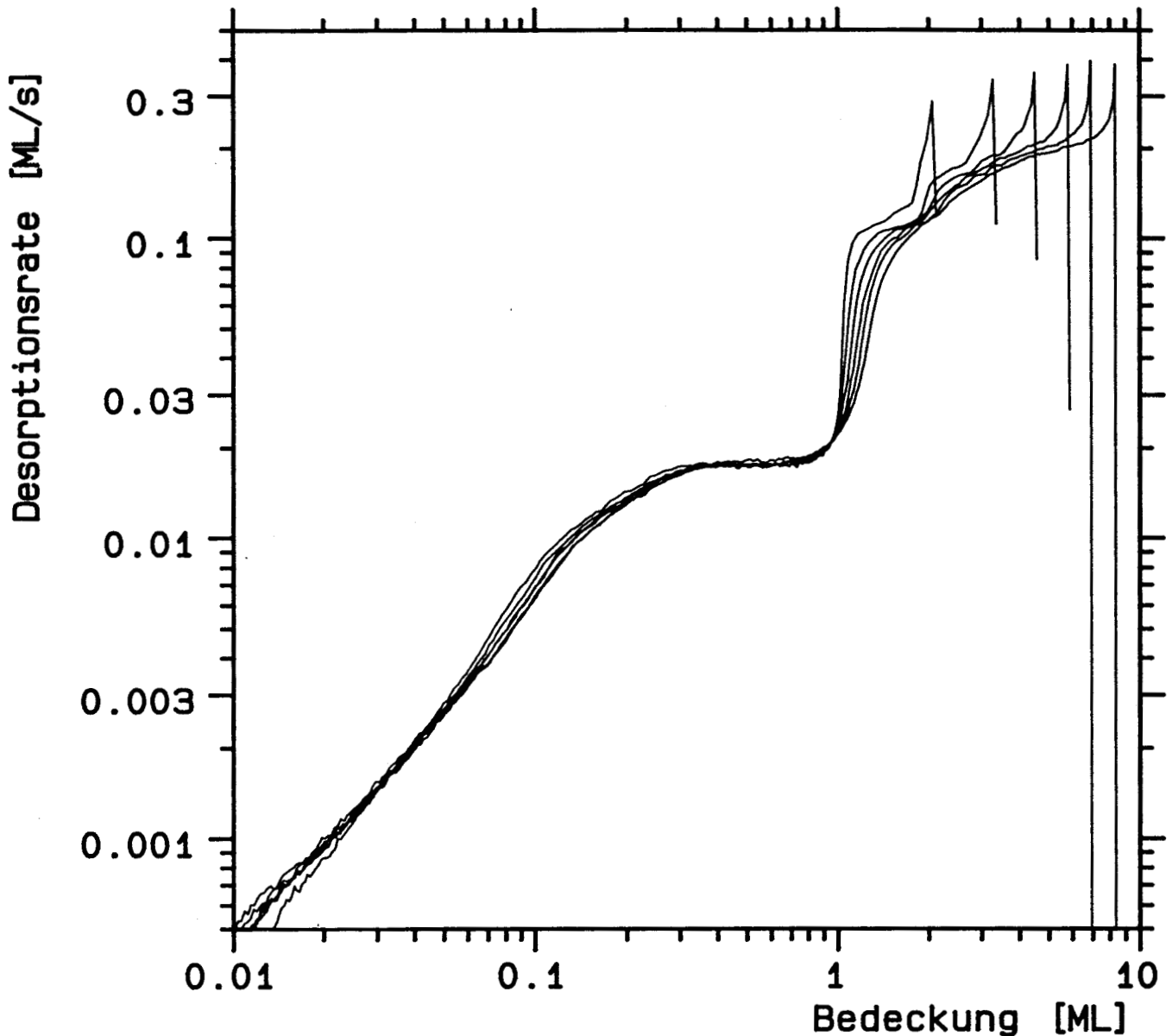


Abbildung V.F.41: ITPD-Spektren der Krypton-Multilagen für verschiedene Startbedeckungen  $\Theta_{multi}$  bei 42 K. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an.

#### V.F.4.c Krypton

Auch bei Krypton steht keine Bedeckungsvariation innerhalb der 2. Lage zur Verfügung. In Abb.41 wird die Bedeckung oberhalb der 2. Lage auf der Probe C2 verändert. Die Desorptionstemperatur beträgt 42 K.

Anhand der Stufung der Rate kann man die Lagen bis einschließlich der 4. unterscheiden. Temperaturgradienten führen wieder zu Veränderungen in der 2. Lage, abhängig von der Dicke der darüberliegenden Schicht, wie sie schon bei Argon diskutiert wurden. Der Vergleich mit der Simulation fällt bei Krypton weitgehend ähnlich aus wie bei Neon, lediglich die Ordnung des NB-Bereichs weicht von dem bei Neon gefundenen Wert 3 ab,

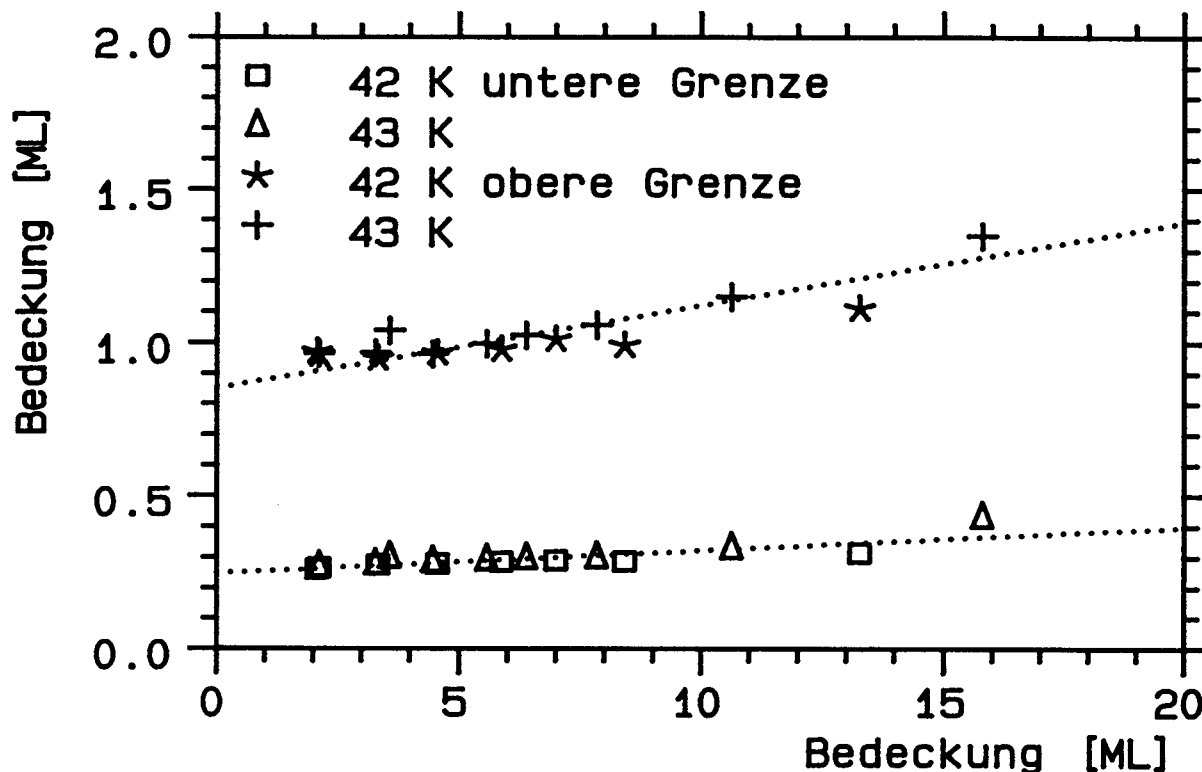


Abbildung V.F.42: Obere und untere Plateaugrenze der 2. Lage in den Krypton-ITPD-Spektren von Abb. V.F.41 und einem weiteren Spektrensatz bei 43 K, aufgetragen gegen die Bedeckung ohne die 1. Lage.

sie liegt nahe 1 und ist damit in guter Übereinstimmung mit der Simulation.

Abb.42 zeigt die Grenzen des HB-Regimes. In die Auswertung wurden die Spektren der Abb.41 sowie IPTD-Spektren bei 43 K einbezogen. Das Regime wird wieder durch darüberliegende Lagen vergrößert, da sich Desorption aus unterschiedlich restbedeckten Bereichen der Probe überlagert. Parallel dazu steigt die Ordnung im HB-Regime (Abb.43). Das NB-Regime wird davon nicht beeinflusst (Abb.44).

Auch bei Krypton-Multilagen spielt die Desorptionstemperatur eine untergeordnete Rolle. Abb.45 zeigt Desorption aus einer 5 ML - Schicht auf der Probe C2 zwischen 38 und 46 K. Abb.46 ist durch die Desorption von 9 ML im gleichen Temperaturbereich entstanden.

Im Wesentlichen kann man die Spektren durch Parallelverschiebung ineinander überführen. Bei den höheren Temperaturen steigt der Heizstrom, die Temperaturgradienten wachsen ebenfalls. Die Struktur dieser Spektren ist daher weniger gut aufgelöst. Auch die Dicke der Schicht ist wichtig (5 ML / 9 ML).

Die Auswertung der Ordnung des NB-Regimes ergibt Temperaturunabhängigkeit (Abb.47). Die verschiedenen mittleren Ordnungen der beiden Serien sind vermutlich auf die unterschiedliche Gesamtbedeckung zurückzuführen, durch die auch im NB-Regime eine Überlagerung der Raten stattfindet.

Die Ordnung des HB-Regimes weist hingegen eine deutliche, mit der Temperatur steigende Tendenz auf (Abb.48). Die beiden Serien weichen relativ wenig voneinander

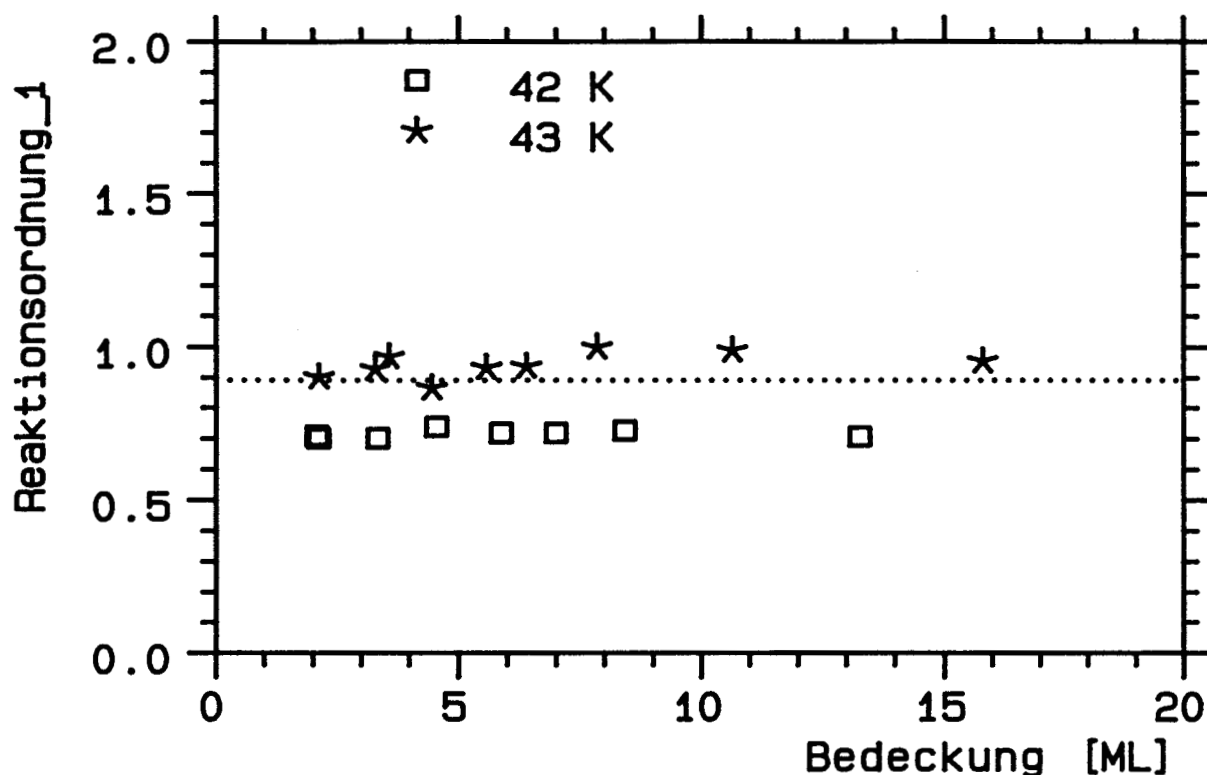


Abbildung V.F.43: Reaktionsordnung des HB-Regimes der 2. Lage für die zu Abb. V.F.42 gehörenden Krypton-Multilagen-Spektren. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 1. Lage an.

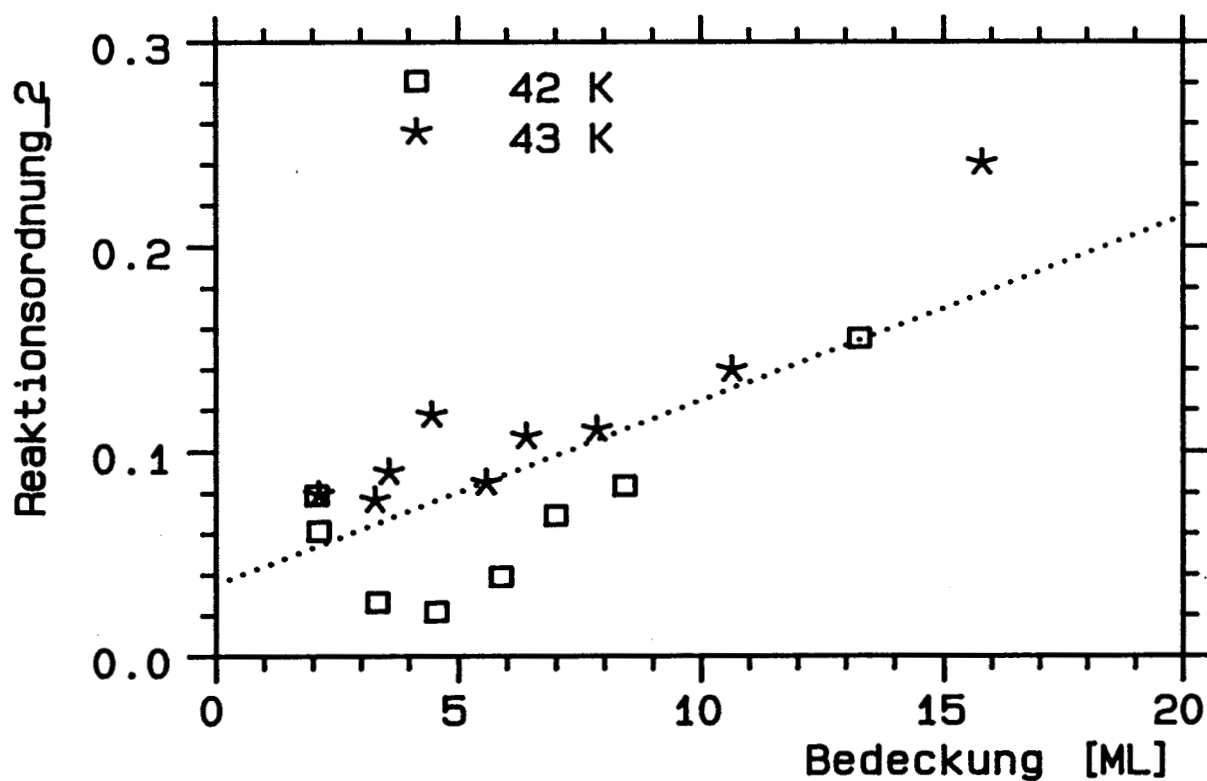


Abbildung V.F.44: Reaktionsordnung des NB-Regimes der 2. Lage für die in Abb. V.F.42 bereits ausgewerteten ITPD-Spektren der Krypton-Multilagen. Die Abszisse gibt die Bedeckung ohne die 1. Lage an.

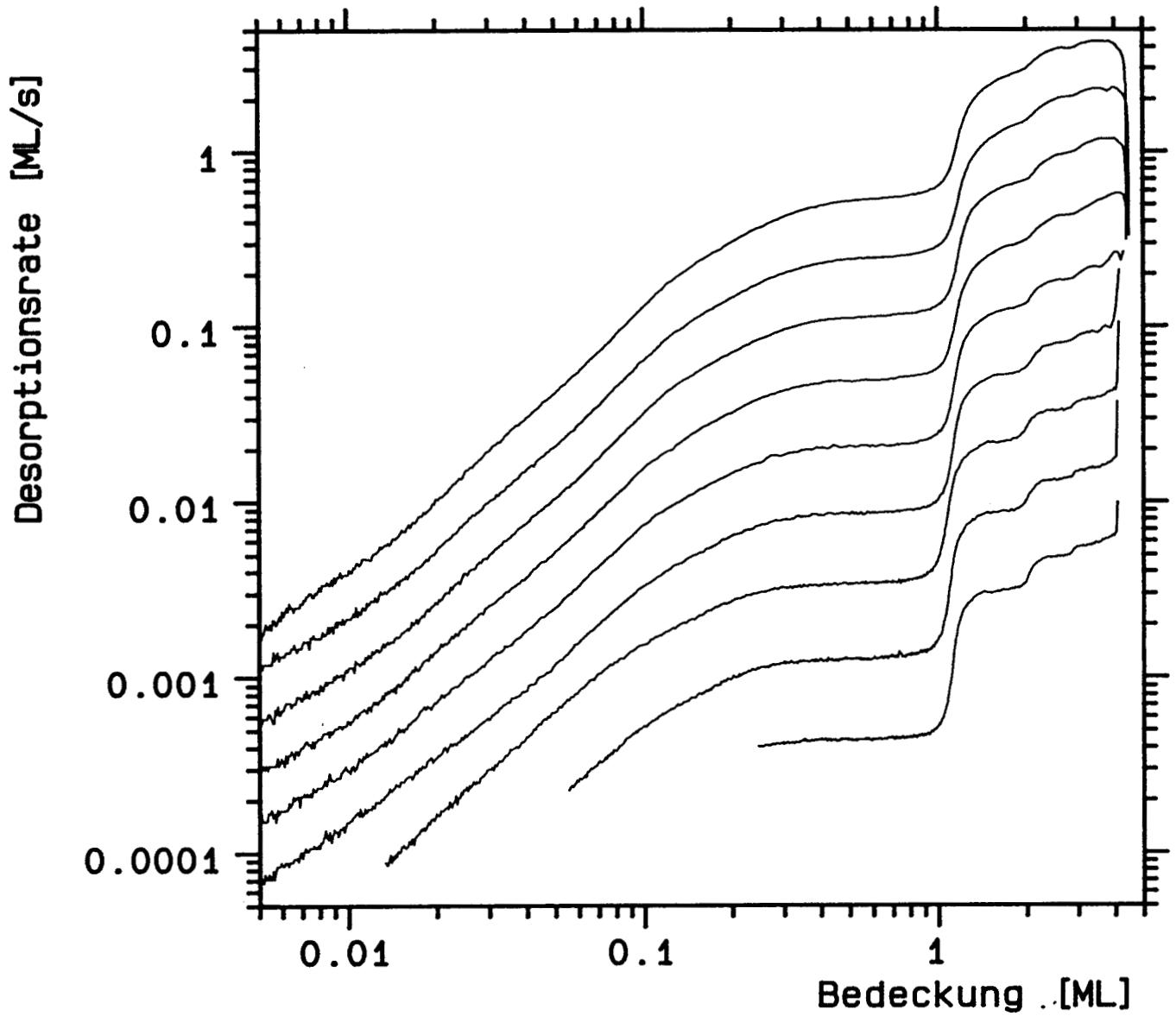


Abbildung V.F.45: ITPD-Spektren der Krypton-Multilagen für Temperaturen zwischen 38 und 46 K (in 1 K-Schritten). Die Startbedeckung ( $\Theta_{multi} \approx 4$  ML, also Gesamtbedeckung 5 ML) wurde direkt dosiert. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an.

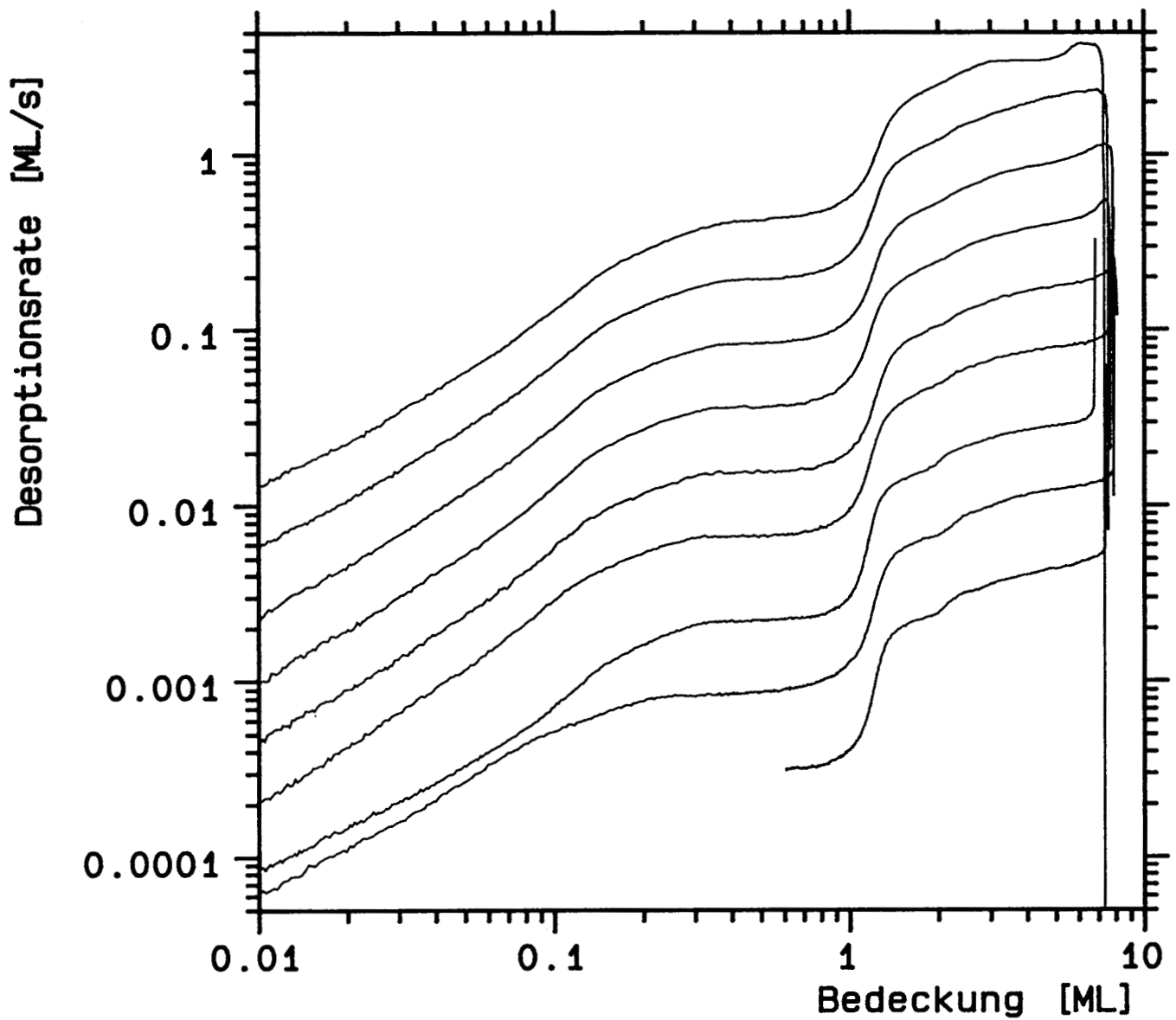


Abbildung V.F.46: Ein weiterer Satz von Krypton-ITPD-Spektren der Multilagen für variierte Temperatur (zwischen 38 und 46 K in 1 K-Schritten). Die Startbedeckung betrug  $\Theta_{\text{multi}} \approx 8$  ML. Die Abszisse gibt die Bedeckung in den Multilagen an.



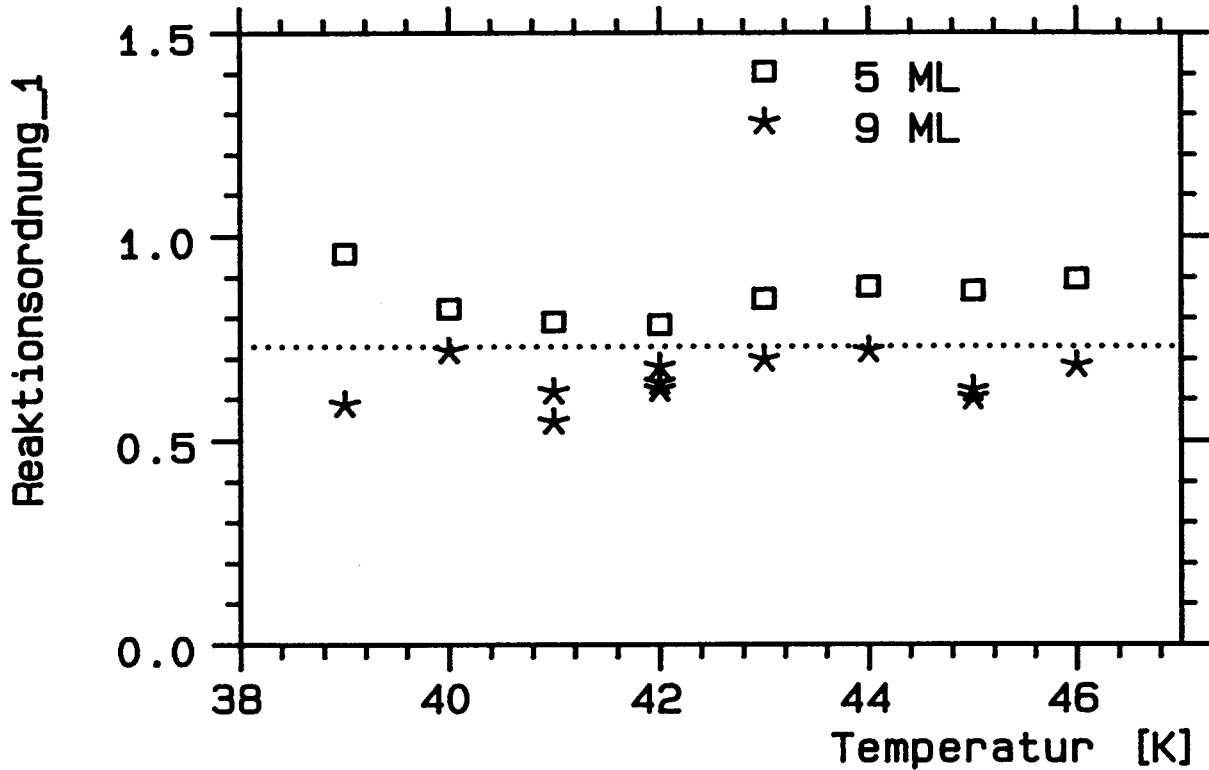


Abbildung V.F.47: Ordnung des NB-Regimes der 2. Lage gegen die Temperatur für die in Abb. V.F.45 und 46 gezeigten Krypton-Multilagen-Spektren mit Gesamtbedeckungen von ca. 5 und 9 ML, also  $\Theta_{multi} \approx 4$  und 8 ML.

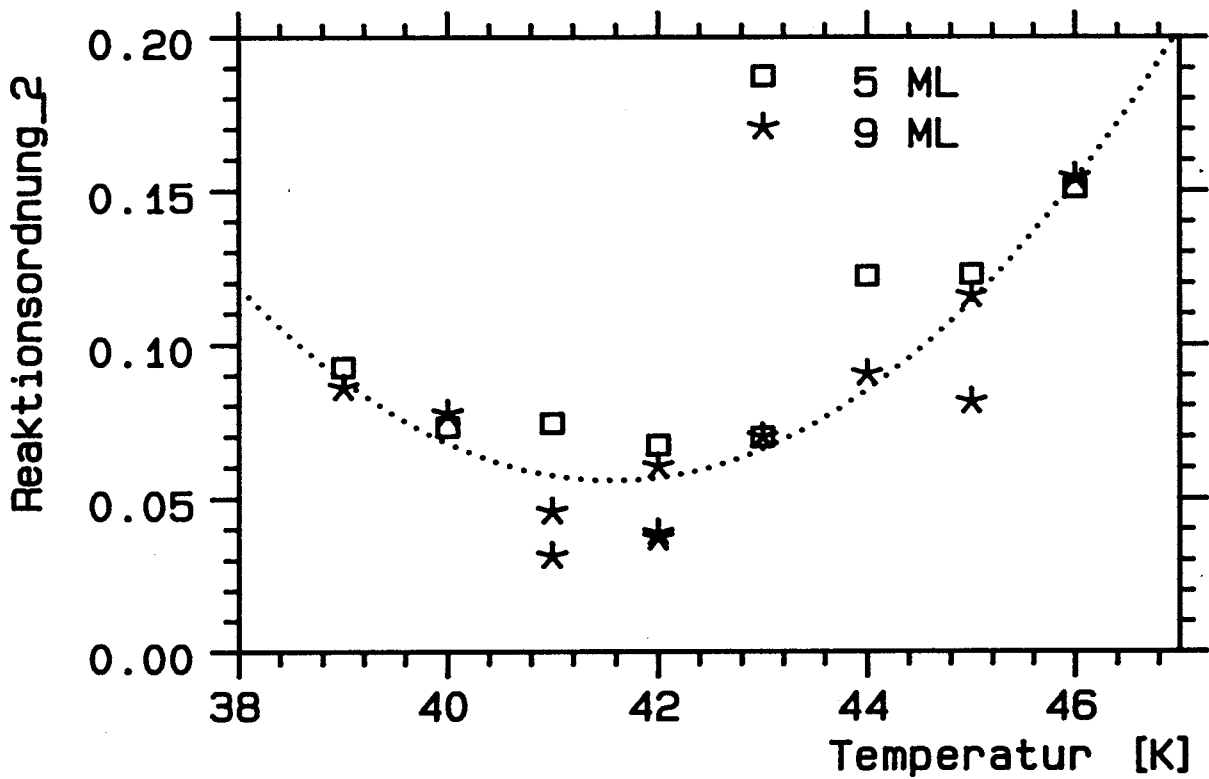


Abbildung V.F.48: Temperaturabhängigkeit der Ordnung des HB-Regimes der 2. Lage Krypton aus ITPD-Spektren. Es sind die in Abb. V.F.45 und 46 gezeigten Spektrensätze ausgewertet.

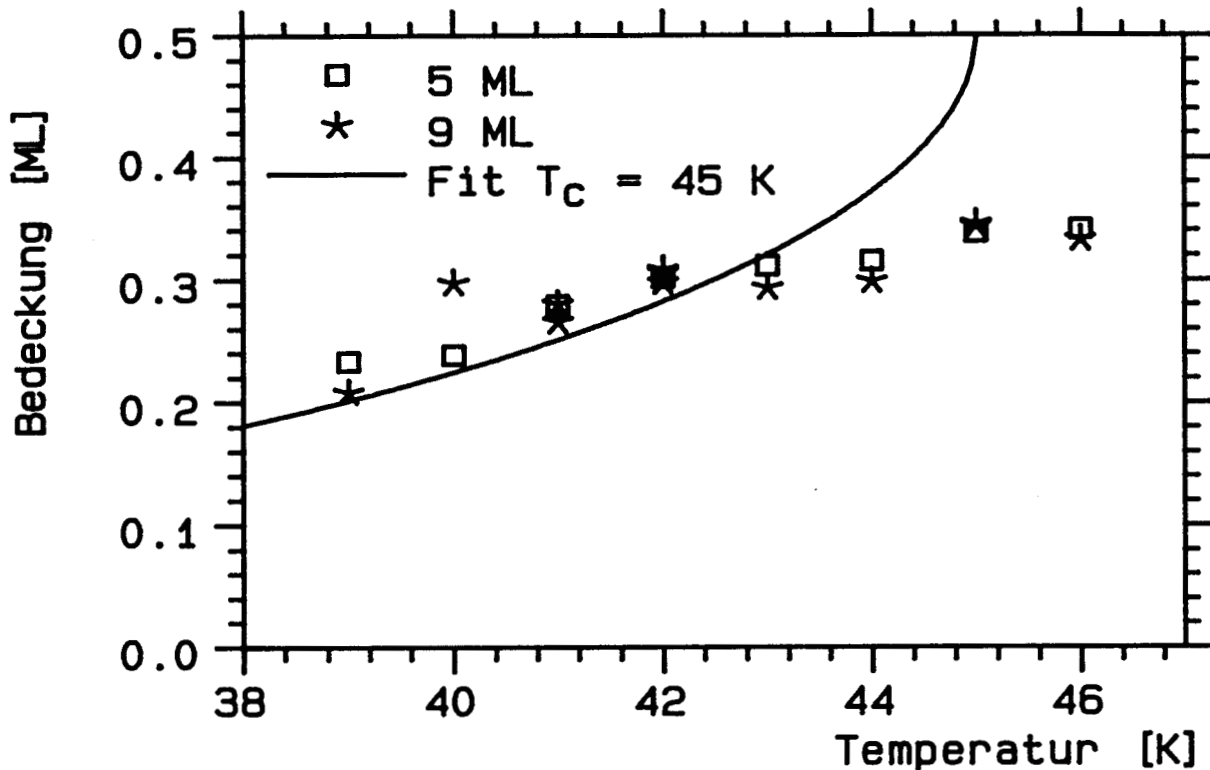


Abbildung V.F.49: Regimegrenze der 2. Lage von Krypton für Krypton-ITPD-Spektren mit verschiedener Startbedeckung (angegeben ist die Gesamtbedeckung). Fitkurve: Phasengrenze in Bragg-Williams-Näherung.

ab. Das Ansteigen der Ordnung bei niedrigen Temperaturen ist vermutlich auf Probleme bei Abziehen des Untergrundes zurückzuführen. Am oberen Ende der Temperaturskala ist die Ordnungsänderung durch die endliche Wärmeleitfähigkeit der Probe, die sich bei den dort notwendigen höheren Heizströmen stärker auswirkt, verursacht.

In Abb.49 sind schließlich die Grenzen des HB-Regimes abgebildet. Die untere Grenze des Koexistenzbereichs steigt geringfügig mit der Temperatur an, die obere Grenze bleibt konstant. Geht man von einer Grenze bei 0.25 ML in der 2. Lage bei 42 K aus, so ergibt sich aus der Bragg-Williams-Näherung eine kritische Temperatur von 45 K. Für diese Temperatur sagt die Näherung voraus, daß der Koexistenzbereich verschwindet. Die Abbildung, in die die Grenze eingezeichnet ist, zeigt, daß Näherung und Experiment keinesfalls übereinstimmen.

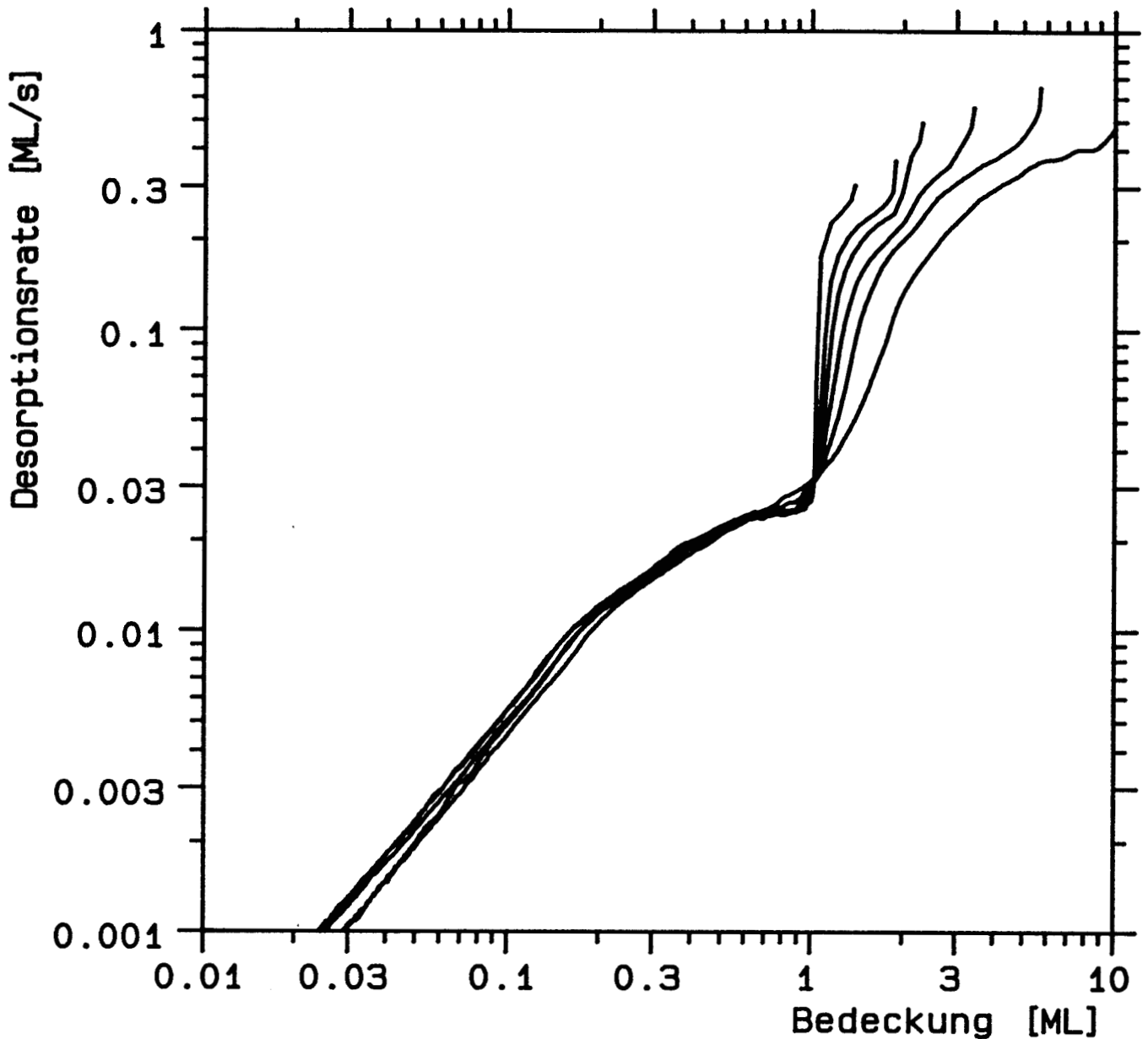


Abbildung V.F.50: ITPD-Spektren der Xenon-Multilagen für verschiedene Startbedeckungen  $\Theta_{multi}$  bei 59 K auf der Probe C2. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an.

#### V.F.4.d Xenon

Im Kapitel F.1 wurde die Verrundung der Maxima in der Xenondesorption auf Temperaturgradienten zurückgeführt. Man kann also davon ausgehen, daß auch die isotherme Desorption davon betroffen ist. Abb.50 zeigt, daß dies zutrifft. Wieder wird die Flanke zwischen der 2. und 3. Lage verschmiert, und bei höheren Bedeckungen verhindert auch der Unterschied der Desorptionsraten zwischen den Lagen nicht mehr, daß auch sie beeinflusst werden. Die Desorption findet bei 59 K von der Probe C2 statt. Der, relativ zu den leichteren Edelgasen, hohe Temperaturgradient auf der Probe, vergrößert durch den hier höheren Heizstrom, mittelt die Stufen in der Rate oberhalb der 3. Lage weg. Im Bereich

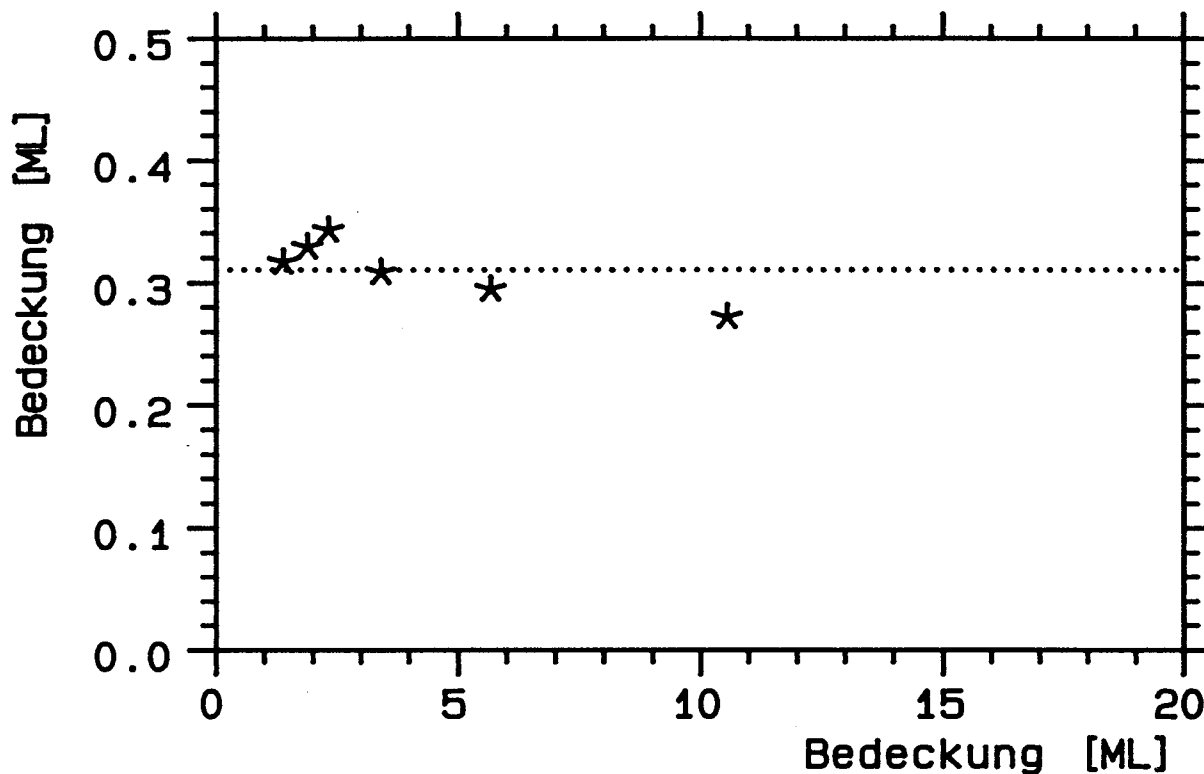


Abbildung V.F.51: Grenze von HB- und NB-Regime der 2. Lage in den Xenon-ITPD-Spektren von Abb. V.F.50, aufgetragen gegen die Startbedeckung ohne die 1. Lage.

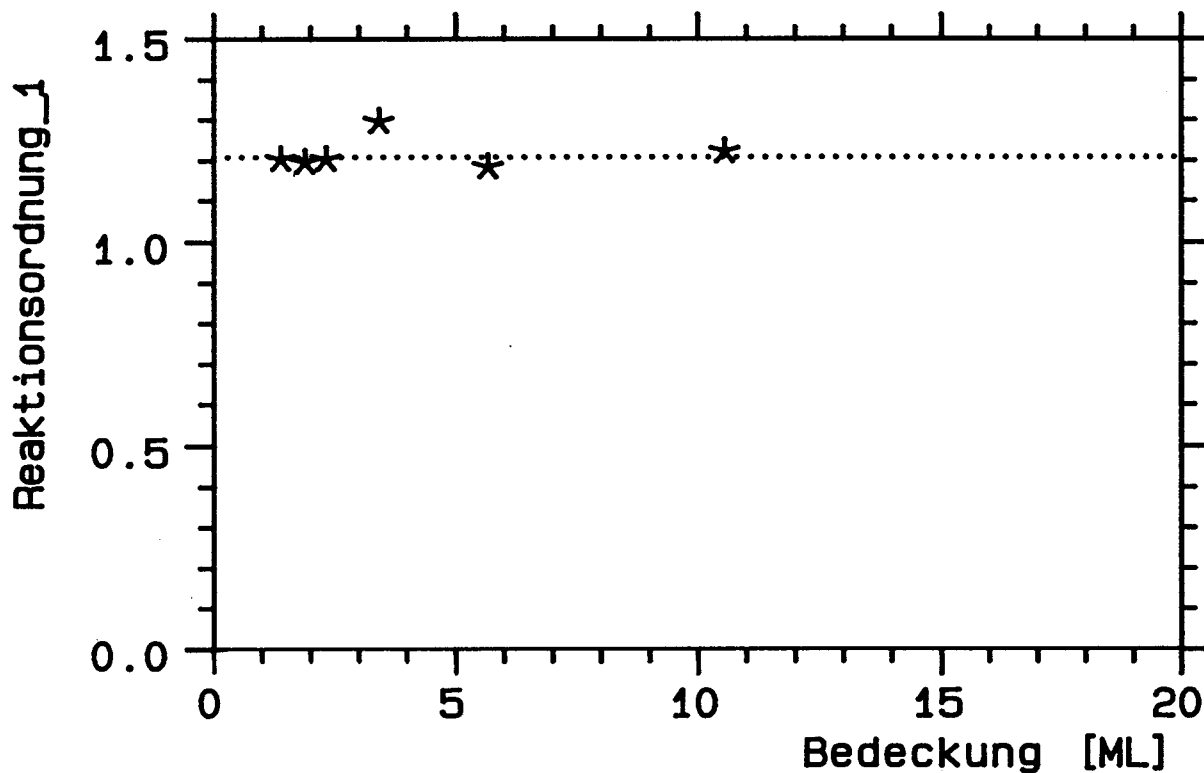


Abbildung V.F.52: Ordnung des NB-Regimes der 2. Lage für die in Abb. V.F.50 gezeigten ITPD-Spektren der Xenon-Multilagen. Die Abszisse gibt die Bedeckung ohne die 1. Lage an.

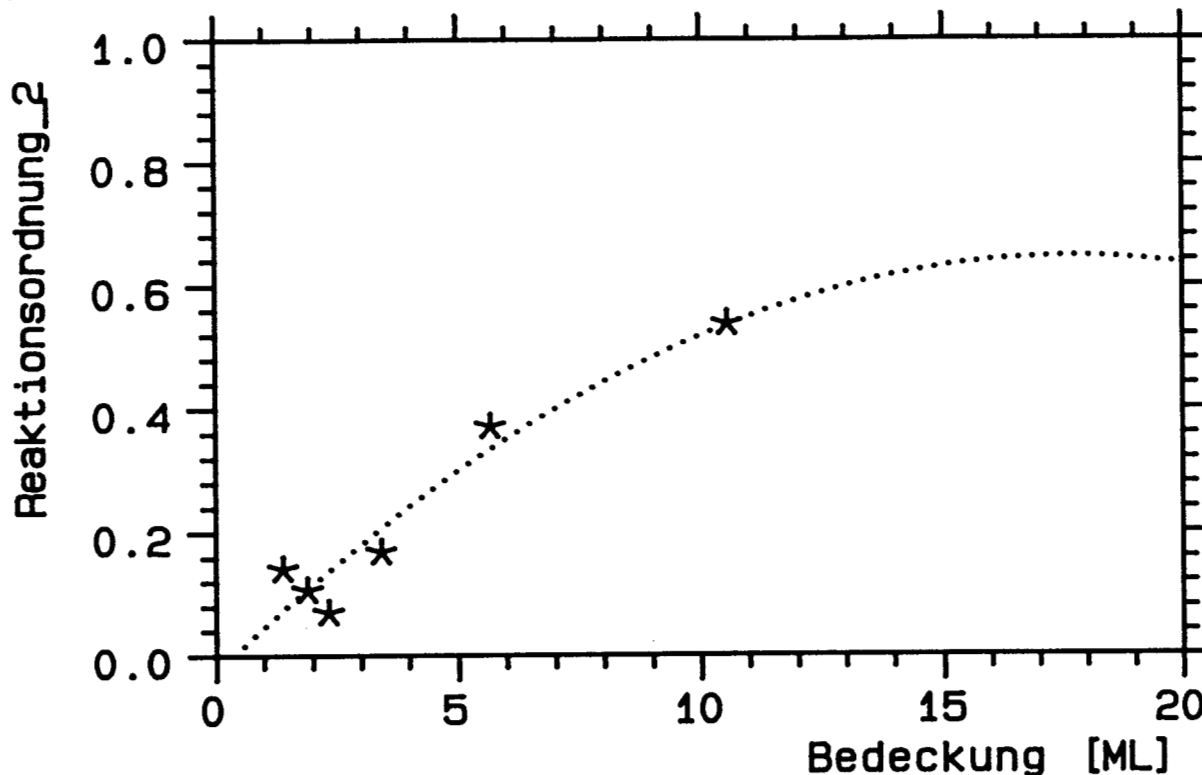


Abbildung V.F.53: Reaktionsordnung des HB-Regimes der 2. Lage für die Xenon-Multilag-Spektren aus Abb. V.F.50. Die Abszisse gibt die Startbedeckung ab der 1. Lage an.

der 2. Lage kann die Rate in drei Regime eingeteilt werden. Das HB-Regime reicht von ca. 0.6 bis 1 ML in der 2. Lage und zeigt annähernd 0. Ordnung. Das NB-Regime reicht bis 0.15 ML bei einer Ordnung nahe 1. Dazwischen tritt ein Bereich mit Ordnung ca. 0.75 auf. In der Simulation wurde kein Modell untersucht, das ein Äquivalent zu diesen 3 Regimen bietet. Für das HB- und NB-Regime gelten im Vergleich mit der Simulation im wesentlichen die gleichen Argumente, die schon bei Neon Gültigkeit hatten.

In Abb.51 ist der Verlauf der Grenze zwischen dem HB- und NB-Regime dargestellt. Wie bei Argon wurde für den Vergleich mit der Theorie der dazwischenliegende Bereich, für den es kein Äquivalent gibt, ausgespart. Die Grenze hängt nur wenig von der Zahl der darüber adsorbierten Lagen ab, wie auch die Ordnung im NB-Bereich (Abb.52). Die Ordnung des HB-Regimes hingegen wächst stark mit der Gesamtbedeckung, der Einfluß der Überlagerung der Raten von Probenbereichen mit unterschiedlicher Temperatur ist stark (Abb.53; das Sättigen des strichlierten Verlaufs bei ca.  $m = 0.65$  ist durch weitere Meßpunkte oberhalb von 20 ML gerechtfertigt).

Die Variation der Desorptionstemperatur zwischen 54 und 64 K bei konstanter Startbedeckung ist in Abb.54 dargestellt. Für die Ordnung im NB-Regime ergibt sich ein leichter Anstieg mit der Temperatur, der vermutlich durch Untergrundprobleme bei kleinen Raten hervorgerufen wird (Abb.55). Die Ordnung des HB-Regimes wächst kontinuierlich von 0.2 auf 0.6 (Abb.56).

Die Grenzen des Koexistenzbereichs sind in Abb.57 dargestellt. Die untere Grenze

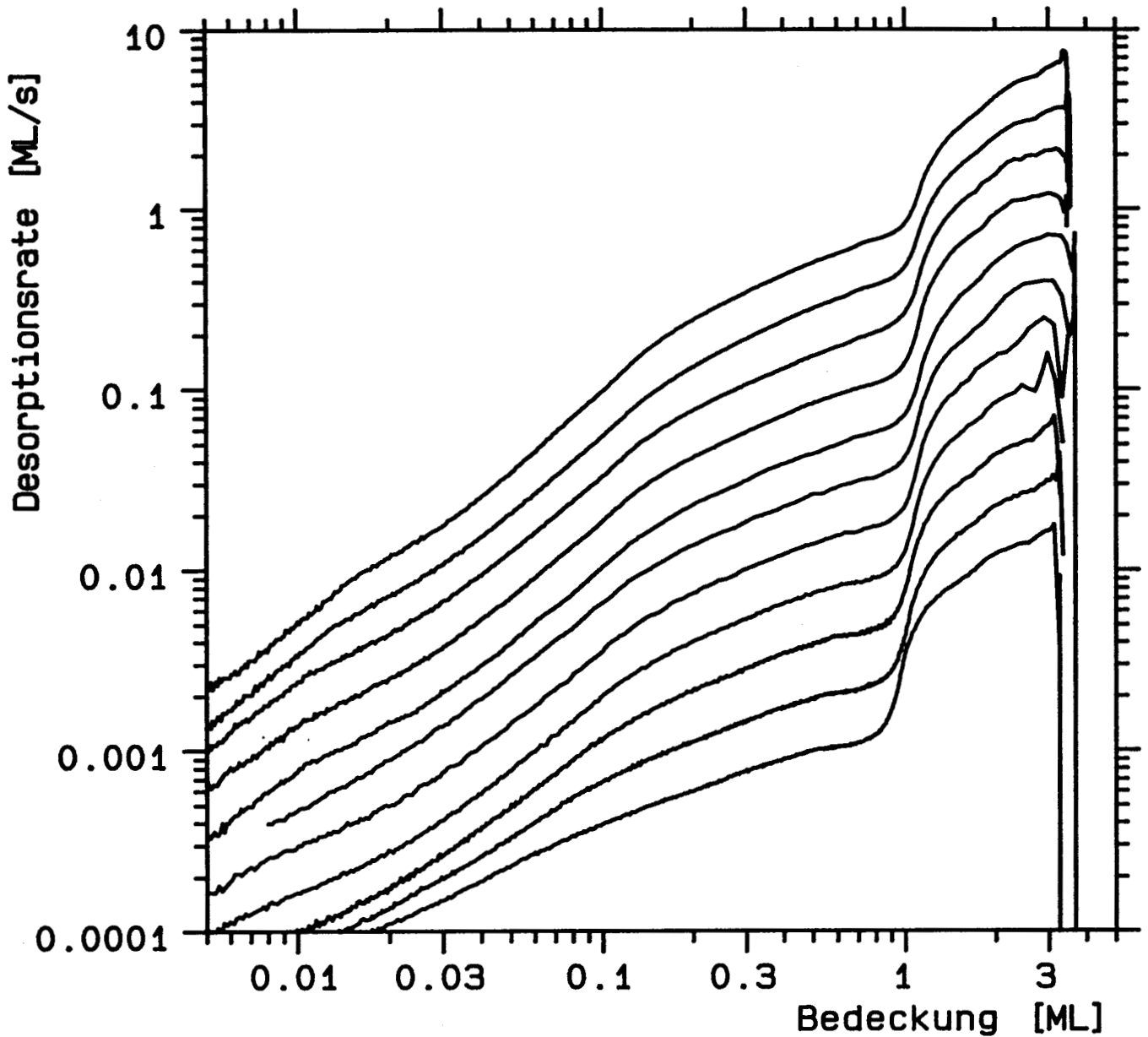


Abbildung V.F.54: ITPD-Spektren der Xenon-Multilagen für Temperaturen zwischen 54 und 64 K (in 1 K-Schritten). Die Startbedeckung ( $\Theta_{\text{multi}} \approx 3.5$  ML, also Gesamtbedeckung 4.5 ML) wurde direkt dosiert. Die Abszisse gibt die Bedeckung ab der 2. Monolage an.

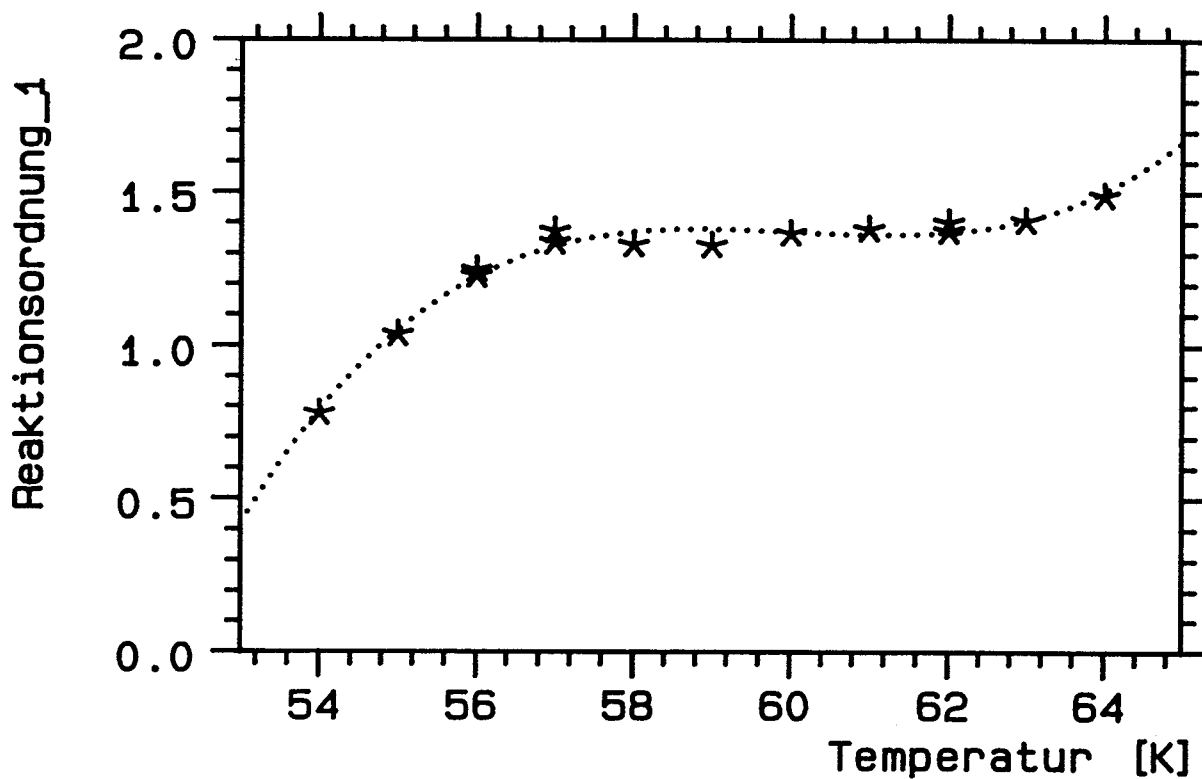


Abbildung V.F.55: Ordnung des NB-Regimes der 2. Lage gegen die Temperatur für die in Abb. V.F.54 gezeigten Xenon-Multilagen-Spektren.

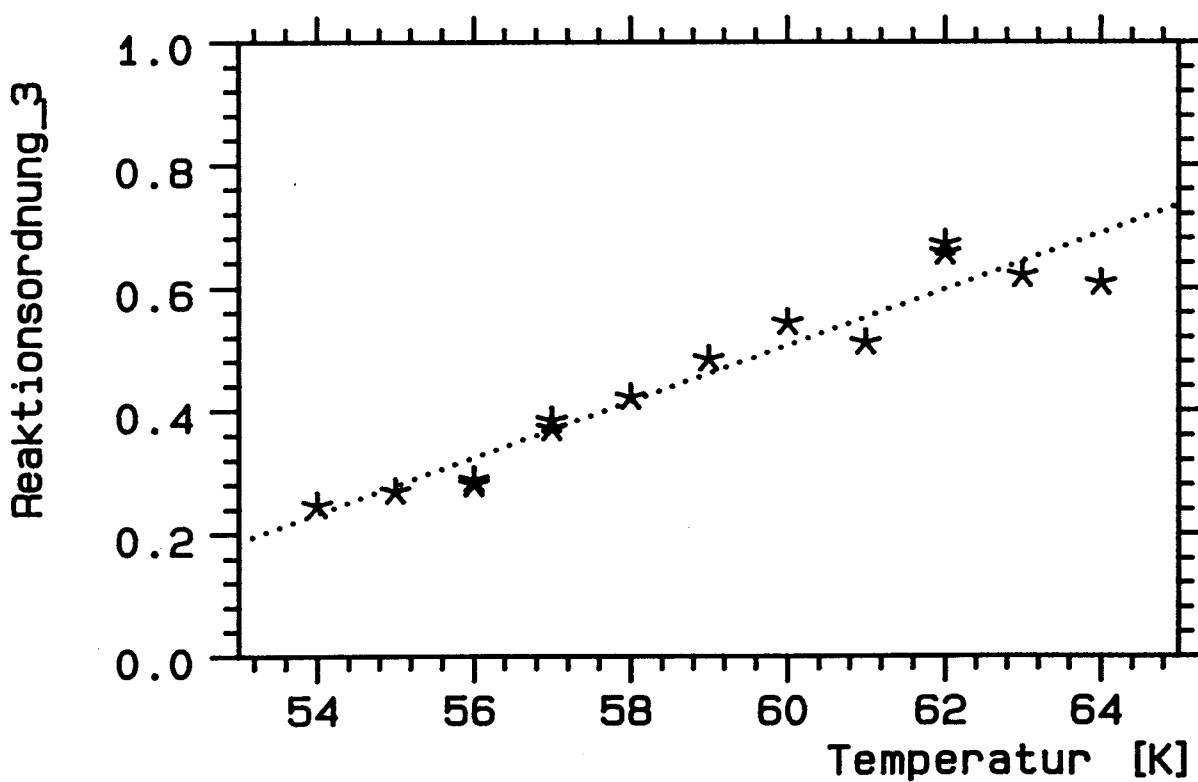


Abbildung V.F.56: Temperaturabhängigkeit der Ordnung des HB-Regimes der 2. Lage Xenon aus den ITPD-Spektren der Abb. V.F.54.

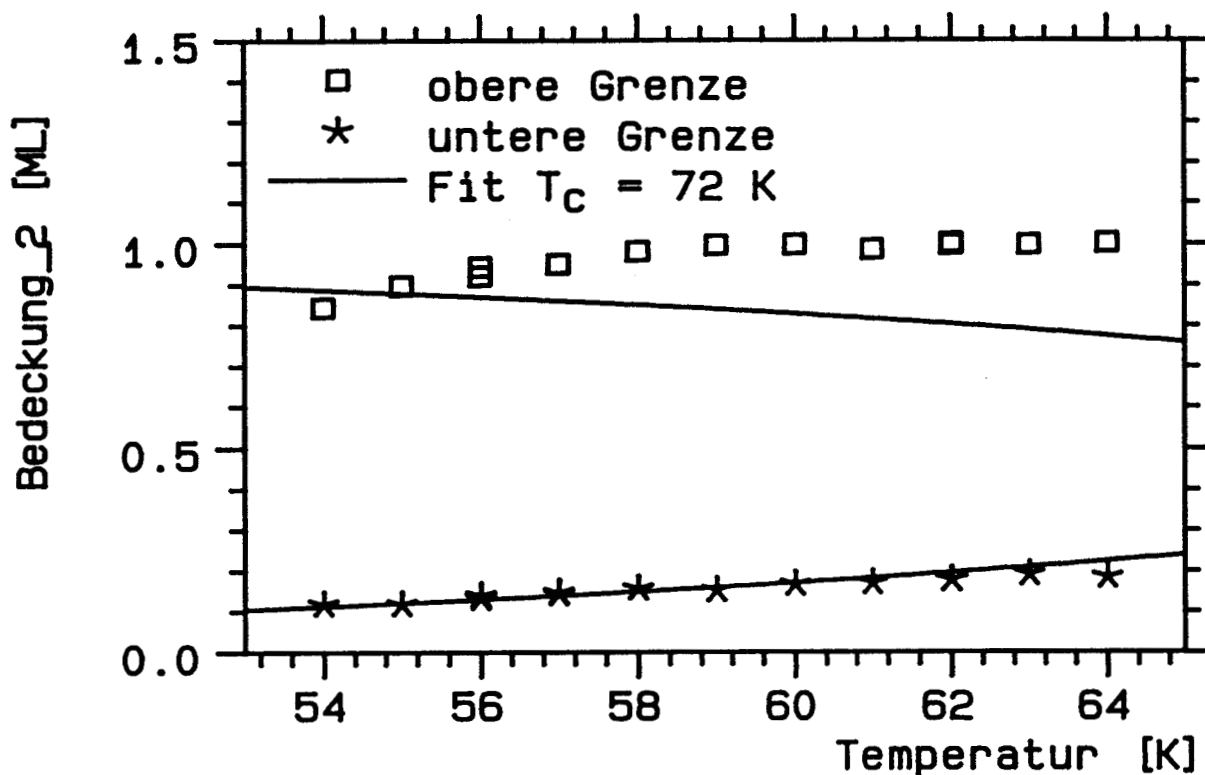


Abbildung V.F.57: Obere und untere Phasengrenze der 2. Lage von Xenon für die Xenon-ITPD-Spektren der Abb. V.F.54. Die Fitkurve stellt die Phasengrenze in Bragg-Williams-Näherung dar (Fitparameter  $T_C$ ).

wächst kontinuierlich mit der Temperatur, die obere ist ab ca. 58 K konstant. Geht man von 0.16 ML in der 2. Lage und 59 K aus, so beträgt die kritische Temperatur in der Bragg-Williams-Näherung 72 K. An der unteren Grenze sind Theorie und Experiment recht gut in Einklang, an der oberen Grenze herrscht keinerlei Übereinstimmung.

Auch für die Multilagen von Xenon fällt also der Vergleich mit der Simulation unbefriedigend aus. Weder der Temperaturverlauf der Regimegrenzen noch der Bedeckungsverlauf kann erklärt werden. Wie in den meisten Fällen, liefert auch hier das Nichtgleichgewichtsmodell 3 die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. So scheint es prinzipiell möglich, zumindest durch erheblich kompliziertere Randfunktionen den Bedeckungsverlauf zu erklären.



## V.G Entmischung der Isotope in homogenen Neon-Schichten

Im Kapitel V.C wurden die Austauschprozesse zwischen Neonlagen beschrieben, wie sie bei Adsorption und Desorption auftreten. Zur Beobachtung wurden die einzelnen Lagen gezielt mit unterschiedlichen Isotopen belegt und die Konzentration im Desorptionsstrom als Funktion der Bedeckung aufgezeichnet. Wenn die aktuelle Bedeckung unter 1 ML gefallen ist, kann während der Desorption kein Austausch mehr stattfinden, da kein Reservoir mehr zur Verfügung steht. Trotzdem wurde auch in diesem Fall eine Bedeckungsabhängigkeit der Konzentration beobachtet. Zwei Typen von Erklärung kommen in Betracht:

- \* Der erste beruht auf der Annahme eines Ausgangszustandes auf der Probe, in dem die unterschiedlichen Isotope so verteilt sind, daß der eine Typ früher desorbieren kann als der andere. Man kann sich als Beispiel das Isotop  $\text{Ne}^{22}$  überwiegend im inneren der kondensierten Phase vorstellen und  $\text{Ne}^{20}$  am Rand bzw. in der 2D-Gasphase, soweit diese überhaupt zur Gesamtmenge wesentlich beiträgt. Nimmt man als prominenten Prozeß Desorption vom Inselrand an, so ist es evident, daß bei Desorptionsbeginn eine höhere Konzentration im Desorptionsstrom gemessen wird, als sie dem Mittel entspricht. Dabei stellt sich die Konzentration ein, die an der Majorität der Plätze herrscht, an denen Desorption erfolgt.
- \* Der zweite Erklärungstyp geht als Ursache von Unterschieden in den auf die desorptionsbereite Zahl normierten Raten der beiden Isotope aus. Dabei bietet sich die Bindungsenergie oder der Preexponential an. Die ursprünglich homogen gemischte Lage reichert sich durch die bevorzugte Desorption eines Isotops mit dem komplementären Isotop an. Die Konzentration im Desorptionsstrom entspricht dabei nicht der auf der Probe, auch nicht dem Konzentrationsmittelwert der Stellen, von denen Desorption erfolgt.

Mittels der im Kapitel C beschriebenen Experimente läßt sich zwischen den Ursachen nicht sicher trennen. Die Bedeckung 1 ML ergibt sich auf recht komplexe Weise, die an vielen Stellen in eine nichthomogene Verteilung münden kann:

Die zunächst homogene  $\text{Ne}^{22}$ -Schicht kann während der Belegung mit der 2. Lage durch AID oder Anheben von Atomen in die nächste Schicht inhomogen werden, falls für diese Prozesse eine Isotopenabhängigkeit besteht. Es reicht allerdings nicht aus, nur die beiden direkten Stoßpartner und deren Masse zu betrachten, da sich auf diesem Weg zwar die Zusammensetzung der Schicht ändern kann, die Homogenität jedoch nicht aufgehoben wird. Erst ein Einfluß der Masse des Nachbaratoms auf den Stoßprozeß kann zweidimensionale Inhomogenitäten verursachen. Es ist jedoch schwer vorstellbar, daß ein solcher Einfluß sehr groß ist.

Auch während der Desorption können prinzipiell alle Schritte der Austauschprozesse eine Isotopenabhängigkeit aufweisen. Es gilt das gleiche Argument: Eine Massenabhängigkeit vom austauschenden Atom reicht nicht aus, wieder ist erst durch den Einfluß der Nachbarn die Akkumulation eines Isotops denkbar, also durch eine Abhängigkeit höherer Ordnung.

Damit ist es unwahrscheinlich, daß die beobachtete Konzentrationsänderung auf einen inhomogenen Anfangszustand der 1. Lage zurückzuführen ist.

Um die Argumentation zu untermauern, wurden Experimente mit Schichten durchgeführt, die durch gleichzeitiges Angebot beider Isotope aus der Gasphase erzeugt wurden. Am Dosiersystem wurde zunächst eine der Gasflaschen geöffnet und der halbe gewünschte Enddruck im Mischvolumen eingestellt. Mit der zweiten Flasche wurde anschließend der Druck auf den vollen Wert erhöht. – Ein Rückströmen und Vermischen der Isotope in den Flaschen findet nicht statt, da der Druck ca. 1 bar im Innern der Flasche beträgt und ca.  $10^{-5}$  bar im Mischvolumen. Im Ventil herrscht damit sicher laminare Strömung. – Mit der geschilderten Methode kann allerdings nicht exakt das gewünschte Isotopenverhältnis sichergestellt werden, da die Ventile der Gasflaschen den Durchfluß nicht über längere Zeiten konstant halten, die Regelung des Drucks im Mischvolumen jedoch über das Ventil der Pumpe erfolgt und daher nur die Summe korrigiert wird (vgl. Kapitel III). Der Absolutwert des Verhältnisses spielt jedoch eine untergeordnete Rolle für die folgenden Experimente. Seine Kenntnis wäre allerdings von großer Bedeutung, um den Haftfaktor für  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$  nach Isotopen getrennt zu bestimmen. Direkte Haftfactormessungen der reinen Isotope können nicht mit der notwendigen Präzision durchgeführt werden, um den zu erwartenden kleinen Unterschied zu detektieren. Die Massenabhängigkeit von  $s_0$ , bei sonst gleichen Parametern, ist ein sehr nützliches Instrument zur Überprüfung der Theorie im Kapitel Adsorption. Aus der integralen Konzentration in Verbindung mit dem eingestellten Isotopenverhältnis kann man einen Bereich für das Verhältnis der Haftfaktoren von  $1.0 \pm 0.2$  abschätzen.

Abb.1 zeigt den Konzentrationsverlauf für die Startbedeckungen 1.6 ML und 8.1 ML (Die höhere Bedeckung weist im Bereich der 1. und 2. Monolage die geringere Konzentration auf). Bei beiden Bedeckungen ist die Konzentration in der 1. und 2. Lage nicht konstant. Unter den hier diskutierten experimentellen Bedingungen gelten im Prinzip die gleichen Argumente bezüglich der Akkumulation eines Isotops, wie auch im Fall der isotopengetrennten Lagen: Falls die Nachbarn eine Rolle spielen, können durch die isotopenspezifischen Raten für AID und Interlagenaustausch während der Desorption Domänen erhöhter Konzentration eines Isotops entstehen. Die Dosierung in diesem Experiment erfolgt unter gleichgewichtsähnlicheren Bedingungen als in Kapitel V.C: Gastemperatur und Substrattemperatur stimmen zwar nicht überein, wodurch der Rückstrom von der Oberfläche fehlt, die Isotope treffen jedoch gleichzeitig auf der Oberfläche auf. Eine 2D-Akkumulation stellt daher eine Verletzung der erweiterten Form des detaillierten Gleichgewichts dar, da die Desorption zwangsläufig mit lokal unterschiedlicher Dichte

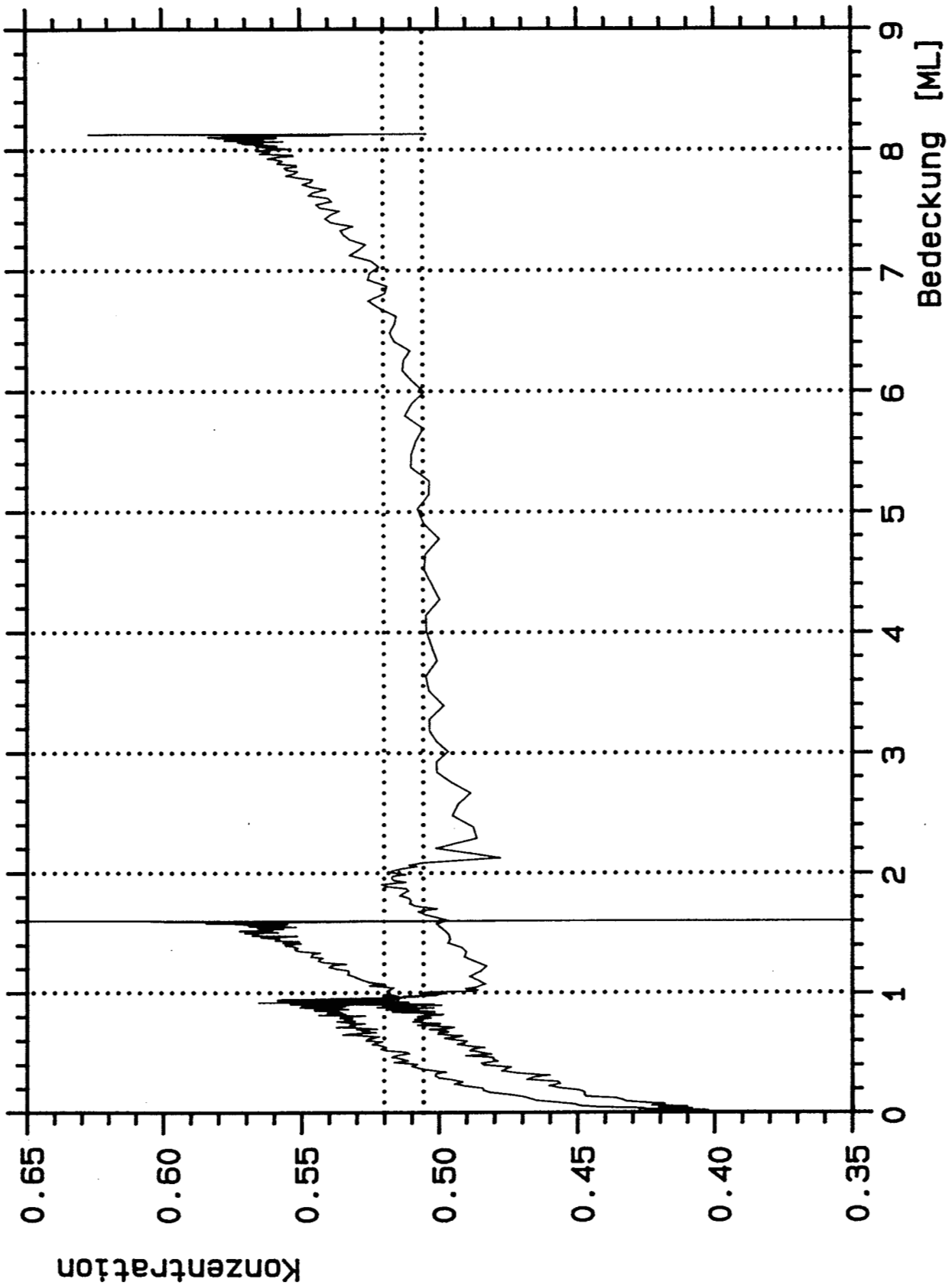


Abbildung V.G.1: Verlauf der Konzentration des Isotops  $Ne^{20}$  im Desorptionsfluß für zwei TPD-Spektren homogener gemischter Schichten von  $Ne^{20}$  und  $Ne^{22}$ . Die Startbedeckungen betragen 1.6 und 8.1 ML.

erfolgen würde. — Um Mißverständnisse auszuschließen, unter Akkumulation sollen hier nicht Auswirkungen der u.U. verschiedenen Haftfaktoren der Isotope verstanden werden, die eine homogene Anreicherung eines Isotops bewirken können. — Eine Verletzung des erweiterten detaillierten Gleichgewichts ist zwar denkbar, wurde bisher jedoch nicht beobachtet.

Abgesehen von obigen Argumenten ist es unwahrscheinlich, daß sich die gleiche inhomogene zweidimensionale Verteilung ergeben soll, unabhängig von der Methode der Schichterzeugung: Im einen Fall wird die gesamte Vermischung der beiden zunächst isotonenrein dosierten Lagen durch AID und Interlagenaustausch bei der Desorption hervorgerufen, im anderen sind die beiden Effekte nur für die geringe vermutete inhomogene Verteilung verantwortlich. Die inhomogene Anordnung als Erklärung ist damit sehr unwahrscheinlich.

Geht man von der zweiten Erklärung aus, ergeben sich obige Schwierigkeiten erst gar nicht. Unabhängig von der Entstehung der mittleren Konzentration einer Schicht ist die Desorption mit einer bestimmten Entmischung verbunden, da an den desorptionsrelevanten Stellen (Inselrand) zunächst die mittlere Konzentration herrscht. Sie wird erst durch das selektive Desorbieren eines Isotops verändert, das dann zwar eine Konzentrationsänderung bewirkt, die jedoch von der Entstehungsgeschichte unabhängig ist.

Setzt man also voraus, daß die beiden Isotope bei gleicher Temperatur unterschiedliche Raten haben, so stellt sich die Frage, ob Preexponential oder Energie dafür verantwortlich sind. Erinnern wir uns an Abb.C.18, in der die Heizratenvariation einer gemischten Schicht dargestellt ist. Der Konzentrationsverlauf in der 1. Lage ist völlig heizratenunabhängig im Bereich zwischen 0.01 und 1 K/s. Das entspricht einer Raten- und Zeitänderung um den Faktor 100 und einer Temperaturänderung um ca. 2 K bzw. 18 %. Falls der Ratenunterschied auf die Desorptionsenergie zurückzuführen wäre, würde man Veränderungen erwarten, da dann für das Ratenverhältnis gilt:

$$\frac{r_{20}}{r_{22}} = \exp \frac{-(E_{20} - E_{22})}{kT} \quad (\text{V.G.1})$$

Ermitteln wir das Ratenverhältnis  $r_{20}/r_{22}$  für die 1. Lage. Wir nehmen zu diesem Zweck an, daß die Konzentration an den desorptionsrelevanten Stellen bei 1 ML dem Mittelwert der 1. Lage entspricht (homogene Schicht). Aus der integralen Konzentration  $c_I$  kann man dann auf das Verhältnis der desorptionsbereiten Atome  $n_{20}/n_{22}$  schließen (es gelten die Definitionen des Kapitels V.C.3):

$$\frac{n_{20}}{n_{22}} = \frac{c_I}{1 - c_I} \quad (\text{V.G.2})$$

Für das normierte Ratenverhältnis gilt mit der Konzentration im Desorptionsstrom  $c_0$  eine ähnliche Gleichung:

$$q = \frac{r_{20}/n_{20}}{r_{22}/n_{22}} = \frac{c_0}{1 - c_0} \frac{1 - c_I}{c_I} \quad (\text{V.G.3})$$

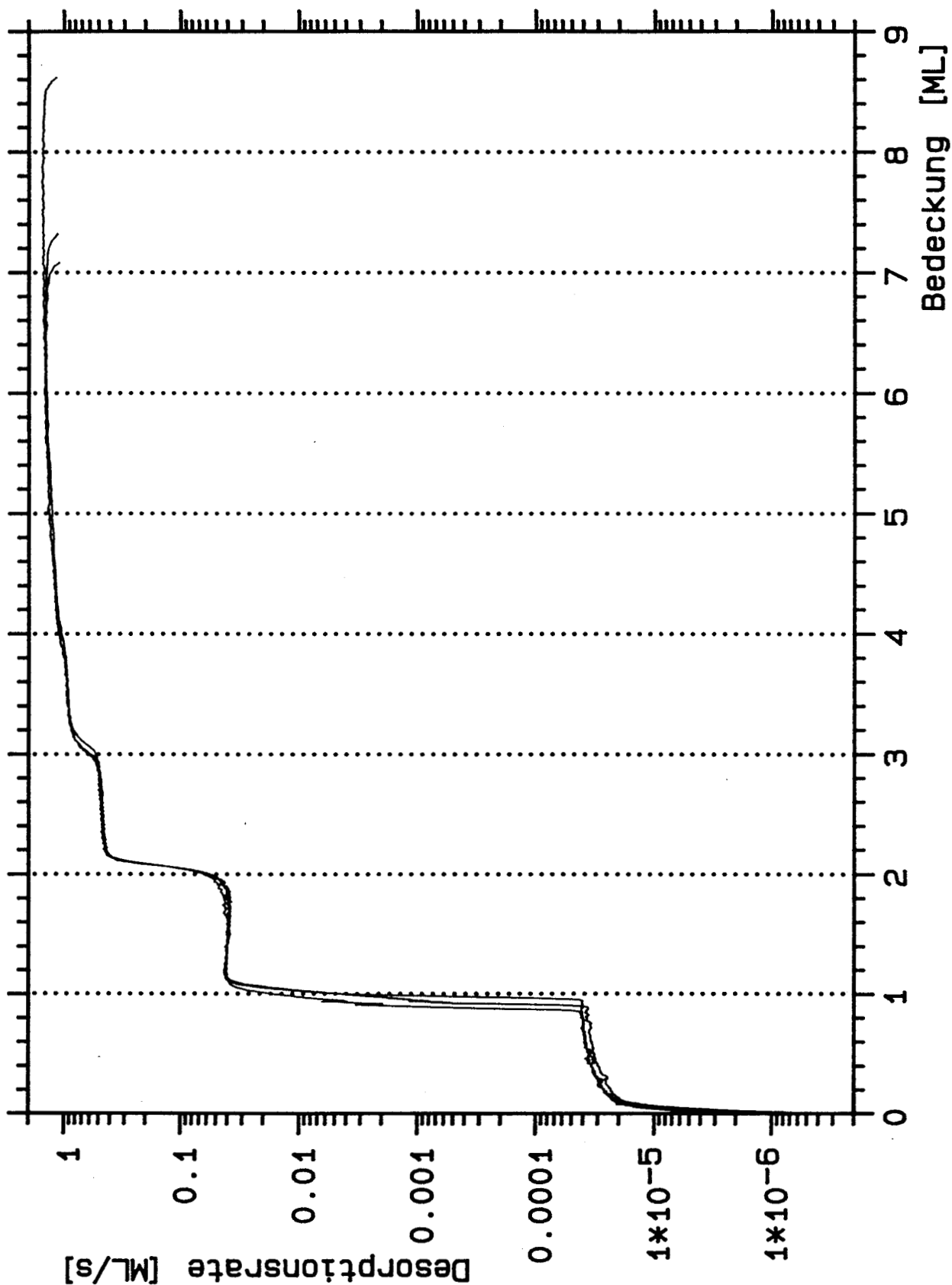


Abbildung V.G.2: ITPD-Spektren von homogen belegten Schichten mit  $c = 0.05$ ,  $0.5$  und  $0.95$ . Es ist die Summe der Raten von  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$  aufgetragen. Jedes Spektrum wurde aus 2 Messungen bei  $8.5 \text{ K}$  und einer bei  $10.5 \text{ K}$  erzeugt.

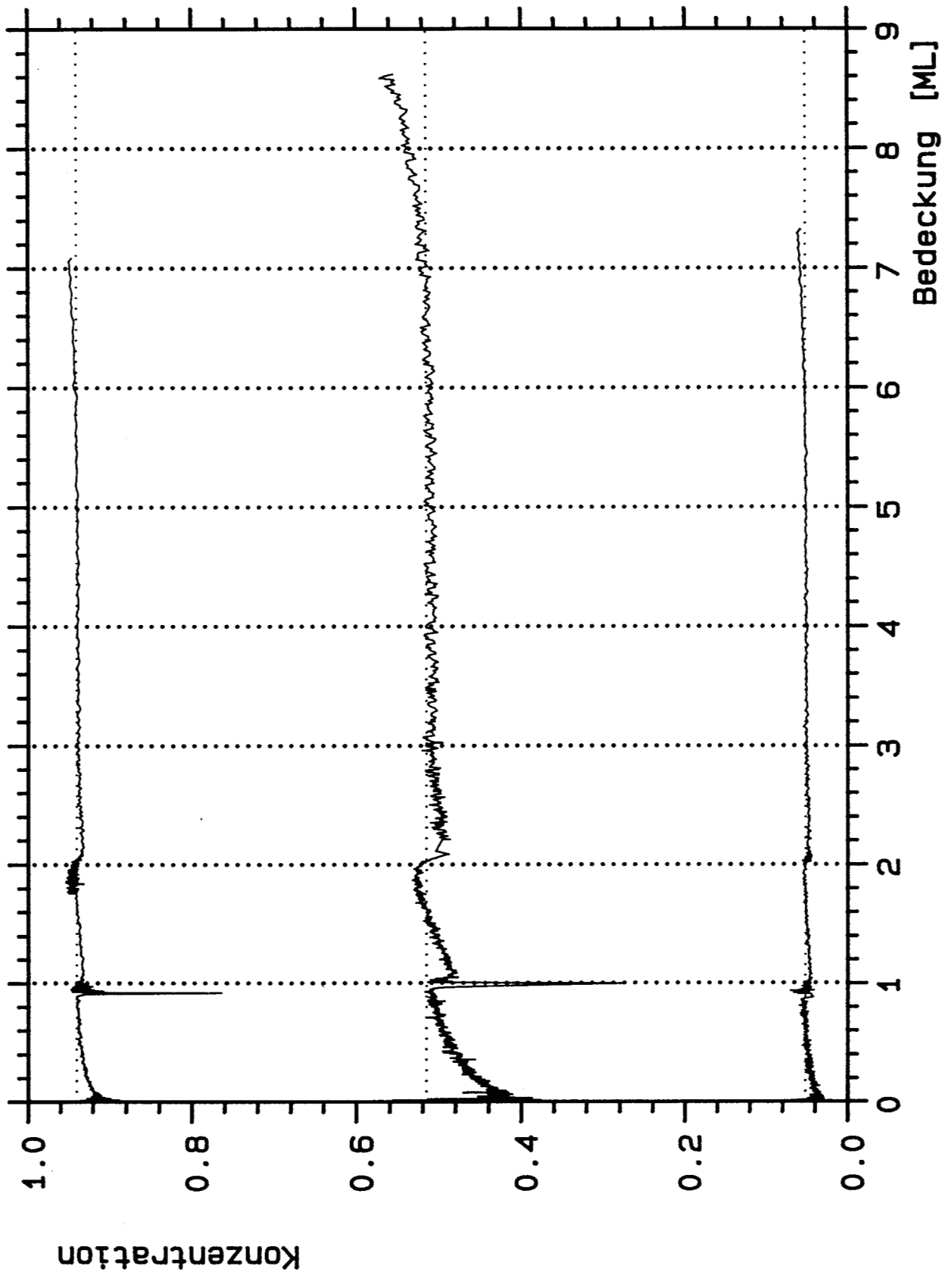


Abbildung V.G.3: Verlauf der  $\text{Ne}^{20}$ -Konzentration im Desorptionsfluß für die drei in Abb. 2 dargestellten Multilagen-ITPD-Spektren (mit der  $\text{Ne}^{20}$ -Konzentration im Dosiergas: 0.05, 0.5 und 0.95).

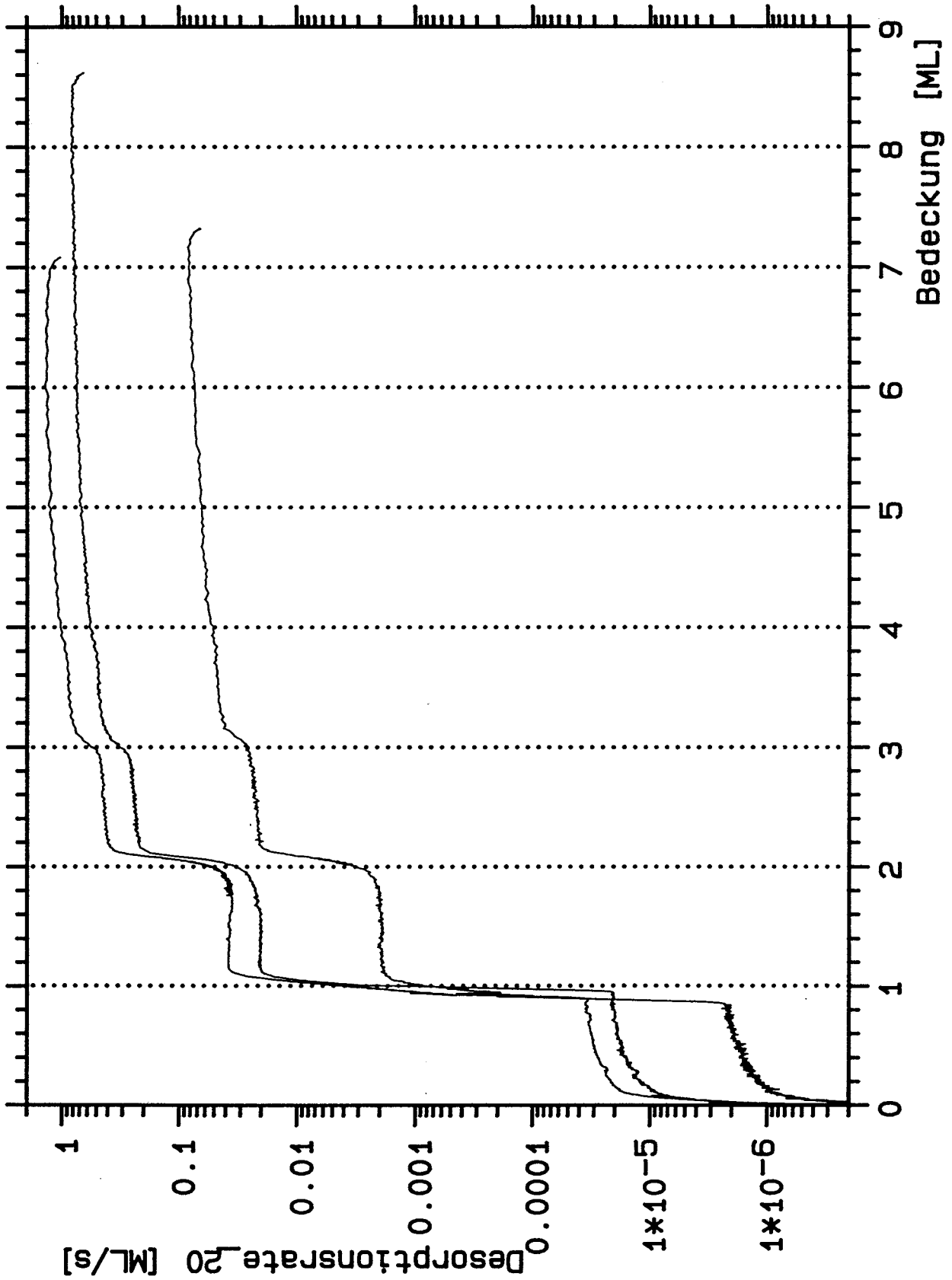


Abbildung V.G.4: Verlauf der Desorptionsrate des Isotops  $\text{Ne}^{20}$  für die isothermen Spektren, die bereits in Abb. 2 und 3 gezeigt sind.

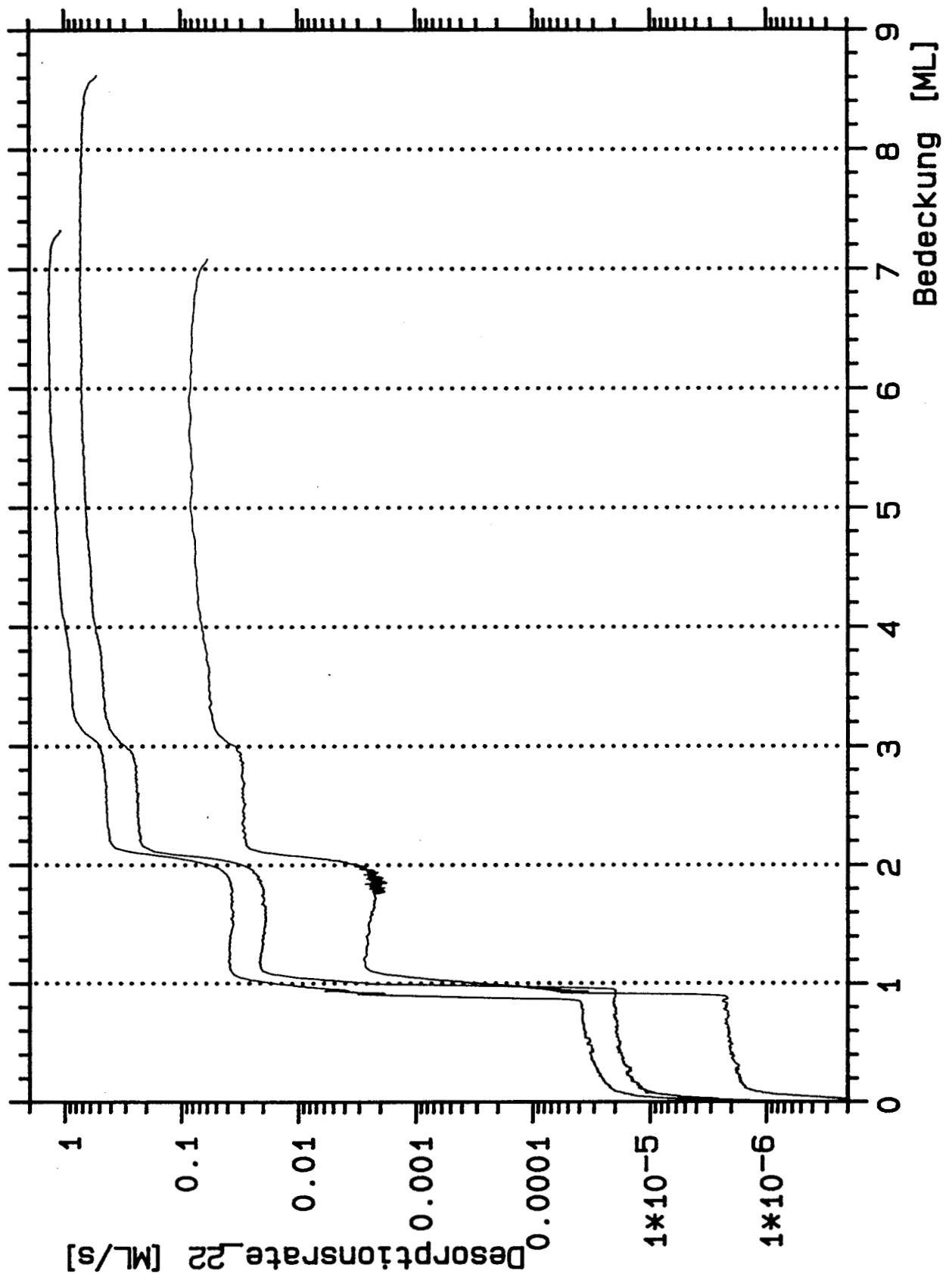


Abbildung V.G.5: Verlauf der Desorptionsrate des Isotops  $Ne^{22}$  für die isothermen Spektren aus Abb. 2 und 3.



Aus Abb.1 kann man für die 1. Lage  $q = 1.15$  ermitteln. Rechnet man diesen Wert in eine Bindungsenergieumkehr um, ergibt sich  $\Delta E = 1.5$  K, bei einem Absolutwert von ca. 300 K, also 0.5 % Unterschied in den Bindungsenergien. Dieser Rechnung ist als mittlere Desorptions-Temperatur  $T = 10.5$  K zugrundegelegt. Bei der Heizratenvariation wird die Desorptions-Temperatur um 2 K verschoben, die Konzentration sollte sich dadurch um 2 % ändern. Das ist die Auflösungsgrenze des Experiments.

Die obige Bestimmung der Energiedifferenz verwendet einen Punkt im Konzentrationsverlauf, neben den integralen Werten, um die Energiedifferenz zu bestimmen. Der anfängliche Unterschied zwischen  $c_I$  und  $c_0$ , wie er auch in Abb.C.5 für nichthomogene Experimente aufgetragen ist, wertet die Kurven jedoch an der ungünstigsten Stelle aus. Die Konzentrationsabweichung vom Mittelwert ändert sich während der Desorption von  $\Delta c \approx +0.03$  auf  $-0.06$  durch Verarmung des  $\text{Ne}^{20}$ . Dieser Verlauf ist erheblich sensitiver als der Meßwert bei 1 ML. Da auch er sich im Rahmen der Fehlergrenzen nicht ändert, kann man den Ausschluß einer isotonenabhängigen Bindungsenergie durch die Heizratenvariation als signifikant betrachten.

Die isotonenabhängige Rate wird also durch einen unterschiedlichen Preexponential verursacht. Der Unterschied beträgt lediglich  $k_{20}/k_{22} = 1.15$  bzw.  $\log(k_{20}/k_{22}) = 0.06$ . Damit ist es ausgeschlossen, durch getrennte Desorptionsmessungen an den beiden Isotopen das unterschiedliche  $k$  zu verifizieren.

Welche Vorhersagen ergeben sich aus den unterschiedlichen Modellen?

Im Rahmen der TS-Theory wird der Vorfaktor als Quotient der Zustandssummen im Übergangszustand und im adsorbierten Zustand dargestellt, multipliziert mit dem Faktor  $kT/h$ . Im Kapitel E haben wir gesehen, daß dieser Faktor, der für 10 K den Wert  $2 \cdot 10^{11}$  besitzt, mit den experimentellen Werten durchaus in Übereinstimmung ist, wenn man für den Quotienten der Zustandssummen 1 einsetzt. Dies ist kompatibel mit einem beweglichen Adsorbat, da dann die beiden Zustandssummen im adsorbierten und Übergangszustand gleich sind. Eine Massenabhängigkeit fehlt dann jedoch gänzlich, es sei denn, sie ist im Haftfaktor enthalten, wirkt sich also über detailed balance aus:

Die Adsorptionsexperimente sind nicht sensitiv genug, um solche Aussagen machen zu können. Aus dem im Kapitel IV.A.2 diskutierten einfachen Stoßmodell schließt man aus einer höheren Masse der Gasatome auf ein günstigeres Massenverhältnis, damit auf einen höheren Energieübertrag und einen größeren Haftfaktor. Das in Kapitel IV.A.3 diskutierte Modell von Brunner [1] beinhaltet mehrere Massenabhängigkeiten: Bei vorgegebener Temperatur, also Energie, wächst die Geschwindigkeit eines Teilchens mit der Wurzel aus der Masse, der Impuls sinkt mit der Wurzel aus der Masse und die Stoßzeit, die proportional zur Geschwindigkeit sein soll, sinkt ebenfalls mit  $\sqrt{m}$ . Die Kraft beim Stoß, die sich aus  $F = m\partial v/\partial t$  ergibt, bleibt daher konstant. (Das Ergebnis ist auch aus der Massenunabhängigkeit des Drucks bei vorgegebener Temperatur in einem idealen Gas plausibel). Im quantenmechanischen Modell ist die Fourierzerlegung dieser Kraft von Interesse, die in erster Näherung ebenfalls konstant bleibt. Trotzdem hat die Masse

Einfluß auf den Haftfaktor, der auch in diesem Modell mit der Gasatommasse steigt, ebenso wie durch ein tieferes Potential. Im Experiment kann man jedoch den gegenteiligen Effekt, eine niedrigere Rate des schwereren Isotops  $\text{Ne}^{22}$ , beobachten. Damit ist eine Erklärung mittels der TST ausgeschlossen.

Bei den im Kapitel II besprochenen Modellen von Ibach [2] und Kreuzer [3] ist die Rate jeweils proportional zum Produkt aus Masse der desorbierenden Atome und Haftfaktor. Aufgrund beider Faktoren erwartet man eine deutliche Zunahme der Rate mit der Masse. Im Experiment wird das nicht beobachtet, aus den Daten läßt sich eher auf einen Faktor  $1/m$  im Preexponential schließen, der von keinem der betrachteten Modelle erklärt wird.

Abschließend soll noch der Quantencharakter der Neonatome in Form der Nullpunktenergie zur Sprache kommen. Sie ist bei dem leichteren Isotop größer, was bei gleichen Potentialparametern einer geringeren Bindungsenergie entspricht. Geht man von 100 K Potentialtiefe aus und einem Abstand, der in einem harmonischen Potential 10 Niveaus entspräche, so ergibt sich, aufgrund des Massenunterschieds von 10 %, der mit der Wurzel eingeht, als Nullpunktenergiedifferenz 0.25 K. Der Wert liegt erheblich unter dem beobachteten Unterschied von 1.5 K und kommt als Erklärung nicht in Betracht. Außerdem widersprüche, wie diskutiert, diese Erklärung den heizratenvariieren Experimenten.

Eine Erklärung der Isotopenabhängigkeit der Desorptionsrate aus atomaren Eigenschaften ist demnach mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.

In Abb.1 sind zwei stark unterschiedliche Bedeckungen dargestellt. Neben der Bedeckung unterscheidet sich auch die integrale Konzentration über alle Lagen gemäß der Reproduzierbarkeit des Isotopenverhältnisses während des Dosierens. Die entsprechenden Werte sind gestrichelt eingezeichnet. Nahe 1 ML ist der Verlauf schlecht zu erkennen, die geringere Bedeckung entspricht durchgehend der oberen Kurve. Auf den Konzentrationsverlauf der 1. Lage hat die Gesamtmenge keinen Einfluß, durch die unterschiedliche Dosierkonzentration wird lediglich eine geringe Streckung der Konzentrationsachse verursacht. In der 2. Lage tritt jedoch ein deutlicher Unterschied auf. Bei 1.6 ML Startbedeckung erfolgt eine stärkere Konzentrationsänderung innerhalb 0.6 ML, als bei 8.1 ML Startbedeckung innerhalb 1.0 ML. Die Ursache ist in einer Anreicherung des Isotops  $\text{Ne}^{22}$  in der 2. Lage zu suchen, die bei der hohen Bedeckung bereits von den oberen Lagen 'vererbt' wird. Die Lagen sind nicht mehr voneinander separiert, zwischen 2. und 3. Lage ist der Ratenunterschied nur noch 10-fach, der Unterschied fällt mit steigender Lagenzahl weiter. Die anfängliche Anreicherung bei Desorptionsbeginn in der 8. Lage wird so nach unten weitergegeben. Dies drückt sich auch in der Höhe des Konzentrations sprungs an den Lagengrenzen aus, er sinkt mit wachsendem Abstand von der Oberfläche. In dem Konzentrationsverlauf bei 8 ML steckt also, neben dem Ratenverhältnis der Isotope, wesentliche Information über die Verteilung der desorptionsfähigen Atome auf der Oberfläche, im Verlauf der 2. Lage ist wieder der Interlagenaustausch mit enthalten.

Im folgenden wird die isotherme Desorption gemischter homogener Schichten mit ca. 8 ML Startbedeckung untersucht. Die Summe der Raten beider Isotope zeigt im wesentlichen den Verlauf, der aus Kapitel E und F bekannt ist (Abb.2). Da es nicht möglich ist, bei der gleichen Temperatur die Desorption aller Lagen aufzuzeichnen, wurde jede Kurve der Abb.2 aus drei Messungen zusammengesetzt: Bei ca. 8.5 K wurde zunächst mit einer langen Meßzeit (500 s) der mittlere Bedeckungsbereich aufgenommen. Als Folge dieser Zeitkonstante sind die Lagen oberhalb der zweiten durch die Auflösung von 512 Meßpunkten auf wenige Meßpunkte komprimiert. In einem zweiten Experiment wurde, ebenfalls bei ca. 8.5 K, der Hochbedeckungsteil mit 5 s Meßzeit erneut gemessen. Schließlich wurde bei ca. 10.5 K in einem dritten Experiment die 1. Lage aufgezeichnet, die bei 8.5 K auch nach 500 s noch fast vollständig auf dem Substrat ist. Die dargestellten Spektren setzen sich aus den beiden Messungen bei 8.5 K zusammen, bei denen jeweils die besser aufgelösten Daten Eingang finden. Für die 1. Lage wurden die Messungen bei 10.5 K verwendet, jedoch durch Multiplikation mit einem Faktor von ca.  $10^{-3}$  auf den 'richtigen' Absolutwert skaliert. Dieser wurde durch die gering überlappenden Bereiche, unter Mithilfe der aus TPD bekannten Ratenverhältnisse, ermittelt. An der Grenze der 1. Lage treten dabei sichtbar Probleme mit dem Untergrund auf. Die Verschiebung läßt sich aus der Invarianz der ITPD-Spektren bei Temperaturvariation rechtfertigen, auch wenn hierbei der untersuchte Bereich erheblich überschritten wird. Sinn dieser zusammenhängenden Darstellung ist die einfachere Diskussion der folgenden Isotopeneffekte sowie eine übersichtliche Darstellung der Ratenverhältnisse und Ordnungen der Lagen.

Auf die oben beschriebene Weise wurden für drei homogene Konzentrationen Spektren aufgenommen, für  $c = 0.05, 0.5$  und  $0.95$ . Der Konzentrationsverlauf ist in Abb.3 dargestellt. Das Rauschverhalten macht noch einmal die Punkte deutlich, an denen die Spektren zusammengesetzt wurden. Betrachten wir zunächst die Intensität der Entmischung in der 1. Lage. Aus Abb.3 ergibt sich  $\Delta c = 0.018, 0.088$  und  $0.023$  für  $c = 0.05, 0.5$  und  $0.95$ . Nimmt man die Konzentrationsänderungen  $\Delta c = 0$  bei  $c = 0$  und  $1$  noch hinzu, so sieht man, daß ein linearer Zusammenhang die Meßwerte bei  $c = 0.05$  und  $0.95$  um den Faktor 2 zu klein vorhersagt. Der in Kapitel C bereits vorgeschlagene quadratische Zusammenhang ist hingegen in guter Übereinstimmung:

$$\Delta c = \varepsilon 4 (c - c^2) \quad (\text{V.G.4})$$

Für  $\varepsilon$  ergibt sich dabei der Wert  $\varepsilon_1 = -0.088$  in der 1. Lage. Die Entmischung in der 2. Lage ist überlagert von Austauschprozessen während der Desorption, da durch die Entmischung in den höheren Lagen ein vertikaler Konzentrationsgradient entsteht. Läßt man diesen Effekt außer acht, so gilt  $\varepsilon_2 = -0.047$ . Für die höheren Lagen ist ein solcher Wert nicht mehr ermittelbar, da die Trennung durch unterschiedliche Bindungsenergien fehlt. Die Invarianz der Entmischung von der Temperatur- bzw. Zeitachse kommt im Vergleich mit der Abb.1 noch einmal sehr deutlich zum Ausdruck, TPD und ITPD-Konzentrationen zeigen identischen Verlauf.

An dieser Stelle machen wir eine Ausnahme von der Regel, die Raten nur als Summe oder Konzentration darzustellen. Abb.4 zeigt den Verlauf der Masse 20, Abb.5 den des Isotops  $\text{Ne}^{22}$ . Wie nicht anders zu erwarten, führen die verschiedenen Konzentrationen im wesentlichen zu parallelverschobenen Spektren. Bis zur 2. Lage müssen jedoch die Unterschiede auftreten, die in der Konzentration bereits sichtbar waren. Wir hatten im Kapitel F gesehen, daß bei dem natürlichen Isotopengemisch mit 6.9 %  $\text{Ne}^{22}$  und 93.1 %  $\text{Ne}^{20}$  in der 2. Lage eine negative Ordnung auftritt, wenn die Schicht bei Desorptionsbeginn geschlossen war. Auf Abb.5, bei der Aufzeichnung des  $\text{Ne}^{22}$ -Signals, ist die Ordnung noch erheblich negativer, allerdings hauptsächlich bei der untersten Kurve, einer Schicht mit nur 5 %  $\text{Ne}^{22}$ . Ursache dafür ist die Entmischung, durch die mit sinkender Bedeckung eine wachsende Zahl von  $\text{Ne}^{22}$ -Atomen zur Verfügung steht. Die Ordnung ist also nicht 'echt'. Vergleicht man Abb.4 und 5, so ist es klar, daß für reines  $\text{Ne}^{20}$  bzw.  $\text{Ne}^{22}$  die Ordnung zwischen den beiden Werten der obersten Kurven beider Abbildungen, in denen jeweils ein Restanteil von 5 % des anderen Isotops enthalten ist, liegen muß. Da bei der natürlichen Mischung das Isotop  $\text{Ne}^{20}$  gemessen wurde, ist die reale Ordnung negativer als in Kapitel F angegeben. Die Korrektur beträgt  $\Delta m_2 = -0.02$  für die 2. Lage. In der 1. Lage tritt der gleiche Effekt auf, die notwendige Korrektur beträgt  $\Delta m_1 = -0.03$ . In Anbetracht des geringen Ausmaßes der Korrekturen spielt die Genauigkeit der Abschätzung keine wesentliche Rolle. In den vorangehenden Kapiteln wurde die Korrektur bereits erwähnt.

Aus der Konzentration der Isotope im Desorptionsstrom der 1. Lage nahe Vollbedeckung und der integralen Konzentration der 1. Lage kann man also ein massenbedingtes Ratenverhältnis von  $q = 1.15$  errechnen. Der Bedeckungsverlauf der Entmischung ist für dieses Verhältnis eine qualitative Bestätigung, er kann jedoch nicht ohne detaillierte Kenntnisse der Diffusionsvorgänge und Inselgrößen verstanden werden. Die im Verlauf enthaltene Information ermöglicht einen weiteren sehr spezifischen Test von Modellen der thermischen Desorption und bietet sich als Untersuchungsobjekt einer Simulation stark an.

Mit den zur Verfügung stehenden theoretischen Mitteln ist es nicht möglich, den Ratenunterschied, der entweder mit 1.5 K der Bindungsenergie zugerechnet werden kann oder einen Beitrag von 0.06 zum Logarithmus des Preexponential liefert, zu erklären. Aus der Literatur sind einige Messungen zum Isotopeneffekt bei Neon bekannt. In weitgehender Übereinstimmung haben Bigeleisen und Roth 1961 [4] und McConville 1973 [5] das Verhältnis der Dampfdrücke der Neon-Isotope 20 und 22 gemessen. Sie finden einen annähernd quadratischen Anstieg mit der reziproken Temperatur. Für 13 K, der tiefsten Temperatur, bei der sie gemessen haben, ergibt sich  $p_{20}/p_{22} = 1.20$ . Extrapolation auf 11 K ergibt 1.27. Beide Werte liegen signifikant über dem Verhältnis von  $q = 1.15$ , hier bei etwa 11.5 K allerdings für die 1. Lage gemessen. Die Daten von McConville benötigen unterhalb von 15 K eine thermomolekulare Korrektur, um die unterschiedlichen Viskositäten der beiden Isotope zu berücksichtigen, die eine Druckkorrektur notwendig

machen, wenn Gas und Meßkopf auf unterschiedlicher Temperatur liegen. Da auch in der vorliegenden Arbeit der Druck bei typisch 300 K Gastemperatur gemessen wurde ( $\sim 65$  Stöße mit den Wänden der Kappe), ist es sinnvoll die unkorrigierten Daten zu vergleichen. Es ergibt sich ein Verhältnis von ca. 1.14 bei 13 K mit leicht fallender Tendenz zu tieferen Temperaturen. Dampfdruck- und Desorptionsmessungen sind also in Einklang.

McConville hat auch die Sublimationsenergie der beiden Isotope gemessen [6]. Extrapoliert auf 0 K ergibt sich 232 K für  $\text{Ne}^{20}$  und 236 K für  $\text{Ne}^{22}$ . Der Unterschied von 4 K ist allerdings mit einem sehr großen Fehler behaftet, jede der Einzelmessungen ist nur auf  $\pm 5$  K genau. Die Tendenz ist die gleiche wie bei den Druckmessungen, der Unterschied ist um etwa den Faktor 2 geringer als bei den Messungen dieser Arbeit. Da der Energieunterschied aus dem Ratenverhältnis ermittelt ist, besteht auch hier der Korrekturbedarf hinsichtlich des Temperaturgradientens im Meßbereich. Die Abweichung rührt daher.

Scheier und Märk [7] haben die Isotopenverteilung in einem Strahl von natürlichem Neon gemessen. Für einzelne Atome ergibt sich der erwartete Wert von 8.8 % für  $\text{Ne}^{22}$ . Bereits bei Clustern ab 3 Atomen ist jedoch das Isotop  $\text{Ne}^{22}$  stark angereichert, es ist zu ca. 12 % in den Clustern vertreten. Von den Autoren wird dies auf nicht genauer spezifizierte isotopenabhängige Kondensation zurückgeführt. Interpretiert man es als isotopenabhängige 'Desorption' aus größeren Clustern, so ist der Anreicherungsfaktor von ca. 1.4 in grober Übereinstimmung mit dem Verhalten in einer Adsorbatschicht.

## V.H Mikroskopische Simulation

In den Simulationen des Kapitels C wurden Gleichungssysteme zugrundegelegt, die die Desorption aus einem makroskopisch thermodynamischen Blickwinkel beschreiben. Die mikroskopischen Eigenschaften werden in intensive thermodynamische Größen umgesetzt, deren Beziehung zum Ergebnis, der Rate, durch zum Teil komplexe Gleichungen beschrieben wird. Zu deren Ableitung wird die Oberfläche meist als thermodynamisches System betrachtet, das mit der 3D-Gasphase im Gleichgewicht steht. Die Teilchenzahl jedes Subsystems ist in diesem Bild sehr groß.

Die Realität ist anders. Auf der Oberfläche existieren Terrassen, auf denen die Teilchenzahl im thermodynamischen Sinne sehr klein ist, sie liegt bei typisch  $10^4$ . Erst die Summe dieser Terrassen bilden ein System, das, mit typisch  $10^{15}$  Teilchen, im thermodynamischen Sinne groß ist. Die in Kapitel C diskutierten Modelle ignorieren diesen Aspekt, ja sie unterteilen diese  $10^4$  Teilchen sogar in mehrere Phasen, zwischen denen auf Grenzlinien mit bestenfalls 100 Atomen Teilchenaustausch stattfindet. Auf diese mikroskopischen Subsysteme werden allgemeine thermodynamische Gesetzmäßigkeiten angewandt.

Falls die Modelle in der Lage wären, die Desorption in allen Punkten mit einem vernünftigen Satz von Parametern zu beschreiben, könnte man aus dem Ergebnis die Annahmen rechtfertigen und sagen, daß Hopping über Stufen nicht desorptionsbestimmend ist, oder daß der Austausch zwischen kondensierten und einzelnen Atomen unabhängig von der Anordnung auf der Oberfläche ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, daß es Nichtgleichgewichtseffekte gibt, die auf die Anfangskonfiguration zurückzuführen sind.

Alternativ zu der thermodynamischen Betrachtungsweise kann man auch direkt, ohne Umformung, vom mikroskopischen Bild ausgehen. Dieser Weg soll hier besprochen werden. Das Verhalten der Atome muß dann nicht mehr kollektiviert werden. Natürlich ist es nicht möglich, das Verhalten von  $10^{15}$  Teilchen in allen Bewegungen aufzuzeichnen. Folgende Einschränkungen werden daher getroffen:

- \* Die Oberfläche wird in Teile gemäß der Größe einer Terrasse aufgespalten.
- \* Jede Terrasse ist unabhängig von den anderen.
- \* Zur Bestimmung der gesamten Desorptionsrate wird die Rate 'mehrerer' Terrassen aufsummiert.
- \* Die Atome dürfen nur äquidistante Positionen auf der Oberfläche einnehmen (Gittergas).
- \* Die potentielle Energie der Teilchen ist durch die Zahl der Nachbaratome und die Zahl der Substratome, angrenzende Stufenatome eingeschlossen, bestimmt.

- \* Die Desorptionswahrscheinlichkeit ergibt sich mittels eines Arrheniusansatzes aus der potentiellen Energie.
- \* Die Hopping-Wahrscheinlichkeit ergibt sich aus der Potentialhöhe zwischen 2 Plätzen, die durch deren potentielle Energie eindeutig bestimmt ist.
- \* Alle Hoppingvorgänge bis zur Desorption und während dieser werden zugelassen, unabhängig davon, ob sich Gleichgewicht in der Schicht einstellt.

Die Energie eines Gitterplatzes mit  $i$  nächsten Nachbarn und  $j$  benachbarten Substratomen (Stufe) wird beschrieben durch:

$$E_{ij} = e_0 + i * e_1 + j * e_2 \quad (\text{V.H.1})$$

Für die Desorptionswahrscheinlichkeit eines Atoms mit der Energie  $E_{ij}$  gilt:

$$p_E = k_E \exp(-E_{ij}/kT) \quad (\text{V.H.2})$$

Die Hopping-Barriere zwischen 2 Plätzen mit der Energiedifferenz  $d$  wird aus dem Schnittpunkt zweier harmonischer Potentiale, die um die Energiedifferenz verschoben sind, berechnet:

$$D = d_0 + d/2 + d^2/(16 * d_0) \quad (\text{V.H.3})$$

$d_0$  ist die Barriere auf der unbedeckten Oberfläche, implizit enthält sie den Gitterabstand und die Steilheit der Potentiale. Für die Hoppingwahrscheinlichkeit gilt:

$$p_D = k_D \exp(-D/kT) \quad (\text{V.H.4})$$

Die Bestimmung der Hopping-Barriere ist an Simulationen der Chemisorption unter Mitwirkung eines Precursors von Hood et al. [1] angelehnt.

Ein Simulationslauf für eine Terrasse geht folgendermaßen vor sich: Die unbedeckte Schicht wird einem 'Gasstrahl' aus statistisch auftreffenden Atomen ausgesetzt. Sie werden 'adsorbiert', wenn der Platz, den sie treffen, frei ist, oder einer der 6 umliegenden Nachbarplätze. Wird der Vorgang lange genug durchgeführt, ist die Schicht vollständig geschlossen; Teilbedeckungen können natürlich auch realisiert werden. Diese bei niedrigen Temperaturen, also ohne Diffusion und Desorption, adsorbierte Schicht wird nach einer beliebig vorgegebenen Temperaturkurve erhitzt, wobei Hopping und Desorption gleichzeitig zugelassen sind. Der Zeitmaßstab wird so gewählt, daß im Mittel pro Schritt ein Hopping- oder Desorptions-Vorgang erfolgt, mit wachsender Temperatur werden die Intervalle also kürzer. Die beiden Prozesse finden solange statt, bis die Oberfläche durch Desorption geleert ist.

Die hohe Zahl von Hoppingvorgängen in der Schicht, bis Desorption die Zahl der Atome wesentlich verringert hat, hätte mit einem normalen Algorithmus auf der zur

Verfügung stehenden Micro-VAX II indiskutable Rechenzeiten erfordert. Gemäß der obigen Gleichungen ist es erforderlich, für jedes Atom der Schicht die Desorptionswahrscheinlichkeit und für jedes Atom mit weniger als 6 Nachbarn die Hopping-Wahrscheinlichkeit zu berechnen. Dies entspricht bei einer statistisch halb gefüllten Monolage mit  $0.5 \cdot 10^4$  Atomen etwa  $3 \cdot 10^4$  möglichen Prozessen. Statistisch äquivalent ist die Bestimmung der Zahl von Prozessen eines bestimmten Typs, die im betrachteten Zeitintervall auftreten, (sie ist im Mittel 1 für den wahrscheinlichsten Prozeß), und die zufällige Zuordnung der Prozesse auf die entsprechenden Atome dieses Typs. Der Zeitaufwand bei diesem Algorithmus wächst nur unwesentlich stärker als proportional mit der Teilchenzahl, im Gegensatz zum Standardalgorithmus, bei dem in jedem Schritt die Wahrscheinlichkeiten für jedes einzelne Teilchen berechnet werden, der also etwas stärker als quadratisch wächst.

Die Simulation der vollständigen Desorption einer Schicht mit  $10^4$  Atomen erfordert auf einer VAX-GPXII typisch 10 min., falls die Diffusion ausgeschaltet ist, und ca. 200 min mit Diffusion, bei Diffusionsenergien von 30 % der Desorptionsenergie.

Das Programm wurde in der beschriebenen Form erst gegen Ende der vorliegenden Arbeit fertig. Die Idee, die gemessenen Daten mit diesem Modell zu vergleichen, konnte aus Zeitgründen nicht mehr ausgeführt werden. Trotzdem sollen einige wichtige Resultate, die sich während der Testphase des Programms ergaben, berichtet werden:

Isotherme Desorption einer geschlossenen Schicht mit  $e_0 = 1650$  K,  $e_1 = 350$  K,  $e_2 = 550$  K mit  $k_E = 10^{14}$  bei 90 K ist in Abb.1 – 4 zu sehen. Diffusion ist hier nicht zugelassen. In der Serie Abb.5 – 8 wird die gleiche Schicht bei einer Temperatur von 140 K desorbiert. Bei niedriger Temperatur erfolgt Desorption von lediglich 21 Desorptionskeimen aus, bei 140 K waren es 206 Keime. In beiden Serien kann man erkennen, daß die Desorption sich hexagonal vom Rand eines Lochs ausbreitet. Die mittlere Zahl von Nachbarn der desorbierenden Atome ist 3.0.

Das Verhältnis der Desorptionsraten von Einzelatomen und solchen aus der kondensierten Phase hat sich durch die Temperaturänderung zwischen den beiden Serien verschoben, der Zeitmaßstab auch, von 60 s Desorptionszeit für das Spektrum bei 90 K, auf 0.2 ms bei 140 K. Der hemmende Einfluß der attraktiven WW kommt in den Desorptionsspektren (Abb.9, 10) deutlich zum Ausdruck: Falls die gesamte kondensierte Phase zur Desorption beiträgt, ergibt sich ein Peak mit dem typischen Aussehen 1. Ordnung. Falls zunächst energetische Hemmung besteht, ergibt sich ein eher exponentiell anwachsender Peak. Seine Lage auf der Zeitskala hängt von der Entstehung der ersten Löcher ab. Ab einer kritischen Lochgröße von einigen Atomen wächst die Desorption von den Rändern sehr stark. Die statistischen Fluktuationen bei der Entstehung der Löcher sind extrem groß, da nur die Desorption eines einzelnen Teilchens jedes Loch triggert. Die Überlagerung vieler solcher zeitlich versetzt auftretender Peaks von vielen statistisch unabhängigen Terrassen gibt ein stabiles Desorptionsspektrum, das wieder mehr das Aussehen der 1. Ordnung aufweist (Abb.11). Desorption einer solchen völlig geschlosse-



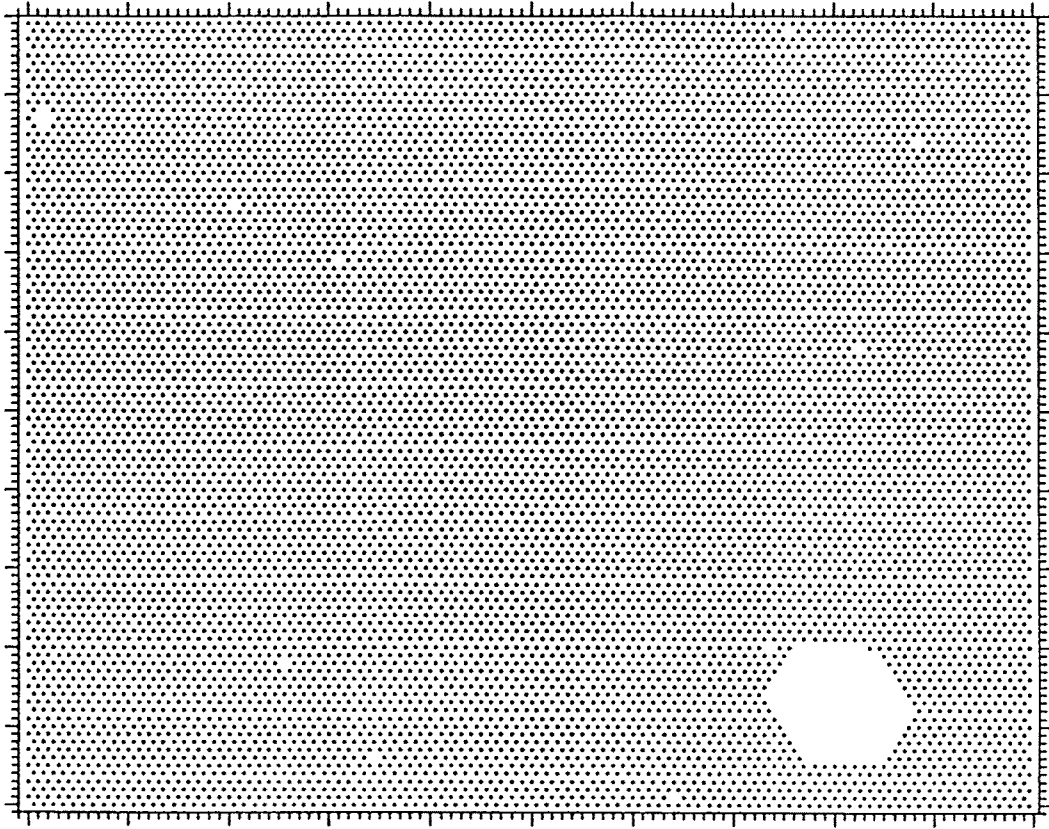


Abbildung V.H.1: Simulierte Desorption (ohne Diffusion) eines  $100 \times 100$ -Clusters mit  $e_0 = 1650$  K,  $e_1 = 350$  K,  $e_2 = 550$  K und  $k_E = 10^{14}$  bei  $T = 90$  K. (nach 25.5 s)

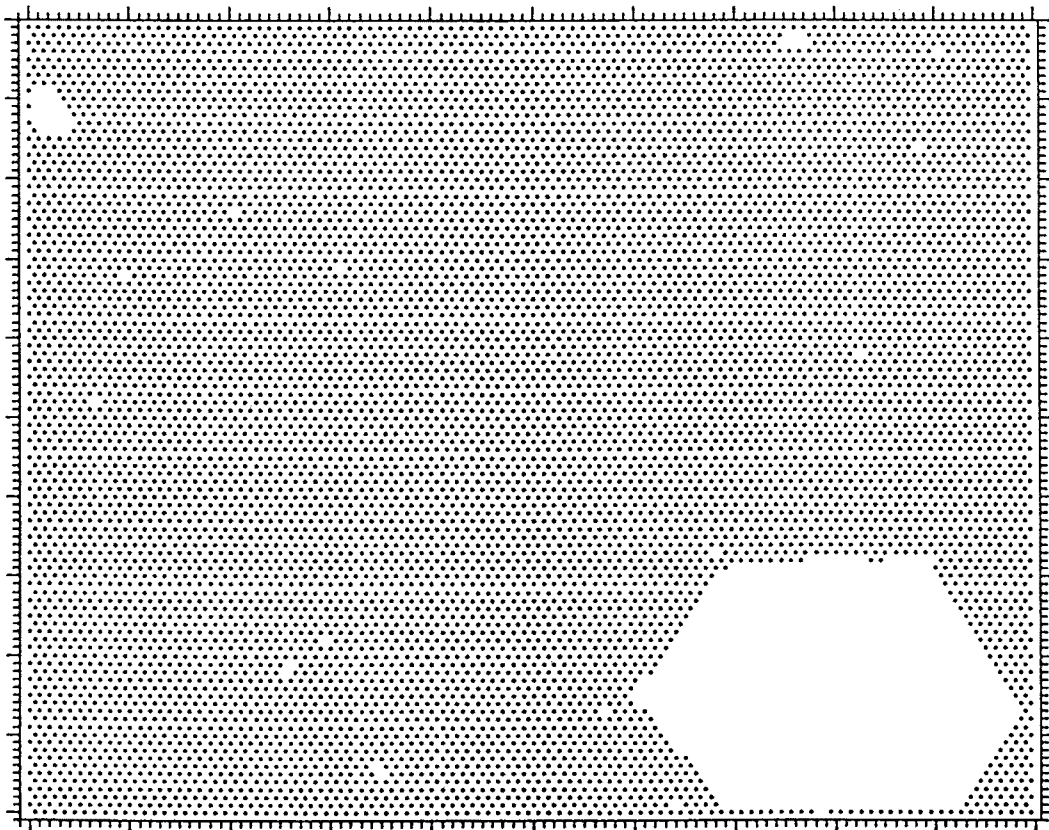


Abbildung V.H.2: Die Schicht aus Abb. 1 nach 33 s.

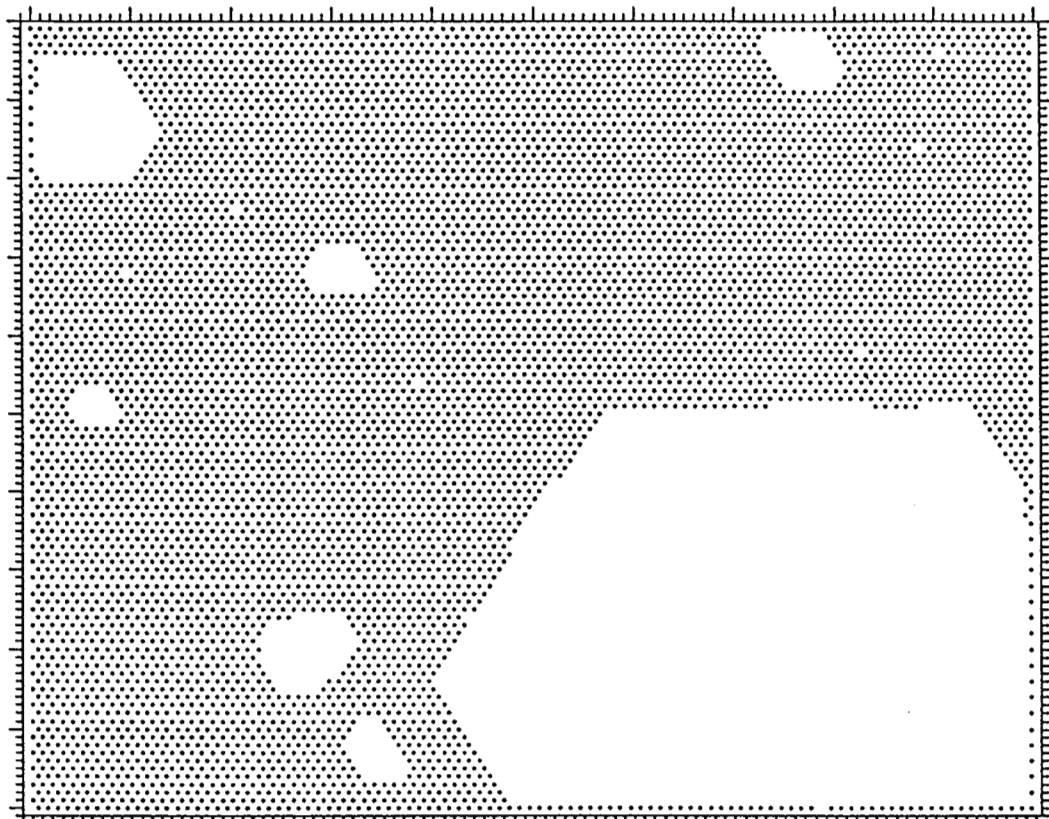


Abbildung V.H.3: Die Schicht aus Abb. 1 und 2 nach 42 s. Es sind nur wenige neue Löcher entstanden, Desorption erfolgt hauptsächlich aus einem.



Abbildung V.H.4: Die Schicht aus Abb. 1-3 gegen Ende der Desorption (50 s).

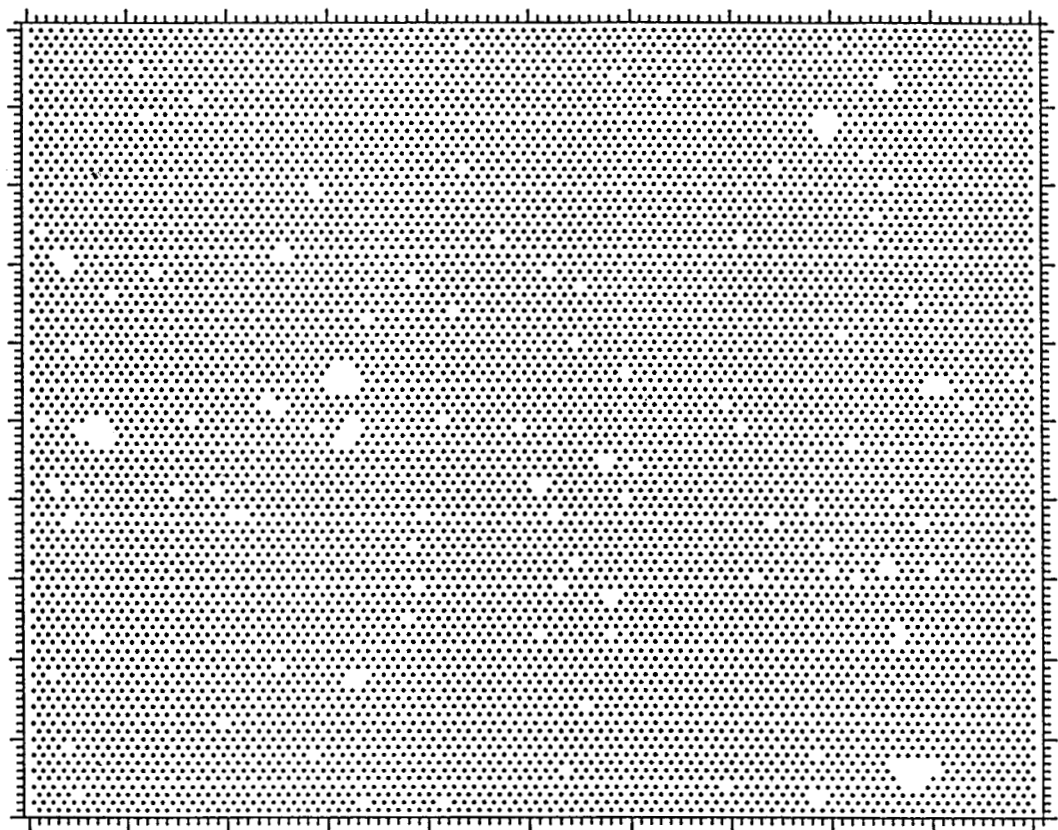


Abbildung V.H.5: Simulierte Desorption (ohne Diffusion) eines  $100 \times 100$ -Clusters mit Parametern aus Abb. 1-4 bei  $T = 140$  K. (nach  $38 \mu\text{s}$ )

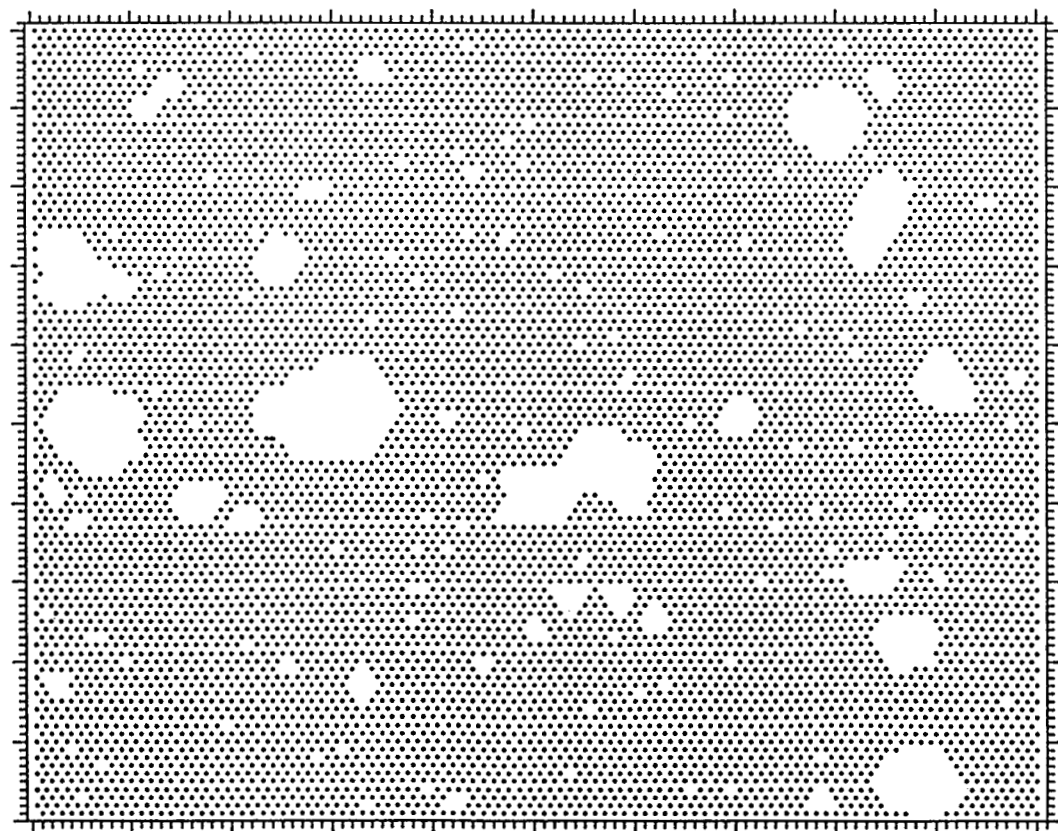


Abbildung V.H.6: Die Schicht aus Abb. 5 nach  $65 \mu\text{s}$ .

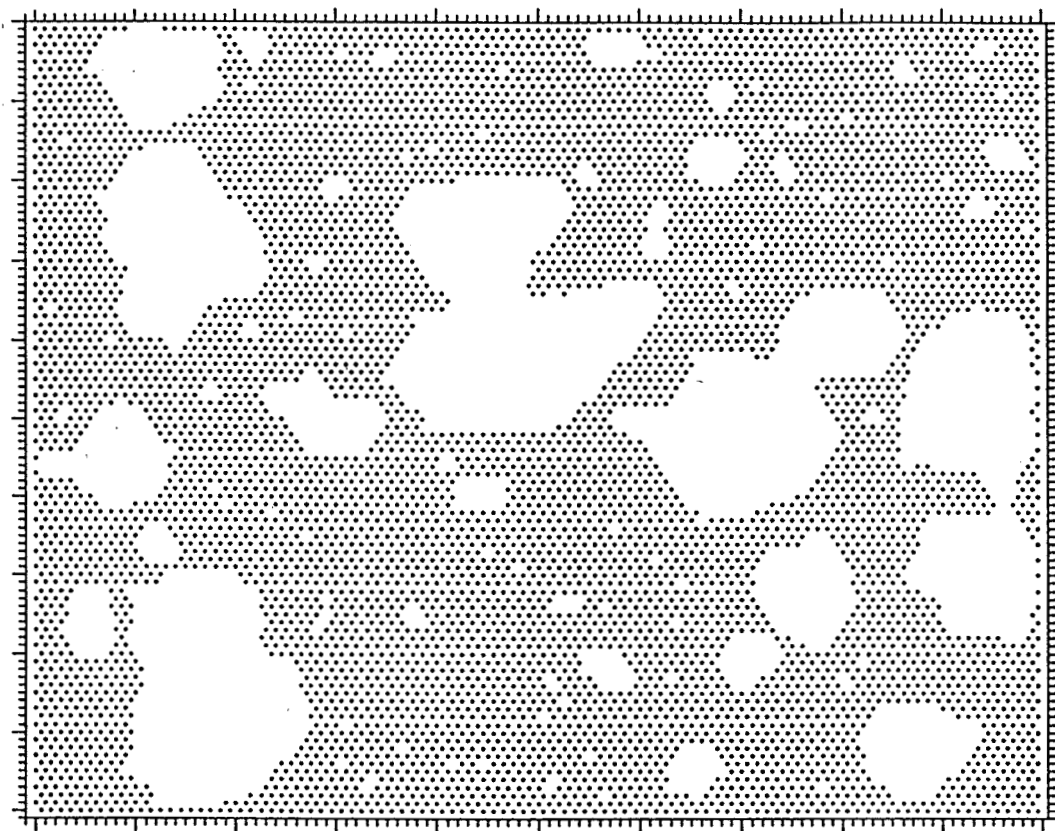


Abbildung V.H.7: Die Schicht aus Abb. 5 und 6 nach  $84\mu\text{s}$ . Im Vergleich zu Abb. 1-4 sind erheblich mehr Desorptionkeime vorhanden.

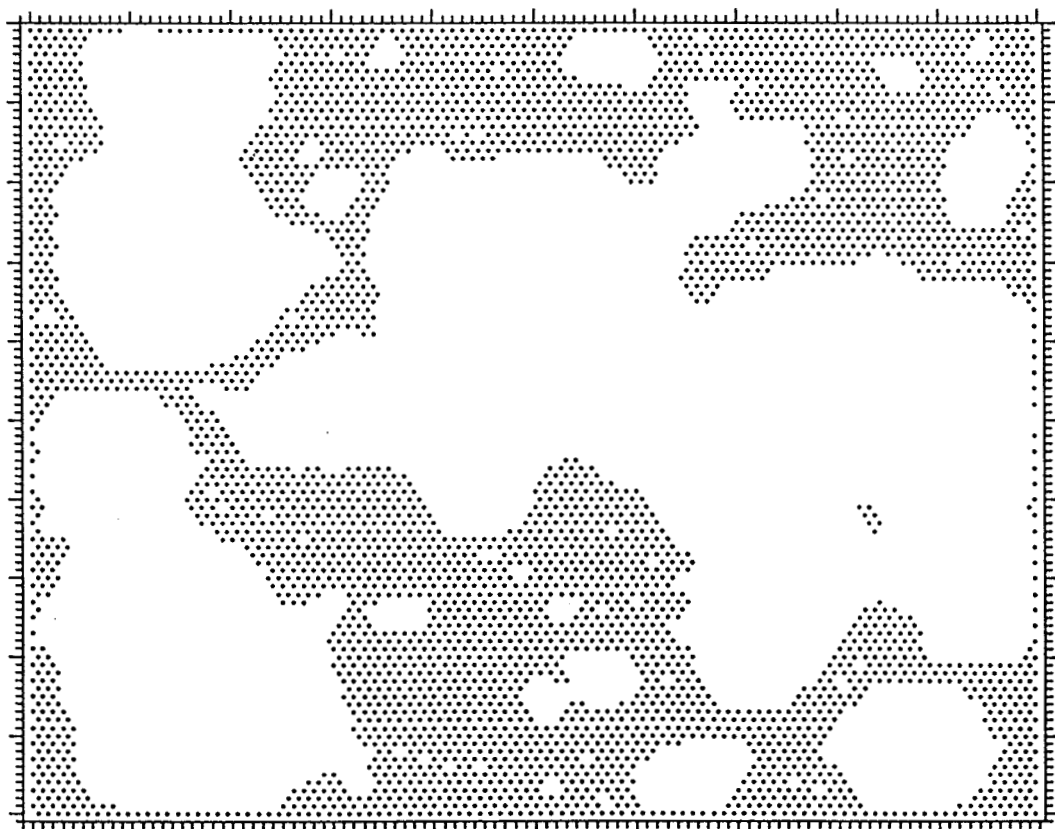


Abbildung V.H.8: Die Schicht aus Abb. 5-7 gegen Ende der Desorption ( $118\mu\text{s}$ ).

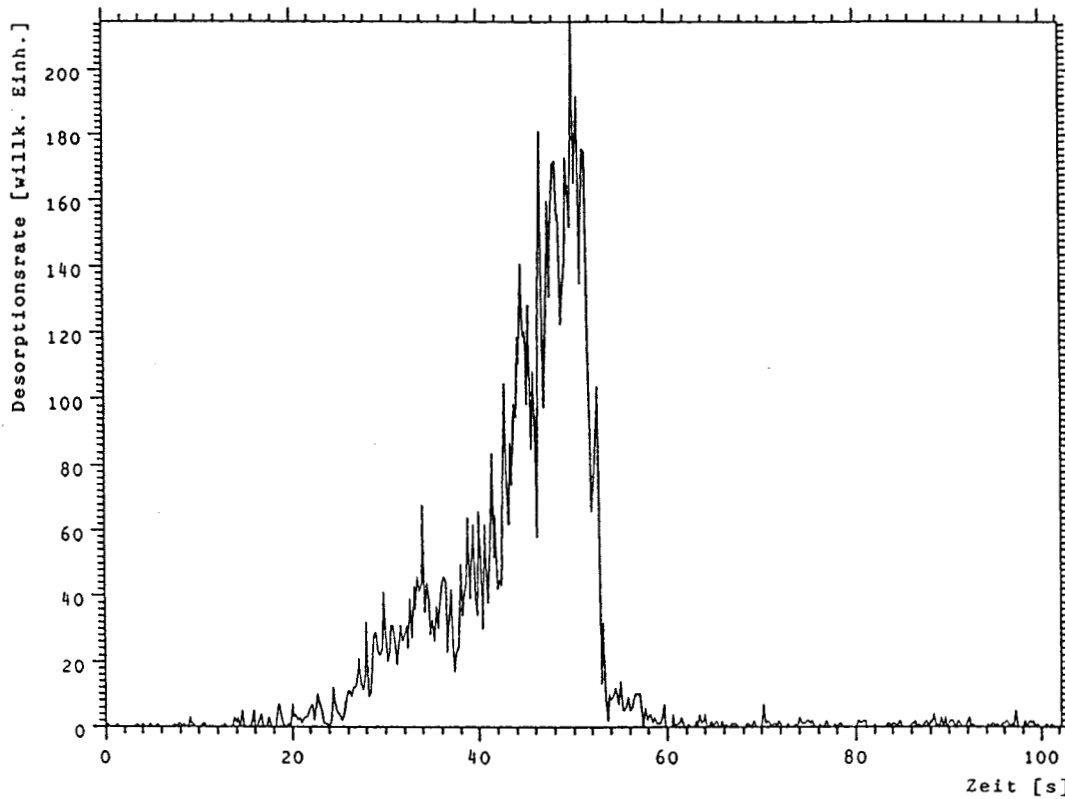


Abbildung V.H.9: Desorptionsrate gegen die Zeit für den in Abb. 1-4 gezeigten Cluster. Die anfängliche Hemmung bewirkt den verzögerten Anstieg der Rate.

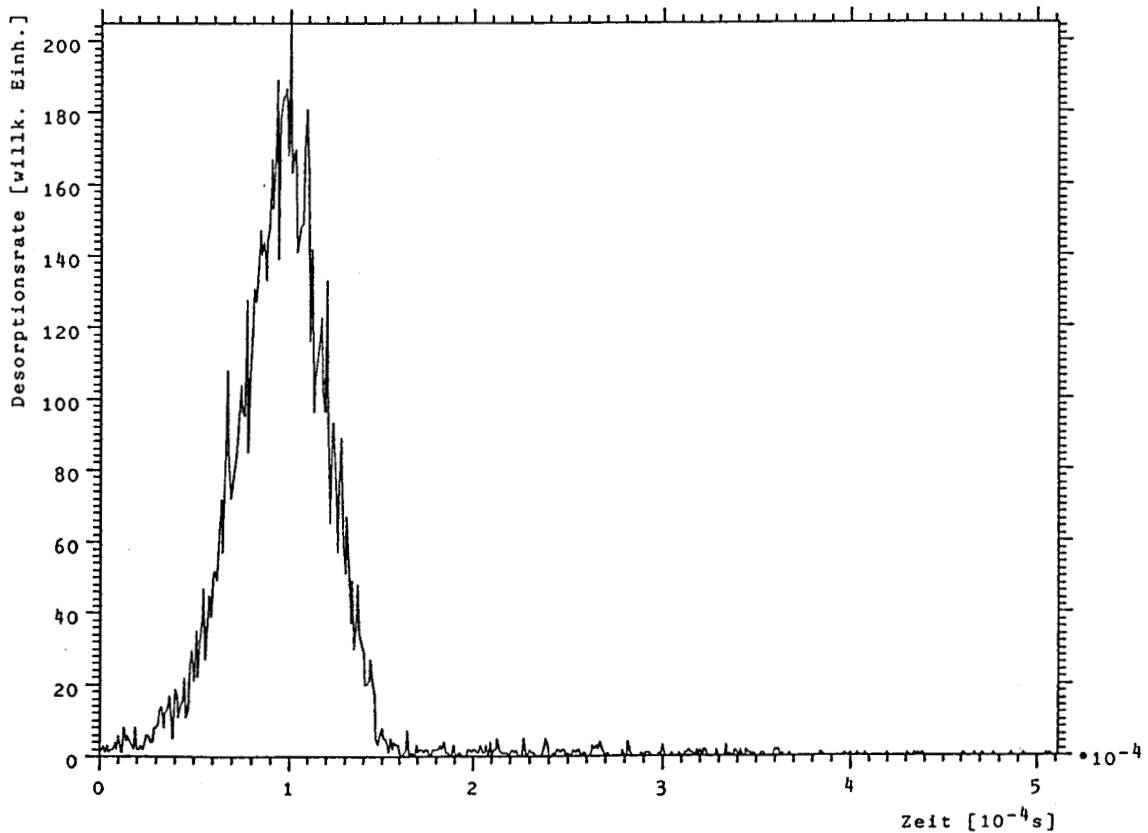
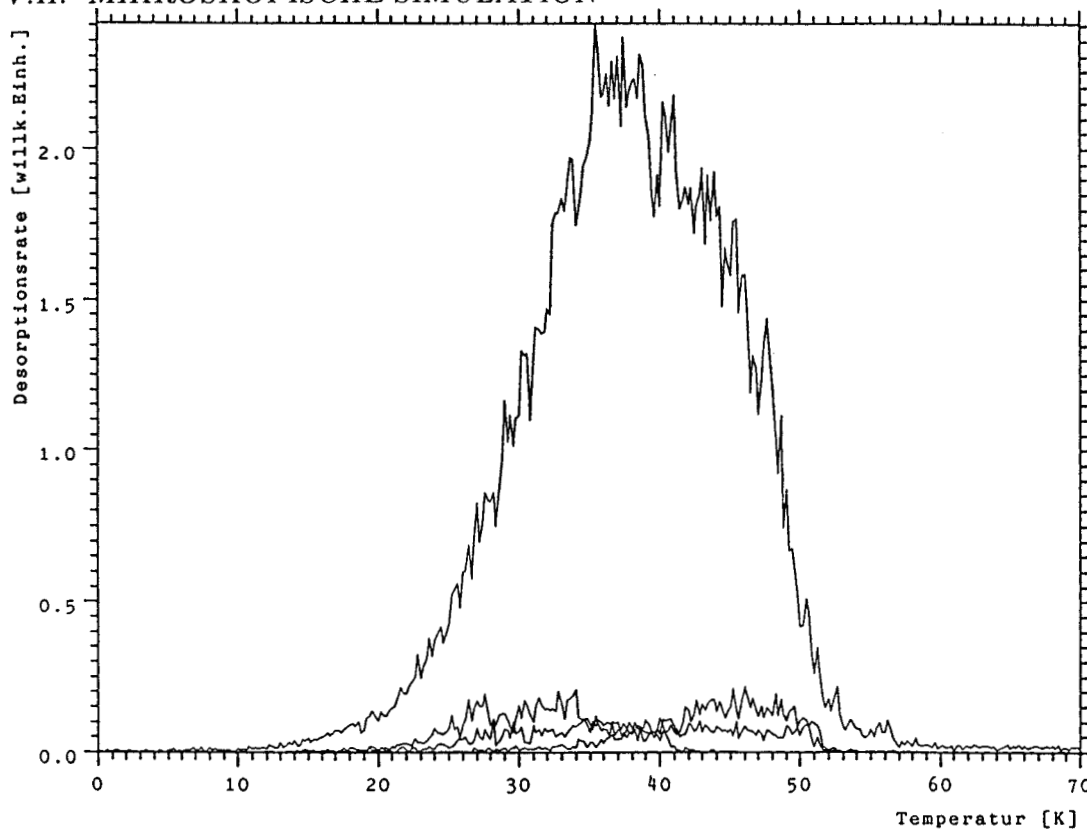


Abbildung V.H.10: Desorptionsrate für den in Abb. 5-8 gezeigten Cluster. Nach anfänglicher Hemmung ist die Rate proportional zur Restbedeckung.



**Abbildung V.H.11:** TPD-Spektrum einer geschlossenen Schicht in der mikroskopischen Simulation. Es wurden 20 Spektren für 30x30-Cluster (von denen drei gezeigt sind) aufsummiert, so daß sich ein Peak mit 1. Ordnung ergibt.

nen Schicht ist jedoch unrealistisch, da eine solche Schicht aus Entropiegründen während der Adsorption nicht entsteht. Die benötigten Desorptionskeime bestehen daher im Normalfall aus den Defekten der realen Schicht bei Desorptionsbeginn.

Geht man von einer solchen realistischen Schicht aus, erzeugt gemäß dem oben beschriebenen Algorithmus, und läßt Hopping zu, so ergeben sich unterschiedliche Desorptionsbilder, je nach Startbedingungen: Bei Bedeckungen nahe 1 ML ordnen sich die Atome in einer Schicht, die Löcher aufweist. Bei kleinen Bedeckungen bilden sich Inseln. Der wesentliche Unterschied besteht in der Form der Randlinie, die im einen Fall konkav und im anderen konvex ist. Die Lochform bei hohen Startbedeckungen wird während der gesamten Desorption beibehalten; es ergibt sich bei niedrigen Bedeckungen eine Verteilung, die von der Vorgeschichte abhängt. Die Schicht befindet sich also nicht im Gleichgewicht, obwohl die Zahl der Hoppingvorgänge realistisch ist. Der Grund liegt in dem geringen Unterschied der Gesamtenergie, der eine nur geringe treibende Kraft darstellt.

Desorption erfolgt aus den Flächen, die die meiste Zeit unbedeckt sind. Einzelne Atome lösen sich vom Rand der kondensierten Bereiche und desorbieren nach wenigen Hoppingschritten. Hopping findet entlang der Ränder bevorzugt statt, da parallel zum Rand Äquipotentialflächen herrschen. Die Änderungen zu Hoppingbeginn sind zunächst dramatisch, bis sich stabile Objekte, seien es Löcher oder Inseln, ausgebildet haben. Deren Größe wächst zwar im folgenden noch, die Geschwindigkeit sinkt jedoch stark mit

der Größe und kommt bei Teilchenzahlen von 500 – 1000 Atomen pro Objekt praktisch völlig zum Stillstand. Die Strukturen werden erst durch Desorption wieder aufgebrochen. Desorption erfolgt fast ausschließlich durch Ablösung eines Atoms vom Rand – das ist der zeitbestimmende Schritt – das auf der freien Fläche sofort desorbiert. Die Ablösung erfolgt an Stellen mit niedriger Zahl der nächsten Nachbarn, also bevorzugt von Störungen in einer sonst glatten Reihe. Evans und Pak machen in [2] ähnliche Beobachtungen. Die Zahl der nächsten Nachbarn beim zeitbestimmenden Schritt ist daher, wie ohne Hopping auch, ca. 3. Ein Äquivalent zur 2D-Gasphase bildet sich nicht aus, da die Zeit bis zur Desorption viel zu kurz ist.

Weitere Simulationen mit diesem Modell wurden aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Der vorgegebene Rahmen ließ das nicht mehr zu.

## V.I Diskussion der Desorptionskinetik und Vergleich mit anderen Adsorbatsystemen

### V.I.1 Benetzungsverhalten, Koadsorbate, Störstellen

Im Kapitel V.B wurde ausführlich die dreidimensionale Anordnung der Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon untersucht. Die Ähnlichkeiten zwischen den Gasen sind groß, aber wesentliche Eigenschaften weichen von einem einfachen skalierenden Verhalten ab. In Tab.2 sind die Beobachtungen zusammengefaßt, soweit sie sich durch Zahlen beschreiben lassen.

Prinzipiell ist zu Benetzungs-Untersuchungen zu sagen, daß man sich sehr viele Einflüsse vorstellen kann, die schlecht benetzte Oberflächen vortäuschen. Verunreinigungen des Substrats, die in der Monolage zu eventuell lokalen Strukturveränderungen führen, begünstigen über die veränderte Gitterkonstante sicher das nicht epitaxiale Wachstum. Der Einfluß von Stufen hat sicher ähnliche Auswirkungen. Gleichgewichtsmessungen werfen Probleme mit dem Dosiergas auf, da mit sinkender Substrattemperatur eine wachsende Zahl der Verunreinigungen in der adsorbierten Schicht weit fester gebunden sind als das Meßgas (lediglich  $H_2$  und He liegen mit ihrer Desorptionstemperatur unterhalb der von Neon). Während das Meßgas im Gleichgewicht mit der Gasphase steht, wirkt die Probe als Filter für die 3D-Gasphase. Alle Verunreinigungen aus dem Dosiergas und der Kammer (Elektronenkanonen), sind nach ausreichend langer Zeit auf dem Substrat akkumuliert. Es ist schwer vorstellbar, daß solche Störungen epitaxiales Wachstum vortäuschen, sehr leicht aber, daß sie es verhindern. Es ist daher sinnvoll, die Messungen, die auf Stranski-Krastanov Wachstum hindeuten, mit besonderer Skepsis zu betrachten, wie es auch in dieser Arbeit geschah, als Temperaturgradienten auf dem Substrat als Ursache des scheinbar nicht epitaxialen Wachstums identifiziert werden konnten.

Verschaffen wir uns einen Überblick über das Benetzungsverhalten von Edelgasen. Im Kapitel A wurde Graphit vorgestellt, auf einen Teil der Ergebnisse gehen wir jetzt genauer ein: Für die schweren Edelgase Argon, Krypton und Xenon ist auf diesem Substrat epitaxiales Wachstum unbestritten [1-4]. Neon schien jedoch einen 'wetting transition' zu durchlaufen; unterhalb von 8 K wird ab der 2. Lage Inselwachstum beobachtet [4-6], oberhalb von 12/15 K epitaxiales Wachstum [7,8]. In [4-6] wurde als Meßmethode RHEED angewandt. Dabei wird mit Elektronen von 28 keV unter  $3^\circ$  auf die Adsorbatschicht geschossen und das Streubild betrachtet. Der Strom beträgt  $10^{-8}$  A, was bei 30 s Belichtungszeit des Fotos etwa  $2 \cdot 10^{12}$  Elektronen entspricht. Die bestrahlte Fläche wird mit  $3 \text{ mm}^2$  angegeben, also ca.  $10^{14}$  Adsorbataomen. Bei einem ESD-Querschnitt von 1 Atom/Elektron (Abschätzung aus den LEED-Messungen bei 50 bis 100 V) ergibt sich eine Zerstörung von 5 % der Schicht. Im Energiebereich, der in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, steigt der Querschnitt stark mit der Spannung. Nach Feulner [9] ist es



jedoch bei wesentlich höheren Spannungen möglich, daß der Wirkungsquerschnitt wieder sinkt, durch Sekundärelektronen aus dem Substrat wird dies jedoch eventuell wieder ausgeglichen. Bei Argon wird für Schichtdicken im Bereich von 5 ML ein Minimum in der ESD-Rate beobachtet [10]. Geht man von ähnlichem Verhalten für Neon aus, so könnte der streifende Strahl während des Dosiervorgangs die Schicht völlig ungleichmäßig abgetragen haben, und so Rauigkeit vortäuschen. Die Autoren beobachten in Anschluß an das Eindosieren von Neon (keine Gleichgewichtsmessung!) ein Verschwinden der Substratpeaks, das nach 1 min wieder verschwand. Sie setzen diese Zeit mit der Relaxationszeit des Neonfilms gleich. Eine Zerstörung der Schicht kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Weiter weist die Schichtpräparation erhebliche Mängel auf. Die Autoren gingen zur Bestimmung der Lagenzahl von konstantem Haftfaktor aus, was sicher nicht zutreffen wird. Auf Ru(001) ändert sich  $s$  um den Faktor 200. Die reale Schichtdicke kann also auch 50 ML statt 3-4 ML betragen haben, wenn die Eichung auf 1 ML erfolgte. Weiter betrug der Basis-Druck in der Kammer  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar, was vermutlich Verunreinigungen der Schicht verursacht. Eine verlässliche Aussage über das Benetzen von Neon ist also anhand dieser Veröffentlichungen unmöglich.

Die 4 genannten Veröffentlichungen, die auf einer gemeinsamen Meßreihe beruhen, gelten in der Literatur neben den Dampfdruckkurven von Lerner et al. [7] als Referenz für das Benetzen von Edelgasen auf Graphit, insbesondere wird [4] als einziger Beleg für das abweichende Verhalten von Neon herangezogen. Lerner et al. beobachten zwischen 15 und 22 K das typische Stufenverhalten in den Adsorptionsisothermen. Auch ihre Messungen bei 12 K stehen dazu nicht in Widerspruch, sie sind jedoch nicht beweiskräftig, da sie über einen zu geringen Bedeckungsbereich ausgeführt wurden. Epitaxiales Wachstum kann bei isothermen Dampfdruckmessungen nicht vorgetäuscht werden. Da bei den RHEED-Messungen die Erklärung der Ergebnisse durch Meßfehler möglich ist, stellt der Schluß auf einen wetting transition keineswegs die naheliegendste Lösung des Widerspruchs dar. Da die erste Neon-Lage unbestritten im gesamten Temperaturbereich benetzt und im wesentlichen den Bulk-Gitterabstand aufweist, ist nicht ersichtlich, warum in den höheren Lagen der Einfluß des Substrats steigen sollte. Der Gitterabstand von Neon ist im fraglichen Temperaturbereich mit den typischen Abständen auf Graphit völlig unkorreliert, Einrasten kommt kaum in Frage. Epitaxiales Wachstum von Neon im gesamten Temperaturbereich ist daher auch auf Graphit wahrscheinlicher als der postulierte wetting transition.

Bei 68 K wird von Zhu und Dash ein roughening transition von Argon auf Graphitpulver berichtet [11]. Sie schließen auf seine Existenz aus einem sehr geringen Anstieg der Wärmekapazität des begasten Pulvers bei dieser Temperatur und der Tatsache, daß es Simulationen gibt, die in einem ähnlichen Temperaturbereich einen solchen Übergang vorhersagen. Die Zuordnung der Wärmekapazitätsänderung zu einem roughening transition ist damit nicht ausreichend begründet. Auch Argon kann durchaus oberhalb von 68 K epitaxial aufwachsen.

Auch Youn und Hess berichten von einem roughening transition für Argon auf 'highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)' [12,13]. Mittels Ellipsometrie nehmen sie Adsorptionsisothermen auf, die bei niedrigen Temperaturen zunächst das typische Lagerverhalten zeigen. Zwischen 67 und 72 K sind die Stufen ab der 4. Lage nicht mehr auflösbar. Zwischen 72 und 77 K treten in den höheren Lagen wieder Stufen auf, sie sind jedoch auf der Abszisse um eine halbe Einheit, entsprechend der Menge einer halben ML, verschoben und es fehlt die unterste Lage. Die Autoren erklären dies mit einer 'bubble coexistent region'. In der vorliegenden Arbeit konnte für Neon in Abb.B.31 und F.25, für Argon in Abb.F.32, für Krypton in Abb.F.41 und für Xenon in Abb.F.50 ein völlig gleichartiger Effekt beobachtet werden: Bei ausreichender Bedeckung wurde eine Verschiebung der Lagengrenzen auf der Bedeckungsskala beobachtet sowie eine Verrundung der Stufen, wie sie von Stranski-Krastanow Wachstum vorhergesagt wird. In Übereinstimmung mit der Erwartung für 3D-Wachstum nähert sich die Ordnung der Plots dem Wert  $2/3$ . Die Annahme von Kristalliten auf der Oberfläche ist 'zwingend'. Durch LEED konnte jedoch gezeigt werden, daß es sich um einen sehr großen 'Kristalliten' handelt, dessen Ursache nicht im Wettingverhalten der Lagen zu suchen ist, sondern in Temperaturdifferenzen auf der Probe! Von den Bereichen höherer Temperatur desorbiert das Adsorbat früher, wodurch sich die Flächenanteile verschieben. Die Autoren in [12] haben diese Erklärung nicht diskutiert. Ihr Strahl, mit dem sie das Wettingverhalten messen, hat einen Durchmesser von 0.2 mm, Angaben über Temperaturgradienten auf der Probe machen sie nicht. Um den Energieunterschied z.B. zwischen der 4. und 5. Lage bei Argon völlig aufzuheben, sind ca. 150 mK Temperaturunterschied notwendig, äquivalent zu einer Energiedifferenz von 0.5 %. Die Autoren machen keine Angaben, ob es sich um Gleichgewichtsmessungen mit der Gasphase handelt, über die Konstruktion der Probenaufhängung oder die Reinheit des Vakuums und des Dosiergases.

Wie benetzen Edelgase auf Metallen?

Qian und Bretz [14] haben das System Xenon auf Ag(111) mittels Ellipsometrie untersucht. Sie interpretieren ihre Daten so, daß bei Temperaturen unter 75 K epitaxiales Wachstum, darüber Stranski-Krastanov Wachstum vorliege, also ein roughening transition. Um Informationen über die 3D-Verteilung zu erlangen, messen sie die Oberflächenplasmonen an einem Silberfilm, der auf einen Saphirträger aufgedampft wurde. Ihre Messungen werden im Gleichgewicht durchgeführt. Die Rauigkeit bestimmen sie aus der optischen Drehung des rückgestreuten Laserlichts während der Xenon-Exposition des Silberfilms. Dabei treten gelegentlich Sprünge in der Rauigkeit auf, die die Autoren als Lagengrenzen interpretieren. Die Sprünge liegen jedoch keineswegs äquidistant bezüglich der Bedeckung auf den bei 80.5 K gemessenen Isothermen. Bei kleinen Aufdampfraten wird sogar die Eindeutigkeit aufgehoben, die Bedeckung scheint trotz geöffnetem Dosierventil abzunehmen. Als Ursache ist die mangelnde Temperaturkonstanz der Probe zu vermuten, deren Stabilität von den Autoren mit  $\pm 1$  K angegeben wird. Solche Schwankungen, hervorgerufen z.B. durch instabilen Heliumfluß im Kryostaten,

führen zu vorübergehender Verringerung der Schichtdicke sowie Druckänderungen und sind eine plausible Erklärung für die mit der Bedeckung völlig unkorrelierten Stufen der Isothermen. Bei konstanter Aufdampftrate ist in einer 2. Meßserie die Temperatur variiert. Bei Minimaltemperatur des Kryostaten ist die Rauigkeit minimal, mit wachsender Temperatur, und damit vermutlich wachsender Temperaturinstabilität, wächst auch die Rauigkeit.

Migone et al. untersuchen in [15] das Wetting von Neon auf Silberfilmen mittels eines Quarzschichtdickenmessers. Für Temperaturen oberhalb des Tripelpunktes  $T_t = 24.562$  K schließen sie aus der weitgehenden Gültigkeit der Frenkel-Halsey-Hill Isotherme auf benetzendes Verhalten. Den Referenzdruck  $p_0$  entnehmen sie einer Tabelle. Unterhalb des Tripelpunktes schließen sie auf nicht benetzendes Verhalten, da der Quarz bei  $p = p_0$ , also im Multilagengrenzwert, eine Frequenzverschiebung aufweist, im Gegensatz zu Temperaturen oberhalb des Tripelpunktes. Weiteres Gasangebot führt zu keiner weiteren Steigerung der Filmdicke. Die Autoren erklären dies in [15] mit Hilfe der Gravitation, durch die der Druck am unteren Ende der 2 cm hohen Zelle erhöht wird. Bei gleicher Temperatur lagern sich daher höhere Gasmengen in diesem Bereich an, die dann auf der Probe fehlen. In einer späteren Veröffentlichung erklären sie die begrenzte Schichtdicke durch Temperaturgradienten in der Zelle [16]. Es bleibt offen, wie man aus der begrenzten Schichtdicke der gesamten Probe auf Stranski-Krastanov Wachstum schließen soll.

Ebenfalls mittels eines Quarzschwingers untersuchen Krim et al. [17] das Wetting am Tripelpunkt für Ar, Kr und Xe auf Au(111). Unabhängig von der Qualität der aufgedampften Probe sehen sie nur eine sehr verwaschene Stufe und schließen auf Stranski-Krastanov Wachstum. Die Daten stellen dafür keinen Beleg dar, da in keiner Weise nachgewiesen ist, daß die experimentelle Anordnung in der Lage ist, die Stufen der höheren Lagen aufzulösen. Temperaturgradienten auf der Probe, eine naheliegende Ursache der starken Verwaschung in Anbetracht der großen Fläche bei geringer Schichtdicke, werden überhaupt nicht diskutiert, obwohl Heizen und Kühlen über getrennte Ankoppelungen an die Zelle zu erfolgen scheint.

Gibson und Sibener [18] untersuchen mit inelastischer He-Streuung die Dispersionsrelation von Kr-Filmen auf Ag(111). Aus ihren Messungen kann man auf Wetting bis über 25 Lagen bei 25 K schließen.

Kern, David, Palmer und Comsa [19] untersuchen das System Xe/Pt(111) mit inelastischer He-Streuung und finden Wetting bis mindestens zur 25. Lage bei 25 K.

Aus dem Verlauf von TPD-Spektren von Xe auf verschiedenen Flächen von ZnO schließen Gutmann, Zwicker, Schmeisser und Jacobi [20] auf Wetting zumindest in der 2. Lage. Aussagen über höhere Lagen würden eine bessere Auflösung der TPD-Spektren erfordern.

Bartha und Henzler finden bei Xe auf rekonstruiertem Si(111) epitaxiales Wachstum bis 20 Lagen bei Temperaturen zwischen 25 und 50 K [21].

Packard und Webb [22] haben Xenon und Krypton auf Ge(111) mit LEED untersucht.

Aus dem gemessenen Daten schließen sie auf Stranski-Krastanov Wachstum ab der 3. Lage. Die Daten sind aber auch durchaus mit epitaxialem Wachstum in Einklang, wenn man von einer endlichen Auflösung der Apparatur ausgeht. Die Autoren beschreiben zwar die großen Schwierigkeiten, die es bereitet, selektiv die Probe zu erwärmen ohne den Halter zu beeinflussen, stellen jedoch keinen Zusammenhang zur Auflösung her.

Miranda, Albano, Daiser, Wandelt und Ertl haben in [23-25] das System Xe auf Pd[8(100)\*(110)] untersucht. Aus UPS-Messungen gewinnen sie Isothermen, die klar einer Verrundung der Stufen mit wachsender Temperatur entsprechen. Sie interpretieren dies als einen roughening transition bei 68.2 K. Dreht man die Abb.7 aus [24] um 90° und logarithmiert die Bedeckungsskala, so findet man die typischen Ordnungsplots einer Oberfläche mit Temperaturgradienten, wie sie bereits im Zusammenhang mit Argon auf Graphit diskutiert wurden. Die Autoren machen keine Angaben zum Temperaturgradienten, die in [26] beschriebene Probenaufhängung läßt jedoch keinen geringeren Gradienten vermuten als in der vorliegenden Arbeit. Eine Veränderung des Wettingverhaltens ist also nicht notwendig, um die Daten zu erklären. Das System Xenon auf Ag(111) wurde von der gleichen Gruppe untersucht [27], sie finden auch hier Anzeichen für eine solchen roughening transition. Da Unguris, Bruch, Moog und Webb jedoch unter Gleichgewichtsbedingungen andere Daten berichten [28], nehmen sie von dieser Interpretation Abstand.

Breitschafter hat mit XPS und TPD Argon, Krypton und Xenon auf Ni(111) untersucht [29]. Bis zur 3. Lage liegt sicher epitaxiales Wachstum vor, höhere Lagen konnten nicht aufgelöst werden. Von Opila und Gomer stammen TPD-Messungen am System Xenon auf W(111) [30]. Es ergibt sich epitaxiales Wachstum bis mindestens zur 3. Lage. Für weitere Lagen reicht die Auflösung der TPD-Messungen nicht aus. Auch auf Cu(110) wächst Xenon epitaxial, wie die LEED-Messungen von Berndt zeigen [31].

Fassen wir die bekannten Fakten zusammen:

Bei keinem der in der Literatur untersuchten Systeme können Abweichungen vom epitaxialen Wachstum der Edelgase eindeutig nachgewiesen werden, wenn man von Helium absieht. Die berichteten abweichenden Wachstumsmoden lassen sich anhand der veröffentlichten Daten uminterpretieren. In der vorliegenden Arbeit soll nicht der umgekehrte Schluß gezogen werden, daß Edelgase auf allen Flächen benetzen, es soll jedoch gezeigt werden, daß es durchaus möglich ist, die Abweichungen von der Systematik durch experimentelle Fehlern zu erklären.

In Tabelle 1 wurden die Systeme, bei denen die Daten von den Autoren so interpretiert wurden, daß unter manchen Bedingungen nicht epitaxiales Wachstum auftritt, fett gedruckt. Die Tabelle ist nach der Größe der Bindungsenergie von Xenon geordnet, beginnend mit den schwächeren Bindungen. Sie spiegelt damit den gleichen Trend wieder, der in den üblichen Zusammenstellungen erkennbar ist [4,19,32]: Im Bereich mittlerer Bindungsstärke scheint epitaxiales Wachstum vorzuherrschen, sehr starke oder schwache Substratbindungen führen zu nichtbenetzendem Verhalten. Die vorangegangene Diskus-

Tabelle V.I.1: Wachstumsmoden von Edelgassystemen

Ne	Ar	Kr	Xe	auf Graphit
	Ar	Kr	Xe	auf Au(111)
Ne	Ar	Kr	Xe	auf Ag(111)
			Xe	auf W(110)
			Xe	auf Cu(110)
Ne	Ar	Kr	Xe	auf Ru(001)
			Xe	auf Si(111)
	Ar	Kr	Xe	auf Ni(111)
	Ar	Kr	Xe	auf Pt(111)
		Kr	Xe	auf Ge(111)
			Xe	auf Pd[8(100)*(110)]

sion relativiert die Aussagekraft dieses paradox erscheinenden Ergebnisses jedoch sehr stark.

In der Literatur [4,19,32] wird kein Unterschied gemacht hinsichtlich der Adsorptionsbedingungen der Edelgase. Gleichgewichtsmessungen wurden mit im UHV aufgedampften Schichten verglichen. Der eingangs diskutierte Unterschied im Wettingverhalten von Neon auf Graphit kann auch mit den Adsorptionsbedingungen in Zusammenhang gebracht werden: Die RHEED-Messungen wurden nicht im Gleichgewicht durchgeführt, im Gegensatz zu den Dampfdruckmessungen, die epitaxiales Wachstum ergaben. Im Kapitel II.C.2 wurde bereits diskutiert, daß die Zahl der Stoßprozesse, die ein Atom zur Verfügung hat, um seinen Adsorptions-Platz von der Gasphase aus zu erreichen, eine wesentliche Rolle spielt. Der dafür relevante Quotient aus Dosisdruck und Dampfdruck der Schicht wurde mit Übersättigung  $\xi$  bezeichnet. Übersättigung von  $\xi = 1$  (Gleichgewicht) entspricht  $\infty$  vielen Stößen; unter typischen UHV Bedingungen gilt hingegen  $\xi \geq 10^5$ , also nur ein Stoß (abgesehen vom Haftfaktor). Bei so hohen Übersättigungen spielt die Diffusion in und zwischen den Lagen eine wesentliche Rolle. Im Gleichgewicht wird ihr Einfluß durch die hohe Zahl von Austausch- und Umordnungs-Prozessen über die Gasphase überdeckt. Das Gleichgewicht in der Schicht, das durch die Diffusion eventuell nicht sichergestellt ist, wird dann über die 3D-Gasphase eingestellt. Tendenziell erreicht man durch Tempern einer bei hoher Übersättigung aufgedampften Schicht eine Annäherung an das Gleichgewichtsverhalten, da die Diffusion durch höhere Temperaturen begünstigt wird.

Bei der Adsorption der Edelgase auf Ru(001) in der vorliegenden Arbeit lag die Übersättigung bei  $\gg 10^5$ . Mit Ausnahme von geringen Unterschieden in den ersten beiden Lagen von Neon konnte jedoch durch Tempern kein gravierender Einfluß auf die TPD-Spektren beobachtet werden. Der wesentliche Grund für diesen Umstand ist darin

zu suchen, daß die Meßbedingungen bereits ein partielles Tempern beinhalten: Desorption erfolgt bei einer Temperatur, die den unter Gleichgewichtsbedingungen üblichen Temperaturen nahe kommt. Der Diffusionsanteil einer durch  $\xi = 1$  eventuell bewirkten Umordnung ist daher vergleichbar. Auch der Einfluß des Stoßanteils kann, je nach Wahl der Readsorption  $R$ , variiert werden.

Diese Umverteilung in der Adsorbatschicht scheint eine wesentliche Rolle bei Edelgasen auf Ru(001) zu spielen: Die LEED-Messungen zeigen, daß die 3D-Konfiguration während der Desorption nicht mit der übereinstimmt, die sich nach der Adsorption einstellt. Argon- und Kryptonschichten weisen oberhalb des Umordnungsbeginns schwächere Substratreflexe auf, bei Xenon bleiben die Reflexe konstant, die für Neon vermutlich notwendige Umordnungstemperatur kann nicht unterschritten werden. (Die entsprechende Temperatur ist grob in Übereinstimmung mit der geschätzten Desorptionstemperatur einzelner Atome). Man kann also von einer Veränderung der 3D-Konfiguration ausgehen, die jedoch nicht mit einem wetting transition gleichgesetzt werden darf. Bei den üblicherweise diskutierten Wachstumsmoden handelt es sich um Gleichgewichtsprozesse, die durch Unterschiede in der freien Energie verursacht werden, also um echte Phasenübergänge. Im Fall von Edelgasen auf Ru(001) liegt eine kinetische Hemmung vor. In Kapitel V.B wurde der unterhalb der Diffusionstemperatur vorliegende Wachstumsmodus als rauhes Wachstum bezeichnet.

In Kapitel II.C.2 wurde aus thermodynamischen Überlegungen über den Einfluß von  $\xi$  auf das Wachstumsverhalten vorhergesagt, daß für große  $\xi$  eher epitaxiales Wachstum erwartet wird. Das Experiment widerspricht dieser Tendenz: Unterhalb der Diffusionstemperatur (Tab. 2) enthält das Wachstum mehr 3D-Anteile. Das hier propagierte kinetische Bild, mit der geringen Diffusion bei tiefen Temperaturen, ist besser mit dem beobachteten rauhen Wachstum in Einklang.

Neben der Übersättigung spielen auch die Details der Oberfläche für die Keimbildung eine wesentliche Rolle. Neon ist hier am sensitivsten. Durch koadsorbierten Sauerstoff wird die Rauigkeit der 1. Lage erhöht, durch koadsorbierten Kohlenstoff gesenkt. Defekte auf der Probenoberfläche verursachen ebenfalls eine Steigerung der Zahl der dreidimensional angeordneten Atome. Man kann vermuten, daß die Terrassengröße eine wichtige Rolle spielt. Die Stufen wirken als Keimzellen für das 3D-Wachstum und behindern die Diffusion, die zu einer Nivellierung der Schichtdicke führen würde. Der stark unterschiedliche Haftfaktor von Neon auf der bedeckten und unbedeckten Oberfläche führt zu schnellem Füllen einer Terrasse, auf der ein Keim entstanden ist. Kleine Terrassengrößen, also 'schlechtere' Probenoberflächen sollten daher stärkere Schwankungen der Lagendicke zur Folge haben, wenn man Angleich durch Diffusion über die Terrassengrenzen ausschließt. Durch Kohlenstoff werden die Stufen dekoriert und dadurch teilweise unwirksam.

Der Mischbereich zwischen der 1. und der 2. Lage ist ein Indiz für die kinetische Hemmung des epitaxialen Wachstums. In Tab. 2 sind die entsprechenden Daten aufgelistet.

Tabelle V.I.2: Diffusion, Ausdehnung, Koadsorption, Wetting

		Neon	Argon	Krypton	Xenon		
<b>Eigenschaften der Diffusionspeaks</b>							
$T_{PEAK}$	$\delta$	K	?	17	22	27	
$T_{PEAK}$	$\varepsilon$	K	?	12	15.5	19	
$T_{DESORPT}$		K	4	15	21	30	
	$\delta + \varepsilon$	ML/Ex	?	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	
	$\varepsilon$	ML/Ex	?	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	
<b>Diffusionseinfluß auf LEED-Bild</b>							
Ads-Reflexe			?	schärfer	schärfer	schärfer	
Sub-Reflexe			?	schwächer	schwächer	konstant	
<b>Desorption durch Ausdehnung</b>							
Menge		ML	0.05	0.06	0.09	0.15	
$\gamma$		$10^{-3}K^{-1}$	10	6.0	4.5	3.4	
<b>Abstände nächster Nachbarn in Kristallen (Literatur)</b>						Ru(001)	
$d(7 K)$		Å	3.157	3.755	3.922	4.336	2.706
$d(T_{DES})$		Å	3.164(12K)	3.788(45K)	4.038(60K)	4.402(95K)	2.706
$d/d_{RU}$		(7K)	1.167	1.388	1.449	1.602	1.000
$\alpha$		$10^{-3}K^{-1}$	0.50	0.39	0.30	0.23	0.0096
<b>Sauerstoffkoadsorption</b>							
$T_{SAUER}$		K	21	45	64	125	
$T_{SAUER}/T_{HAUPT}$			1.83	1.13	1.12	1.71	
Adsorbat/O <sub>2</sub>			60	?	0.3	0.07	
zus.Haftfaktor			1	?	0	0	
<b>Wasserstoffkoadsorption</b>							
zus.Haftfaktor			0.1	?	?	0	
<b>Desorption von Störstellen</b>							
$T_{STÖR}$		K	15	—	—	115	
$T_{STÖR}/T_{HAUPT}$			1.31	—	—	1.57	
<b>Abweichung vom epitaxialen Wachstum (Mischbereich)</b>							
Misch		ML	0.14-1.1	0.9-1.15	0.85-1.11	0.82-1.12	

Die gleiche kinetische Hemmung wird von Breitschäfer für Argon, Krypton und Xenon auf Ni(111) berichtet [29]. Auch Xenon auf Ni(100) zeigt diesen Effekt [33]. Etwa 15 % der Atome befinden sich bei Sättigung der 1. Lage in der 2. Lage. Die TPD-Daten auf Ag(111) kann man ebenfalls so interpretieren [27]. Auf W(110) scheinen hingegen auch bei 30 K die Xenon-Lagen in TPD eindeutig getrennt [30].

## V.I.2 Zweidimensionale Struktur

Die hinsichtlich ihrer zweidimensionalen Struktur bestuntersuchten Edelgas - Metall Adsorbatsysteme sind Argon, Krypton und Xenon auf Ag(111) sowie die gleichen Gase auf Pt(111). Daneben sind vereinzelte Untersuchungen von Xenon auf Cu, W und Pd beschrieben. Die strukturellen Eigenschaften einer Neon-Monolage wurden auf keinem Metallkristall untersucht. Auf Graphit sind alle Edelgase, einschließlich Neon und Helium, Gegenstand intensiver Forschung gewesen, wie in Kapitel V.A bereits berichtet.

Platin wurde von der Gruppe um Comsa mit elastischer und inelastischer Streuung eines in Energie und Winkel hochaufgelösten Heliumstrahls untersucht. In Abb.1 ist das Phasendiagramm von Xenon auf Pt(111), eine Reproduktion aus [34], zu sehen. In der Abbildung weicht die Definition der Bedeckung von der hier verwendeten ab:  $\Theta_S = 1$  ist bei Kern et al. so definiert, daß die Zahl der Adsorbataatome gleich der Zahl der Substratome ist. Die unübersichtlichere, in Ratengleichungen ungünstige Definition wird notwendig, da die Wärmeausdehnung des Adsorbats die Meßgenauigkeit deutlich überschreitet. Vollbedeckung der 1. ML entspricht  $\Theta_S \approx 0.42$ . Die dargestellten 6 Phasen entsprechen:

- G = 2D-Gas
- L = 2D-Flüssigkeit
- C =  $\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ$  kommensurabel
- SI = Streifig inkommensurabel
- HI = Hexagonal inkommensurabel
- HIR = Hexagonal inkommensurabel rotiert.

Die Flächen Ru(001) und Pt(111) weisen beide hexagonale Struktur auf; ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich mit 2.71 Å und 2.77 Å nur geringfügig (Tab. 10, 11). Es liegt daher nahe, die Adsorption auf den beiden Metallen zu vergleichen, obwohl mit den beschränkteren Meßmethoden, die in dieser Arbeit zur Verfügung standen, die Ruthenium-Adsorbatsysteme nicht mit vergleichbarer Strukturauflösung untersucht werden konnten. Es ergeben sich wesentliche Übereinstimmungen:

Die Desorptionsspektren aller vier Edelgase auf Ruthenium können durch die Annahme eines Zweiphasengebietes wesentlich besser erklärt werden als mit einfacheren Modellen. Als Grenzbedeckung ergeben sich aus den ITPD-Daten mit Startbedeckung nahe 1 ML Werte zwischen 0.02 und 0.15 ML (Tab. 16, 17). Bei kleineren Startbedeckungen ist der Regimewechsel in der Desorption zu niedrigeren Werten verschoben,



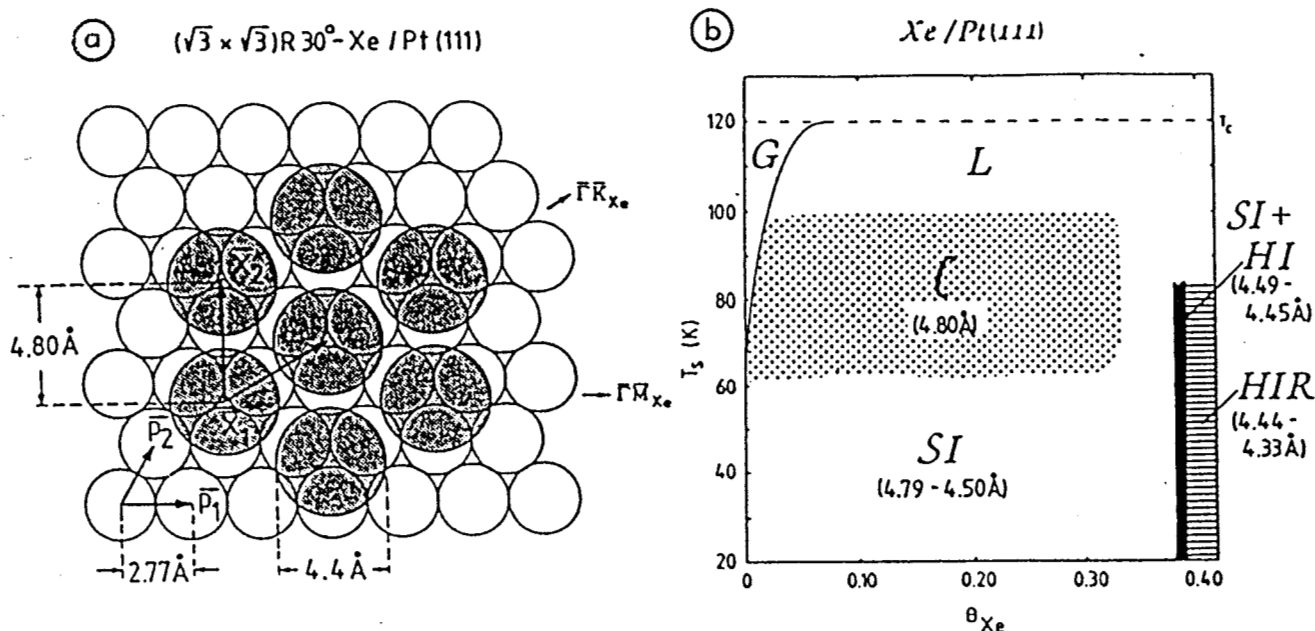


Abbildung V.1.1: Die rechte Abbildung zeigt das von Kern et al. [34] gemessene Phasendiagramm von Xenon auf Pt(111), die Abkürzungen sind im Text erklärt. Die Anordnung der kommensurablen Phase auf dem Substrat ist links gezeigt.

typisch 0.03 ML, was einer geringeren Dichte in dieser Phase entspricht. Das Auftreten der LEED-Überstruktur ist nur entfernt mit diesen Regimegrenzen aus thermischer Desorption gekoppelt (Tab. 3, 4, 5, 6). Bei den beiden leichten Edelgasen setzt sie ab ca. 0.1 ML ein, bei Krypton und Xenon bereits bei 0.05 und 0.03 ML. Die Tendenz ist umgekehrt zum Desorptionsverhalten. Für Neon und Argon darf man jedoch nicht aus dem Auge verlieren, daß die hohen ESD-Querschnitte eine genaue Beobachtung mit LEED verhinderten.

Zwischen Ruthenium und Platin, wie auch zu den anderen Systemen wie z.B. Silber [35], besteht demnach Übereinstimmung hinsichtlich der Existenz einer kondensierten und einer 2D-Gas Phase, die miteinander im Austausch stehen. Bei der typischen Desorptionstemperatur von 80 K besteht für Xenon auch grob Ähnlichkeit hinsichtlich der Lage der Phasengrenze 2D-Gas / Kondensat.

Auf Ruthenium wurde bei Xenon keine flüssige Phase beobachtet, insbesondere trat im LEED keine ringförmige Struktur auf, wie man sie bei einem konstanten NN-Abstand ohne Fernordnung erwartet. Die Ursache ist vermutlich in der Lage des Tripelpunktes zu suchen. Nimmt man für Ruthenium eine ähnliche Lage an wie sie auf Platin und Graphit ermittelt wurde (ca. 100 K bei Xenon), so wird klar, daß man die flüssige Phase mit üblichen TPD-Methoden nicht erreichen kann (die Platin-Messungen erfolgten im 3D-Gleichgewicht). Für die überkritische Phase gilt das gleiche, da der kritische Punkt noch erheblich höher liegt. Die Tab. 7, 8 gibt einen Überblick über die relevanten Temperaturen einiger Systeme aus der Literatur.

Die kritische Temperatur der 2D-Gase hängt nur geringfügig vom Substrat ab (Ausnahme  $\text{CaCl}_2$ ). Für Graphit und Platin liegt sie zwischen 35 und 40 % des 3D-Wertes. Die

Tabelle V.I.3: Struktur von NEON auf Ru(001)

I	12-zählig			
	2 Domänen, 0° und 30° gedreht, inkommensurabel			
	je nach Position auf der Probe um kleine Winkel von			
	typisch 2 – 3° zusätzlich gedreht			
II	6-zählig			
	1 Domäne, 30° gedreht, inkommensurabel			
III	12-zählig			
	Domäne 1 : 4.7° gedreht, jedes 9. Adatom rastet			
	Verhältnis 1.171, 0.3% aufgeweitet, kommensurabel			
	Domäne 2 : 30° gedreht, jedes 3. Adatom rastet			
	Verhältnis 1.155, 1.0 % komprimiert, kommensurabel			
	"getempert"	0 – 1	ML	III
		1 – 5	ML	II
		5 – ∞	ML	I
	1.ML epitaxial	0 – ∞	ML	III
	Bereiche wegen Zerschub nicht eindeutig			

Gitter 1.19	(1.167)
Substratreflexe bis	8 ML (54V)
Überstruktur ab	0.1 ML
Einfluß Tempern 4 K (?)	?
Einfluß durch Rand	Beeinflussung des Drehwinkels
Einfluß durch O <sub>2</sub>	?

reduzierten Werte für Ruthenium liegen relativ dazu in einer vernünftigen Größenordnung. Da der relevante Temperaturbereich bei üblichen Desorptionsraten nicht erreicht wird, war eine Extrapolation notwendig. Die dafür verwendete Bragg-Williams Näherung geht von einem Gleichgewichtszustand im Adsorbat aus. Die so ermittelten kritischen Temperaturen hängen jedoch stark von der Startbedeckung, also der Ausgangskonfiguration, ab, was thermodynamisch keinen Sinn macht.

Hier der Vergleich anhand reduzierter Temperaturen:

Die Bragg-Williams Näherung durch eine bessere Näherung zu ersetzen, ist wenig erfolgversprechend, solange die starke Konfigurations-Abhängigkeit der Phasengrenze ungeklärt ist. Auch die weitgehende Temperatur-Unabhängigkeit der Grenze und die dadurch hervorgerufenen starken Abweichungen von Experiment und Theorie machen die Zwecklosigkeit anderer Gleichgewichts-Näherungen deutlich. Die Äquivalenz von

Tabelle V.I.4: Struktur von ARGON auf Ru(001)

- I scharfer Ring  
keine Fernordnung, inkommensurabel
- II 6-zählig  
1 Domäne, 30° gedreht, jedes 5. Adatom rastet  
Verhältnis 1.386, 0.14% komprimiert, kommensurabel
- III 6-zählig  
viele Domänen, 0° gedreht  
max. ±5° gegeneinander verdreht, inkommensurabel
- IV 3-zählig  
1 Domäne, 30° gedreht, jedes 2. Adatom rastet  
Verhältnis 1.443, 3.2% aufgeweitet, kommensurabel

ungetempert	0 – ∞	ML	I (glatte Probe)
	0 – ∞	ML	II (Rand)
getempert > 20 K	0 – 1	ML	II
oder	1 – 2	ML	III
1.ML epitaxial	2 – 5	ML	III + II
	5 – ∞	ML	IV + I

Gitter 1.37	(1.388)
Substratreflexe bis	6 ML (62V)
Überstruktur ab	0.1 ML
Einfluß Tempern 20 K	Subs. schwächer, Ads. schärfer
Einfluß durch Rand	Struktur II bevorzugt
Einfluß durch O <sub>2</sub>	?

Gleichgewichts- und Thermodesorptionsexperimenten ist in diesem Punkt nicht gewährleistet. Der Verlauf der Phasengrenze zwischen Gas und Kondensat stimmt nur sehr grob mit der bei Platin überein, die nur im Gleichgewicht gemessen wurde.

Wenden wir uns der Struktur der kondensierten Phase zu. Da bei Xenon aufgrund der relativ hohen Desorptionstemperatur das Kühlen der Probe mit LN<sub>2</sub> ausreicht, liegen Untersuchungen mit diesem Gas auf sehr vielen Metallen vor. Die erste Gruppe in Tab. 10, 11 erfaßt Oberflächen, die die gleiche hexagonale Struktur wie Ru(001) aufweisen, wenn auch meist in der 3. Lage des Substrats ein Unterschied besteht, da es sich um fcc-Metalle handelt. Der Gitterparameter variiert stark. Neben der Adsorbatstruktur ist die prozentuale Abweichung des Xenon-Bulkabstandes (4.40 Å bei 90 K) vom Abstand der  $\sqrt{3}$ -Plätze auf der hexagonalen Fläche angegeben. Die Abweichung wird als

Tabelle V.I.5: Struktur von KRYPTON auf Ru(001)

- I scharfer Ring  
auch Fernordnung, inkommensurabel
- II 6-zählig  
1 Domäne, 0° gedreht  
max  $\pm 10^\circ$  gegeneinander verdreht, inkommensurabel
- III 6-zählig  
1 Domäne, 30° gedreht  
max  $\pm 5^\circ$  gegeneinander verdreht, inkommensurabel
- IV 6-zählig  
2 Domänen,  $30^\circ \pm 6.6^\circ$  gedreht, jedes 3. Adatom rastet  
Verhältnis 1.453, 0.3% aufgeweitet, kommensurabel
- V 6-zählig  
1 Domäne, 30° verdreht, jedes 6. Adatom rastet  
Verhältnis 1.443, 0.4% komprimiert, kommensurabel
- VI 6-zählig  
1 Domäne, 30° verdreht, 3/2\*3/2R30° Struktur  
Verhältnis 1.5, 3.5% aufgeweitet, kommensurabel

ungetempert	0 – $\infty$	ML	I
getempert > 25 K	0 – 0.5	ML	VI
oder	0.5 – 1	ML	IV + V (sauber)
1.ML epitaxial	0.5 – 1	ML	II + III (verunreinigt)
	1 – 2	ML	II + III
	2 – $\infty$	ML	I

Gitter	1.47 (1.449)
Substratreflexe bis	5 ML (56V)
Überstruktur ab	0.05 ML
Einfluß Tempern 25 K	Subs. schwächer, Ads. schärfer
Einfluß durch Rand	Strukturen IV, V bevorzugt
Einfluß durch O <sub>2</sub>	Strukturen II, III bevorzugt
Einfluß durch CO	durch 0.5% $\rightarrow$ Struktur II, III durch 2% $\rightarrow$ Struktur I

Tabelle V.I.6: Struktur von XENON auf Ru(001)

- I 6-zählig  
 1 Domäne, 30° gedreht, jedes 9. Adatom rastet  
 Verhältnis 1.604, 0.4% aufgeweitet, kommensurabel
- II 6-zählig  
 1 Domäne, 30° gedreht,  $\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ$  Struktur  
 Verhältnis 1.732, 8.4% aufgeweitet, kommensurabel

0 – 0.84 ML II (unscharf  $\rightarrow$  0)

0.84 –  $\infty$  ML I

Gitter	1.60 (1.598)
Substratreflexe bis	6 ML (55V)
Überstruktur ab	0.03 ML
Einfluß Tempern 30 K	Subs. konstant, Ads. schärfer
Einfluß durch Rand	nein
Einfluß durch O <sub>2</sub>	?
Unscharf nahe Desorption	

'lattice misfit' bezeichnet. Kupfer kommt dem Idealwert sehr nahe. Die bedeckungsunabhängig kommensurable Struktur ist daher nicht verwunderlich, obwohl natürlich auch hier Spannungen in der Schicht auftreten, da die Ausdehnungskoeffizienten von Adsorbat und Substrat nicht übereinstimmen. Bei 6 K, der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Adsorptions- und Meßtemperatur, ergibt sich z.B. ein Misfit von 2.1 % statt 0.5 %.

Auf Graphit ist bei kleinen Bedeckungen zunächst eine inkommensurable Struktur zu beobachten, die erst bei niedrigen Temperaturen und hohen Bedeckungen, wenn der 2D-Druck die Kompression unterstützt, in die  $\sqrt{3}$ -Struktur übergeht.

Die LEED-Bilder der Nickel-Fläche kann man ähnlich interpretieren. Die Autoren finden bei hohen Bedeckungen die typischen  $\sqrt{3}$ -Überstrukturreflexe, geben jedoch an, daß die Schicht inkommensurabel sei, obwohl die dann zu erwartenden Reflexe um die Substratspots nicht auftreten. Nach Desorption eines Teils der Schicht beobachten sie 2 inkommensurable Phasen mit 0° und 30° Verdrehung gegen das Substrat.

Die Metalloberflächen, deren  $\sqrt{3}$ -Abstand größer als der Xenon-Bulkabstand ist, führen bei kleinen bis mittleren Xenon-Bedeckungen ebenfalls zu einer um 30° rotierten  $\sqrt{3}$ -Struktur. Lediglich bei Silber, das mit 13.6 % Misfit das weiteste Gitter aufweist, wird nie eine kommensurable Struktur beobachtet. Der Gewinn an Substrat-Bindungsenergie ist hier offenbar nicht mehr ausreichend, um den Verlust an attraktiver Wechselwirkung mit dem Edelgasnachbarn auszugleichen. Eine hexagonale inkommen-

**Tabelle V.I.7: Kritischer Punkt der Edelgase auf unterschiedlichen Substraten**

Substrat		Neon	Argon	Krypton	Xenon
3D	K	44.4(a)	151(a)	210(a)	290(a)
2D Graphit	K	16(b),20(c)	57(d)	85(d)	117(d)
2D Pt(111)	K				120(e)
2D NaCl	K				104(f)
2D CaCl <sub>2</sub>	K		73(g)		

**Tabelle V.I.8: Tripelpunkt der Edelgase auf unterschiedlichen Substraten**

Substrat		Neon	Argon	Krypton	Xenon
3D	K	24.6(a)	83.8(a)	116(a)	161(a)
2D Graphit	K	13.5(c)	51(h)	77(i),85(j)	99(k)
2D Pt(111)	K				98(e)

a = Ref.[36], b = Ref.[8,37-39], c = Ref.[40], d = Ref.[41,42]

e = Ref.[43], f = Ref.[44], g = Ref.[45], h = Ref.[46]

i = Ref.[47], j = Ref.[48], k = Ref.[49]

Übersichten [8,41,50-55]

surable Struktur mit 4.54 Å bildet sich aus.

Bei höheren Bedeckungen entstehen in der Monolage Platzprobleme. Ab der Bedeckung, bei der alle  $\sqrt{3}$ -Plätze gefüllt sind, wird die Schicht inkommensurabel, es bilden sich je nach Misfit unterschiedliche Phasen aus. Auf Platin wird mit steigender Bedeckung die Folge C  $\rightarrow$  SI  $\rightarrow$  HI  $\rightarrow$  HIR durchlaufen. Interessant ist dabei der Bruch der 6-zähligen Symmetrie durch die Kompression des Hexagons in einer Richtung [67]. Die Phasengrenzen liegen bei 0, 6.5 und 7.2 % Misfit. Von Novaco und McTague [87,88] und Shiba [89,90] wird ein mit zunehmendem Misfit wachsender Rotations-Winkel vorhergesagt. Für Xenon auf Platin ist die Übereinstimmung bei steigender Bedeckung mäßig [34]. Da bei Ruthenium der maximale Misfit lediglich 6.6 % erreicht, kann man vermuten, daß nicht das gesamte Spektrum an Phasen durchlaufen wird, die rotierte Phase fehlt vermutlich. Kleine Drehwinkel einer solchen HIR-Phase würden sich jedoch mit den hier verwendeten Meßmethoden nicht nachweisen lassen.

Die Phasengrenzen hängen natürlich auch noch von den energetischen Eigenschaften des Substrats ab. Die hier diskutierten hexagonalen Oberflächen sind alle sehr glatt, trotzdem wird sich die Korrugation, also die Stärke der lateralen Potentialvariation, unterscheiden. Nimmt man an, daß das Potential immer die gleiche Form hat, so kann

**Tabelle V.I.9: Kritische Punkte in reduzierten Einheiten**

$T_{3D}/T_{2D}$	Ne	Ar	Kr	Xe
Graphit/Silber	0.36	0.38	0.41	0.40
Ruthenium	0.43	0.38–0.51	0.31–0.40	0.37–0.52

**Tabelle V.I.10: Adsorbatstrukturen von Xenon auf hexagonalen Oberflächen**

Metall	Struktur	NN-Abst. Å	$\sqrt{3}$ -Abst. %(90K)	Misfit 0 → 1	Struktur ML
C(001)	hcp	2.46	4.26	-3.2	$I-\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ$
Ni(111)	fcc	2.49	4.31	-2.0	$I-\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ(?)$
Cu(111)	fcc	2.55	4.42	0.5	$\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ$
<b>Ru(001)</b>	hcp	2.71	4.69	6.6	$\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ-I$
Pd(111)	fcc	2.75	4.76	8.2	$\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ-?$
Pt(111)	fcc	2.77	4.80	9.1	$\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ-SI-HI-HIR$
Ag(111)	fcc	2.89	5.00	13.6	I 4.54Å
C	[50,56–62]				
Ni	[63]				
Cu	[64]				
Pd	[65]				
Pt	[19,34,43,65–71]				
Ag	[72–76]				

man aus der Tiefe auf die Korrugation schließen. Die Desorptionsenergie von Xenon auf Platin beträgt etwa 3200 K, auf Ruthenium ca. 2700 K. Steigt mit ihr die Korrugation, so spielt die im wesentlichen substratunabhängige Xe-Xe Wechselwirkung bei Platin eine kleinere Rolle. Die Grenzen zwischen den inkommensurablen Phasen könnten daher bei niedrigeren Bedeckungen auftreten. Die relativ niedrige Desorptionsenergie von 2600 K des Systems Xenon auf Ag(111) macht auch dessen inkommensurable Struktur plausibel. Die WW in der Adsorbatschicht überwiegt die zur Unterlage bei weitem. Bei der letzten diskutierten hexagonalen Oberfläche, Pd(111), wurde der höhere Bedeckungsbereich nicht genau genug untersucht, um eine eventuell inkommensurable Phase zu detektieren.

Die 4-zähligen (100)- und 2-zähligen (110)-Flächen der übrigen untersuchten Metalle (2. Teil Tab. 10, 11), die natürlich aus Symmetriegründen die dichtestgepackte Fläche der Bulk-Struktur von Xenon nicht unterstützen, weisen sehr unterschiedliche Überstrukturi-

**Tabelle V.I.11:** Adsorbatstrukturen von Xenon auf rechteckigen Oberflächen

Pd(100)	diffuser Ring 4.8 → 4.4Å	[77–79]
Cu(100)	hex inkommensurabel 4.5Å	[64,80,81]
Ni(100)	Ring → hex 2 Domänen, 4.5Å	[33]
Ir(100)	hex 2 Domänen, 6.2Å	[82]
Pd(110)	hex ink. 4.5Å / recht.kompr.	[83]
Cu(110)	c(2*2) → c(12*2)	[64,84–85,31]
Ag(110)	rechteckig eingerastet	[64]
W(110)	c(2*2)	[86]

**Tabelle V.I.12:** Adsorbatstrukturen von Krypton

C(001)	$\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ$ → hex ink.	[91–103]
Ag(111)	hex ink. 4.05 – 4.16 Å	[74,104,105]
Pt(111)	hex ink. 4.1 Å → HOC 4.0 Å	[106]
<b>Ru(001)</b>	$3/2*3/2R30^\circ$ → hex HOC / ink.	
Cu(110)	hex ink. → hex c(2*8)	[107]
Pd(100)	hex ink.	[78]

ren auf. Die schlechteste Ordnung, sie stellt sich im LEED-Bild als Ring dar, der seinen Durchmesser mit der Bedeckung ändert, tritt bei Pd(100) auf. Auf Ni(100) geht die ohne Beziehung zum Substrat 'schwimmende' Schicht mit wachsender Bedeckung in eine inkommensurable hexagonale Struktur mit 2 Domänen über. Auf Cu(100), Ir(100) und Pd(110) tritt eine solche Struktur bereits bei kleinen Bedeckungen auf. Auf Cu(110), Ag(110) und W(110) bilden sich rechteckige kommensurable Strukturen.

Betrachten wir die leichteren Edelgase. Die Zahl der in der Literatur beschriebenen Systeme geht mit sinkender Desorptionstemperatur drastisch zurück (Tab.12,13,14). Wie bei Xenon, tritt ein Koexistenzgebiet zwischen 2D-Gas und kondensierter Phase auf, das den überwiegenden Teil des Phasendiagramms einnimmt. In diesem Punkt besteht also wieder Übereinstimmung zwischen den unterschiedlichen Adsorbatsystemen.

Der Vergleich der kondensierten Phasen ist deutlich schwieriger. Auf der sehr glatten Silberoberfläche wird für **Krypton** und **Argon** eine inkommensurable Struktur mit Bulk-ähnlichen Eigenschaften beobachtet. Die Messungen wurden teils im Gleichgewicht durchgeführt, teils bei abgepumpter Kammer. Die bei Ruthenium an einer ungetemperten Schicht beobachtete Struktur I, sie ruft einen scharfern Ring im LEED-Bild hervor, ist damit in Einklang. Das Substrat spielt keine Rolle, wie auch bei der inkommensurablen Struktur auf Silber. Durch 'Tempern' der Schicht auf 25 bzw. 20 K entstehen auf



**Tabelle V.I.13:** Adsorbatstrukturen von Argon

C(001)	hex ink.	[108–111]
Ag(111)	hex ink. 3.80 – 3.93 Å	[105]
<b>Ru(001)</b>	hex HOC / ink.	
Cu(110)	hex ink.	[107]

**Tabelle V.I.14:** Adsorbatstrukturen von Neon

C(001)	$\sqrt{3} * \sqrt{3}R13^\circ / \sqrt{7} * \sqrt{7}R19^\circ$	[112–114]
<b>Ru(001)</b>	hex HOC / ink.	

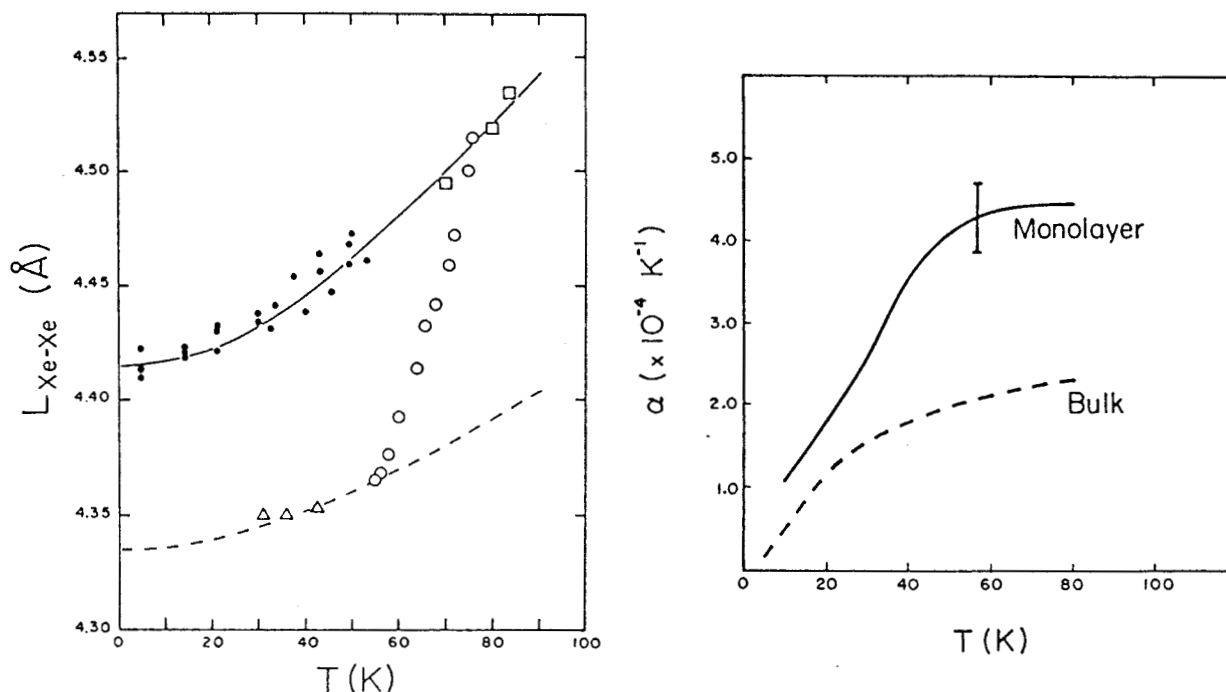
Ruthenium Schichten, deren Orientierung mit dem Substrat korreliert ist. Bei Krypton tritt bis zu Bedeckungen von ca. 0.5 ML die Struktur VI auf,  $3/2 * 3/2 R30^\circ$ . Ihr Misfit beträgt 3.5 %. Bei höheren Bedeckungen sind auf der sauberen Probe die Strukturen IV oder V zu beobachten, beides HOC-Phasen (Higher Order Commensurate). Ihr Misfit ist deutlich geringer. Die Interpretation der LEED-Bilder als eine inkommensurable Anordnung ist jedoch ebenfalls möglich. Eine Unterscheidung kann mit den zur Verfügung stehenden Meßmethoden nicht getroffen werden. Für Argon gilt ähnliches: Zwischen der HOC-Struktur II mit 0.14 % Misfit und einer inkommensurablen kann nicht unterschieden werden.

Für Krypton und Argon auf Silber kann das Einrasten ausgeschlossen werden, da die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Adsorbat grob voneinander abweichen. Auf der stärker korrugierten Platinoberfläche treten hingegen bei Krypton 2 Phasen auf: Die inkommensurable mit etwas größerem Gitterabstand geht mit wachsender Bedeckung in eine kommensurable (HOC) über. Für Krypton auf Graphit hingegen kann bei niederen Bedeckungen eine kommensurable  $\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ$  – Struktur beobachtet werden. Sie ist vermutlich eine Konsequenz der relativ gut übereinstimmenden Gitterkonstanten, der Misfit von 5.2 % bei 60 K ist mit Xenon auf Ru(001) vergleichbar.

Die ungetemperten Schichten auf Ruthenium verhalten sich also, vermutlich aufgrund einer kinetischen Hemmung, ähnlich wie im Gleichgewicht befindliche Schichten auf Silber; die getemperten zeigen eher Übereinstimmung mit Krypton auf Platin, allerdings wird dort keine kommensurable Phase bei niedrigen Bedeckungen beobachtet.

Korrugation und Misfit des Substrats sind entscheidend. Der Einfluß von Stufen und Verunreinigungen auf die Struktur ist jedoch bei Ruthenium erheblich. Fehlende Kommensurabilität, kontinuierliche Rotation zwischen verschiedenen Domänen um bis zu  $\pm 10^\circ$  und Drehungen der gesamten Schicht um  $30^\circ$  treten auf.

Das leichteste untersuchte Edelgas **Neon** nimmt eine Sonderstellung ein: Die Pha-



**Abbildung V.I.2:** Abbildung V.I.2 zeigt den von Unguris et al. [28] gemessenen Xe-Xe-Abstand auf Ag(111) unter verschiedenen Meßbedingungen (siehe Text). Rechts der daraus gewonnene Ausdehnungskoeffizient für die entspannte Lage.

Im Experiment beobachtet man nur bei Xenon ein solches Verhalten, das nur auf einem Substrat ohne Verunreinigungen und ausreichender Terrassengröße auftritt.

- 3 In einer zunächst weitgehend fehlerstellenfreien Schicht mit konstantem Gitterabstand entstehen 'Löcher' durch Übergang einzelner Atome in die 2. Lage. Damit wird der Entropie Genüge getan, die eine perfekte Schicht benachteiligt. Die Desorptionsmenge pro Temperaturintervall sollte exponentiell von der Temperatur abhängen, die Heizrate keinen Einfluß haben.

Die parallelversetzten, temperaturlinearen Kurven in der Darstellung 'Menge pro Temperaturintervall' widersprechen diesem Modell. Es scheint auch nicht vernünftig, die wohldefinierte Desorptionsflanke der Monolage mit einer fehlerstellendurchsetzten Schicht in Zusammenhang zu bringen.

Damit sind alle obigen Modelle im Widerspruch mit den Daten. Versuchen wir aus den Messungen von Xenon auf Ag(111) von Unguris et al. [28] Schlüsse zu ziehen. Sie haben unter verschiedenen Bedingungen die Gitterkonstante des Adsorbats als Funktion der Temperatur gemessen (Abb2, Reproduktion aus [28]). Die Punkte entsprechen einer entspannten Monolage, die offenen Kreise einer Schicht im Gleichgewicht mit ca.  $2 \cdot 10^{-7}$  hPa in der 3D-Gasphase, die Dreiecke einer Multilagenschicht und die Quadrate einer vollen Monolage unter verschiedenen Drücken. Für die entspannte Schicht ergibt sich im Bereich um 75 K ein Ausdehnungskoeffizient von  $\alpha = 0.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , der dem Wert für Edelgaskristalle (Tab.2) ähnlich ist. Für die Schicht im Gleichgewicht mit der

sengrenzen der auf Ruthenium gemessenen Strukturen können wegen des hohen ESD-Querschnitts nur grob festgelegt werden. Aber auch auf Graphit besteht in der Literatur Uneinigkeit hinsichtlich der 'richtigen' Struktur. Eine der erwähnten Messungen erfolgte mit LEED an einer 1 cm<sup>2</sup> großen Probe, die andere an den bereits zitierten 200 Graphitplatten mittels Neutronenstreuung. Die genaue Orientierung zum Substrat ist dabei die interessanteste Größe. In den Neutronenstreuexperimenten wurde sie nicht gemessen, die LEED-Messungen ergeben ca. 17° Verdrehung (bezogen auf die 30° gedrehten  $\sqrt{3}$ -Plätze), in Übereinstimmung mit der Vorhersage von Novaco-McTague von ca. 15°.

Innerhalb der 1. Monolage auf Ruthenium tritt die Struktur III auf, die entweder inkommensurabel ist oder HOC mit 2 Domänen, die unterschiedliche Drehwinkel und Misfits aufweisen. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß der Drehwinkel der Schicht von der Position auf dem Substrat abhängt. Am Rand der Probe, vermutlich im Bereich höherer Stufendichte, ergaben sich andere Werte als in der Mitte. Es war möglich, den Winkel kontinuierlich durch Verschiebung des Primärstrahls auf der Probe zu ändern. Gemäß der Theorie entspricht dies einer kontinuierlichen Änderung des Gitterparameters. Die Stufen scheinen also Einfluß auf den Adsorbat-Gitterabstand zu haben, vielleicht wird die Schicht zwischen den Stufen eingezwängt.

Auf Ruthenium war neben dieser kondensierten Phase im mittleren Bedeckungsbereich ein als Zwischenzustand bezeichneter Hochbedeckungs-Bereich weitgehend konstanter Desorptionsrate zu beobachten. Im Kapitel B wurde er versuchsweise mit unterschiedlichen in Frage kommenden Phänomenen in Verbindung gebracht. Fassen wir die Argumentation noch einmal zusammen:

- 1 Die Adsorbatschicht kann sich auf dem Substrat zweidimensional ungehindert ausdehnen, vergleichbar dem Verhalten eines Edalgaskristalls. Die Gitterkonstante ändert sich dadurch mit der Temperatur. Überschüssige Atome werden in die 2. Lage gehoben, von wo aus sie mit der entsprechenden Desorptionsenergie in die 3D-Gasphase übergehen. Man erwartet, in der Desorption das Äquivalent des Ausdehnungskoeffizienten von Edalgaskristallen zu finden, sowie eine Desorptionsmenge pro Temperaturintervall, die unabhängig von der Heizrate ist.

Beide Erwartungen werden nicht erfüllt, die Kurven sind parallelversetzt und ihre Steigung ist 15 mal größer als erwartet.

- 2 Die Adsorbatschicht befindet sich in einer inkommensurablen Phase und durchläuft einen Phasenübergang, um in eine kkommensurable (u.U. höherer Ordnung) Phase zu gelangen. Der Energieunterschied zwischen den beiden Phasen vermindert die Energiedifferenz zur 2. Lage, in die einige der Atome statistisch angehoben werden. Die Temperaturabhängigkeit der Rate ist kompliziert, da die Energiedifferenz und deren Bedeckungsabhängigkeit eingehen. Man erwartet irreversible Änderungen des LEED-Bildes, da nach dem Abkühlen die Schicht eine geringere Bedeckung in der neuen Phase enthält.

Gasphase (offene Kreise) ergibt sich eine Steigung von  $\gamma = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ , also fast der 5-fache Wert. Vergleichen wir  $\gamma$  mit der Ausdehnung, die sich aus der Desorption des Zwischenzustandes ergibt (Tab.2), so scheint eine Korrespondenz möglich.

Wie sind die verschiedenen Größen definiert? Es gilt mit  $a$  als Gitterparameter und  $\Phi$  als 2D-Druck:

$$\alpha = \frac{1}{a} \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_{\Phi=0} \quad \gamma = \frac{1}{a} \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_{p=\text{const}}$$

Im Desorptionsexperiment wird die Bedeckungsänderung einer vollen, also nicht entspannten Schicht gemessen.  $\alpha$  ist daher sicher nicht der richtige Vergleichswert, da es die Ausdehnung einer entspannten Schicht ( $\Phi = 0$ ) beschreibt.

Durch die Temperaturerhöhung wird in jedem Fall ein Teil der Atome in die 2. Lage gehoben, in der eine geringe, aber endliche Dichte besteht. Das Äquivalent zum 3D-Druck  $p$  ist also vorhanden. Die entspannte Schicht 'mißt' man, indem eine vorher getemperte Lage im Temperaturbereich unterhalb der zuerst erreichten Temperatur geheizt wird. Natürlich ist die Desorptionsrate dann 0, wie auch im Experiment zu beobachten, da die Schicht sich nur ausdehnt, ohne an die geometrischen Grenzen zu stoßen. Der Vergleich muß also mit  $\gamma$  erfolgen. Die Übereinstimmung mit Silber nimmt mit sinkender Gasmasse zu [68,105,106].

**Tabelle V.I.15: Wärmeausdehnung von Adsorbatschichten**

		Argon	Krypton	Xenon
Ag(111)				
$\alpha$	$10^{-3} \text{K}^{-1}$	2.2	0.88	0.45
$\gamma$	$10^{-3} \text{K}^{-1}$	5.1	3.0	2.0
p	hPa	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
T	K	42	61.5	80
Pt(111)				
$\alpha$	$10^{-3}$	$\text{K}^{-1}$	0.3	0.8

p: Druck in der 3D-Gasphase T: Meßtemperatur

Die Abb.B.33 (Neon), B.52 (Argon), B.76 (Krypton) und B.113 (Xenon) lassen sich unter diesem Gesichtspunkt besser verstehen:

Legt man durch die Startpunkte der Einzel-Kurven aus z.B. Abb.B.52 eine Linie, so entspricht diese der Ausdehnung bei annähernd konstantem  $\Phi$ , da die Schicht jeweils die gleiche Bedeckung und damit Spannung aufweist. Diese Linie ist, abgesehen von Meßfehlern bei den Spektren mit geringer Heizrate, innerhalb der Fehlergrenzen horizontal (man beachte die vorangehende Korrektur der Rate über 3 Zehnerpotenzen). Die

Randbedingung  $\Phi = \text{const.}$  ist zu  $\Phi = 0$  weitgehend äquivalent, die Steigung dieser Verbindungslinie wird also mit  $\alpha$  korrespondieren.

Innerhalb einer einzelnen Kurve gilt eher  $p = \text{const.}$ , was bei endlicher Readsorption  $R$  vermutlich eine gute Näherung ist. Diese experimentelle Steigung entspricht also  $\gamma$ . Für  $R \rightarrow 0$  erwartet man aufgrund der erweiterten Form des mikroskopischen Gleichgewichts einen Pseudodruck, der den gleichen Zustand einstellt.

Damit ist die Interpretation des Desorptionsbereichs zwischen der 1. und 2. Monolage, des Zwischenzustandes, geklärt: Es handelt sich um Wärmeausdehnung bei nicht konstanter Teilchenzahl und konstantem 3D-Druck-Äquivalent. Die Atome sind inkommensurabel mit dem Substrat angeordnet und verändern ihren Abstand zueinander während der Desorption auf den der Temperatur entsprechenden Wert, wodurch in der Schicht die Spannung nicht beliebig wächst. Die überschüssigen Atome werden in die 2. Lage gepresst, von wo aus sie unter den üblichen Bedingungen desorbieren. Falls eine (höherer Ordnung) kommensurable Struktur bei höheren Bedeckungen auftritt, wie bei Xenon auf der sauberen Ruthenium-Fläche, verhindert deren Einrasten die kontinuierliche Ausdehnung und es tritt Desorption aus dieser Phase auf, bis die Bedeckung ausreichend weit abgesunken ist.

### V.I.3 Methodik der Auswerteverfahren

In Kapitel II.D.3 wurde ausführlich auf die unterschiedlichen Auswerteverfahren von TPD-Spektren eingegangen. In dieser Arbeit wurden die HRTPD- und die isostere Auswertung angewandt. Durch die HRTPD-Methode werden Energie und Preexponential als Funktion der Start-Bedeckung  $\Theta_S$  ermittelt, durch die isostere Auswertung als Funktion der aktuellen Bedeckung  $\Theta$ . Die Probleme durch Nichtgleichgewichtseffekte bei der isosteren Auswertung wurden bereits angeschnitten. Im Kapitel V.E waren die Schwierigkeiten bei der Auswertung von bedeckungsvariieren Serien nicht zu übersehen. Anhand einiger Beispiele werden die potentiellen Probleme noch einmal zusammengefaßt.

Abb.3 zeigt die Daten aus Abb.B.98 mit isosteren Markierungen. Die niedrigste Bedeckung ist auf allen Spektren mit einem Stern markiert. In HRTPD-Darstellung ist die isostere Auswertung denkbar einfach; wie bei der Interpretation der Flanke genügt eine Gerade durch die entsprechenden Punkte gleicher Bedeckung. Die niedrigste Bedeckung (0.02 ML) zeigt jedoch bereits, daß eine Gerade keine adäquate Verbindung ist. Infolge der Krümmung der Verbindungslinie spielt die Zahl der berücksichtigten Punkte eine entscheidende Rolle: Die Spektren höherer Start-Bedeckung liefern eine Punktwolke bei den hohen Temperaturen, die zu dicht für eine vernünftige Auswertung liegt. Bei den niedrigen Bedeckungen ergibt sich, aufgrund der Inäquivalenz der Raten bei variieren der Startbedeckung, keine Gerade. Es ist sogar unmöglich, durch gezieltes Weglassen der Anfangs-Punkte ein sicheres Ergebnis zu erzielen. Die Steigung weicht mit fallender Punktzahl zunächst zu geringeren Werten ab, wie auch in Abb.E.100 und E.101 sichtbar

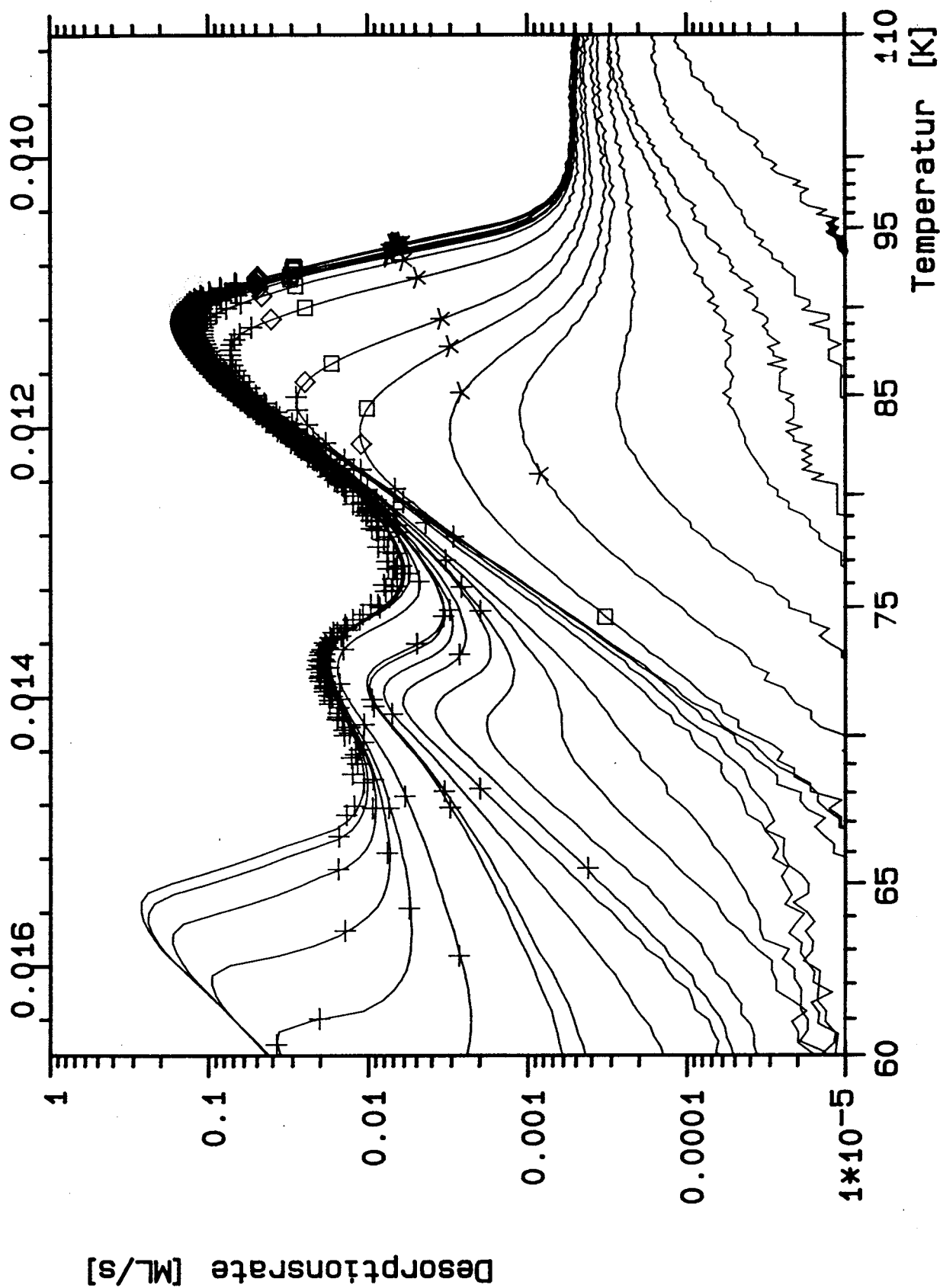


Abbildung V.I.3: Die auf Probe C2 gemessenen ungetemperten Xenon-Spektren der Abb. V.B.98, mit den Schnittpunkten zur Konstruktion von Isosteren versehen. Sterne:  $\Theta = 0.02$  ML, Quadrate:  $\Theta = 0.04$  ML, Rhomben:  $\Theta = 0.06$  ML.

(Sterne  $\rightarrow$  Dreiecke  $\rightarrow$  Quadrate), um dann wieder über den Steigungs-Wert bei maximaler Punktzahl anzusteigen. Die Quadrate in Abb.3 entsprechen einer Bedeckung von 0.04 ML, sie zeigen ähnliche Tendenz. Die Rhomben entsprechen einer Bedeckung von 0.06 ML, alle weiteren eingezeichneten Isosteren sind mit Kreuzen gekennzeichnet. Dabei zeigt sich, daß der Bereich, der ohne Beeinflussung durch Nichtgleichgewichtseffekte eindeutig ausgewertet werden kann, weitgehend mit der Anstiegsflanke zusammenfällt, da die Spektren isostere Schnitte auf der gleichen Geraden in unterschiedlicher Lage aufweisen.

Anhand dieser Abbildung lassen sich weitere Effekte diskutieren, die bei der isosteren Auswertung bedeckungsvariiertes Spektren Fehler verursachen:

Eine falsche Bedeckung, wie sie durch Peaks bei höheren Bedeckungen, die mitintegriert werden müssen, da sie nicht völlig separierbar sind, verursacht wird, führt zu Verschiebungen entlang der Ursprungskurven. Tritt bei allen Spektren die gleiche Verschiebung auf, so hat das keine negativen Auswirkungen. Falls die Bedeckung der fraglichen Hochtemperaturpeaks jedoch mit der Start-Bedeckung schwankt, entstehen gekrümmte Isosteren mit entsprechenden Fehlern. Bei den betrachteten Xenonspektren spielt dies keine Rolle.

Setzen sich einige der ausgewerteten Peaks aus mehreren einzelnen zusammen, ist es auch denkbar, daß sich ihre Bedeckungsanteile gegeneinander verschieben. Dies ist zu Nichtgleichgewicht äquivalent und führt zu gekrümmten Isosteren. Es entspricht den von Payne und Kreuzer in [117] diskutierten Knicken der Isosteren, falls die Anteilsverschiebung temperaturabhängig ist.

Als weitere Fehlerquelle bei isosterer Auswertung spielt der Untergrund eine Rolle. Die Neon-Spektren der Abb.B.18 sind dafür ein gutes Beispiel. Abb.4 zeigt als Sterne die Isostere mit der Bedeckung 0.030 ML. Sie weist bei ca. 7.5 K einen exponierten Punkt auf, der eine durch 3D-Wachstum erhöhte Rate aufweist. Die Ausgleichsgeraden durch alle Punkte (kurz strichliert), bzw. die durch die restlichen Punkte ohne den exponierten Punkt (lang strichliert), unterscheiden sich drastisch. Die vorangehende Isostere mit  $\Theta = 0.025$  ML (Sterne, ausgezogene Linie) zeigt diesen Effekt nicht mehr, da der erste Punkt auf die nicht verfälschte Anstiegsflanke trifft, wie es auch bei der folgenden Isostere (0.035 ML) der Fall ist. In Abb.E.23 bzw. E.24 kommt die stark unterschiedliche Steigung durch den 'Ausreißer' bei  $E \simeq 190$  K bzw.  $\log(k) \simeq 6.5$  zum Ausdruck. Auch die weiteren, verstreuten Sterne in diesen Abbildungen haben die gleiche Ursache; sie treten jeweils dann auf, wenn die Bedeckung einer Isostere geringfügig unter der Startbedeckung eines Spektrums liegt, geringfügig im Vergleich zum Integral des Untergrundes bei Temperaturen unterhalb des Beginns der Flanke. Bei der Auswertung kann dieser Effekt durch Verwerfen des oder der ersten Punkte unterdrückt werden, wie die Dreiecke und Quadrate der Abb.E.23 und E.24 zeigen. In Abb.4 ist bei den Quadraten ein schon von Xenon bekannter Effekt zu beobachten: Das Quadrat mit der höchsten Temperatur liegt auf der abfallenden Flanke eines Spektrums und damit deutlich un-

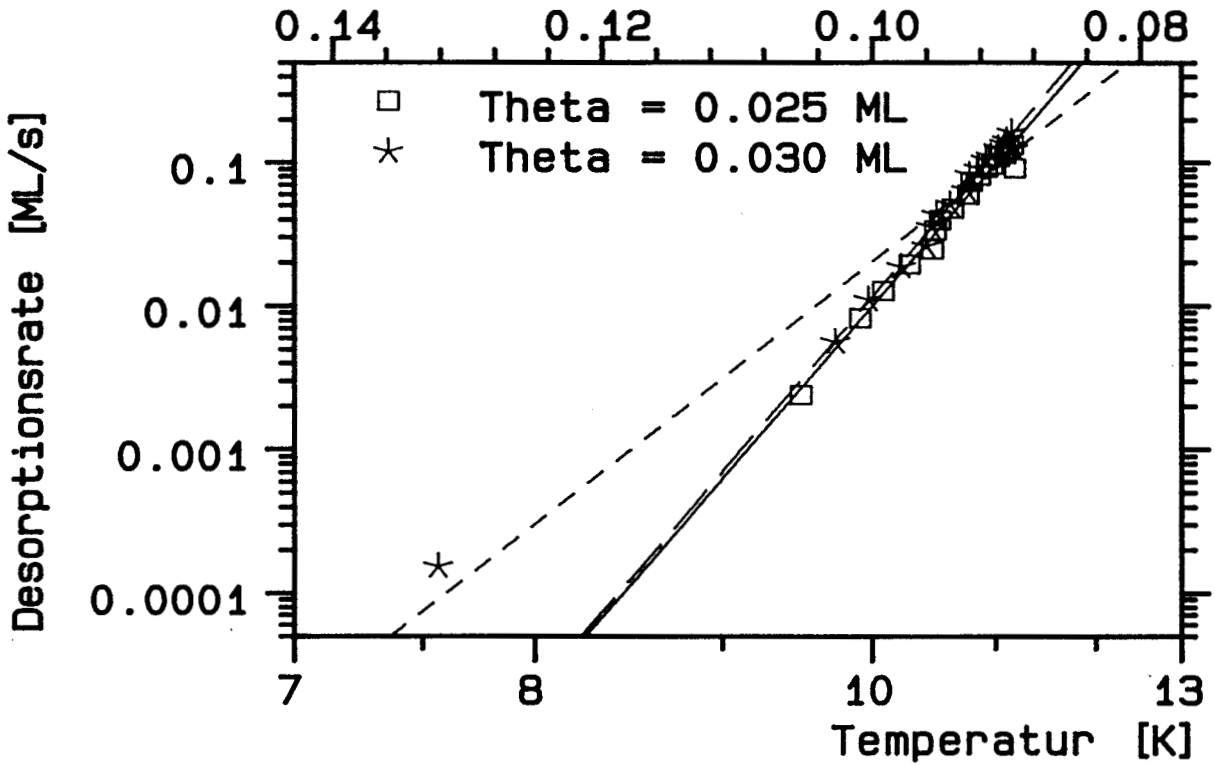


Abbildung V.I.4: Bedeutung des Untergrundes für die isostere Auswertung anhand der Ne-Spektren der Abb. V.B.18: Hinzunahme des Punktes bei 7.5 K, der nicht in der Anstiegsflanke liegt, verfälscht das Ergebnis drastisch.

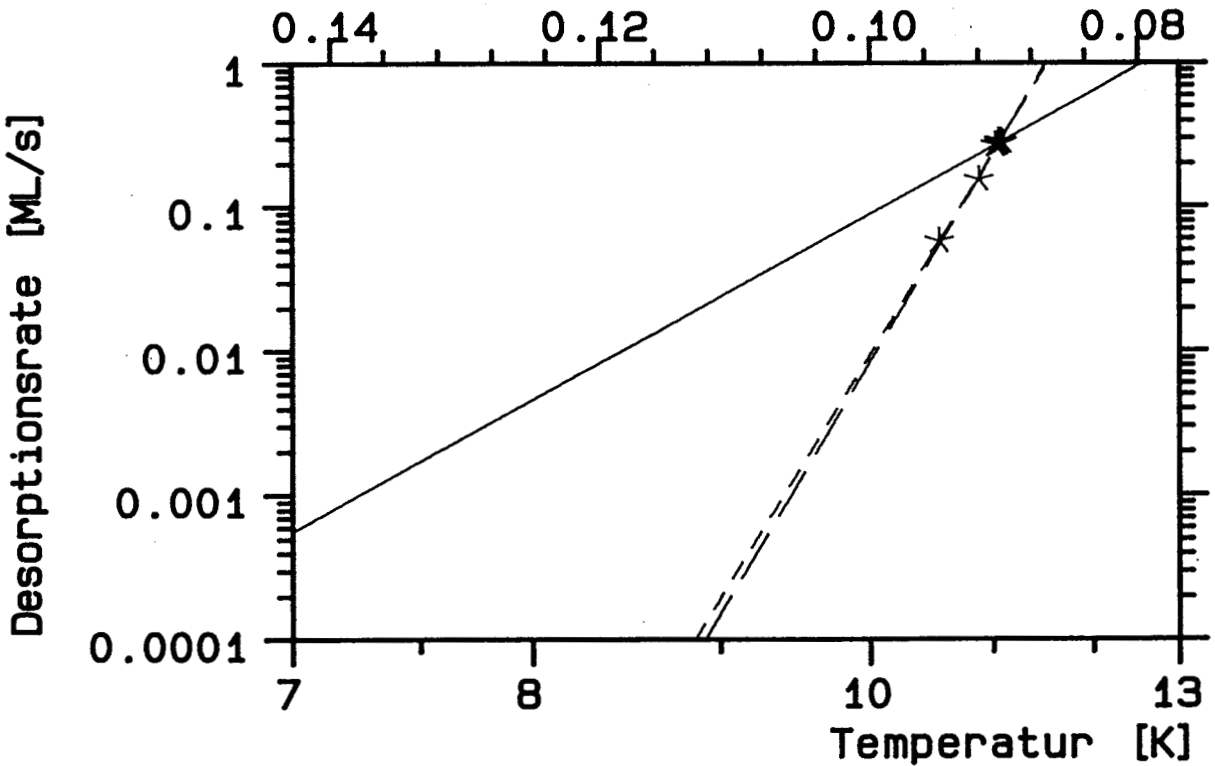


Abbildung V.I.5: Einfluß des Temperaturfehlers auf Ne-Isosteren ( $\Theta = 0.125$ , aus Abb. V.B.30): Läßt man die beiden Punkte niedrigster Rate beiseite, so ist die Fitgerade sehr schlecht definiert und empfindlich auf Temperaturfehler.



ter den restlichen Werten. Dies wird durch die bedeckungsabhängige Menge, die in der abfallenden Flanke enthalten ist, verursacht.

Als letzter Fehlertyp wirken sich ungenaue Temperaturmessungen auf die Auswertung aus. Eine Isostere der getemperten Spektren der Abb.B.30 mit 0.125 ML ist in Abb.5 zu sehen. Geraden durch alle Punkte bzw. durch alle ohne den mit der höchsten Bedeckung (= geringste Temperatur), weisen vernünftige Steigungen auf. Die dritte Gerade jedoch nicht. Die Ursache liegt in dem geringen Abstand der verbleibenden 7 Punkte, insbesondere auf der Temperaturachse. Der Temperaturfehler spielt dadurch die entscheidende Rolle. Hervorgerufen wird der geringe Abstand durch die weitgehend bedeckungsunabhängige Rate bei  $\Theta = 0.125$  ML und die Sättigung im Hochtemperaturbereich des Peaks. In den Abb.E.25 und E.26 kommt dies durch den Beginn einer 'unsinnigen' Kurve aus Quadraten ab ca. 0.125 ML zum Ausdruck. Im Gegensatz zu Fehlern, die durch den Untergrund hervorgerufen werden, bei dem die Stern-Kurven (alle Punkte) maximale Fehler enthalten, weichen durch Temperaturfehler hier die Quadrate (2 Punkte verworfen) bzw. die Dreiecke (1 Punkt verworfen) am stärksten ab.

Zusammenfassend kommen als Fehlerquellen bei isosterer, bedeckungsvariiertes Auswertung also in Betracht:

- 1 Nichtgleichgewicht in der Schicht, verursacht durch eine Abhängigkeit vom Temperaturpfad oder von der Anfangskonfiguration.
- 2 Bedeckungsfehler durch Überlagerung von nicht gesättigten Peaks im Auswertebereich.
- 3 Bedeckungsfehler durch Peaks bei höheren Temperaturen.
- 4 Temperaturfehler, vorzugsweise bei Isosteren mit wenigen Spektren unterhalb der untersuchten Bedeckung.
- 5 Ratenfehler durch Untergrund oder 3D-Verhalten ungetempertes Spektren.

Die Fehler vom Typ 2 bis 5 machen eine manuelle, detaillierte Analyse notwendig, um eine sinnvolle Punktauswahl zu treffen, wodurch eine objektive Auswertung sehr erschwert wird, jedoch möglich bleibt. Der 'Fehlertyp' 1, das Nichtgleichgewicht, erfordert, falls es sich um eine Abhängigkeit vom Temperaturpfad handelt, eine kompliziertere Kurvenform anstelle der Ausgleichsgeraden, in der einfachsten Form eine Aufspaltung in eine Gerade je Temperaturbereich. Abhängigkeiten von der Anfangskonfiguration verbieten eine isostere Auswertung bedeckungsvariiertes Serien, da sie in dieser Darstellung nicht korrigierbar sind.

Der isosteren steht die HRTPD-Auswertung gegenüber. Zunächst sticht ins Auge, daß aus einem einzigen Spektrum mittels einer Regressionsgeraden aus typisch 50 bis 150 Punkten mit Regressionskoeffizienten von  $r = 0.9995$  Energie und Preexponential ermittelt werden können. Die Zahl der Punkte in einer Isosteren entspricht der Zahl

der Spektren in der ausgewerteten Serie, übliche Werte sind 10 bis 30. HRTPD liefert natürlich aus einem Spektrum nur die Parameter einer Start-Bedeckung, wodurch die Zahl der Punkte auf der Bedeckungsachse nur dem Umfang der Serie entspricht.

Einige der geschilderten Probleme treten auch bei dieser Auswertung auf: Fehler durch Untergrund in der Rate, entsprechend dem Punkt 5, wirken sich auf gleiche Weise aus. Es bestehen jedoch wesentlich bessere Kontrollmöglichkeiten; die Auswertung der Flanke kann problemlos auf den Bereich beschränkt werden, in dem sie gerade und damit nicht untergrundüberlagert ist. Bei der isosteren Auswertung macht die relativ geringe Zahl der Punkte und die nicht einfache Zuordnung zu den Originaldaten eine solche Beurteilung ungleich schwieriger. Temperaturfehler, wie Punkt 4, wirken sich bei HRTPD wesentlich weniger stark aus, da nur innerhalb eines Spektrums verglichen wird, Langzeitdrifts oder Eichabweichungen werden so eliminiert.

Die isostere Auswertung heizratenvariiertes Schichten schneidet ebenfalls besser ab als die Bedeckungsvariation. Temperaturpfadabhängige Nichtgleichgewichtseffekte wirken sich hier allerdings stark aus, auch die massiven Probleme der Temperaturmessung bei variabler Heizrate liefern einen starken Beitrag zum Fehler.

Im Gleichgewicht ist die Rate eine eindeutige Funktion der Bedeckung  $\Theta$  und der Temperatur  $T$ . Im speziellen gilt also auch  $r(\Theta) = r(\Theta_S)$ . Die HRTPD-Auswertung liefert in diesem Fall Desorptionsenergie und Preexponential eindeutig. Sie stellt die einfachste, sicherste und überschaubarste Auswertemethode dar.

Treten Abhängigkeiten der Rate von der Anfangskonfiguration auf, so handelt es sich bei der Rate um ein zweidimensionale Abhängigkeit von der Bedeckung  $r(\Theta, \Theta_S)$ . Die HRTPD-Auswertung liefert in diesem Fall einen Schnitt entlang der Diagonalen mit  $\Theta = \Theta_S$ . Die isostere Auswertung heizratenvariiertes Spektren liefert bei einer festen Startbedeckung  $\Theta_S$  einen Schnitt von  $\Theta = 0$  bis  $\Theta = \Theta_S$ . Beide Auswertungen berücksichtigen die Abhängigkeit von  $\Theta_S$  korrekt. Isostere Schnitte durch bedeckungsvariierte Serien liefern unsinnige Ergebnisse, da sich der Parameter  $\Theta_S$  innerhalb einer Isostere ändert. Da  $\Theta_S$  bei der Auftragung der Isosteren  $\ln(r)$  gegen  $1/T$  nicht vorkommt, kann die Abhängigkeit nicht eliminiert werden. Den vollen Parametersatz kann man nur ermitteln, indem man Heizrate und Bedeckung unabhängig voneinander variiert.

Falls der Temperaturpfad für die Rate maßgebend ist, falls also gilt  $r = r(\tau, \Theta, T)$ , liefert HRTPD immer noch ein korrektes Ergebnis, solange man sich, wie in den anderen Fällen auch, auf die Auswertung des geraden Teils der Flanke beschränkt. Beide isostere Auswertungen liefern das gleiche Ergebnis, die Isosteren sind identisch mit den Flanken, solange die Bedeckungsabnahme klein gegen die Restbedeckung ist, da in diesen Fall nur eine Bedeckung als Parameter vorkommt. Eventuelle Bereiche von Energie und Preexponential können durch Untergliederung von Flanke oder Isostere ermittelt werden.

Die HRTPD-Methode liefert also in jedem Fall ein korrektes Ergebnis und ist die überschaubarste und sicherste Methode.

### V.I.4 Bindungsenergien, Desorptionsordnung

Die Zahl der systematischen Untersuchungen, die thermische Desorption zum Thema haben, ist klein. Meist sind chemisorbierte Systeme das Ziel der Messungen [118]. Auch bei Systemen mit einer Adsorbat-WW, die stark ist verglichen mit der Substrat-WW, erfolgen die Messungen in einem leicht zugänglichen Temperaturbereich, also an Metallen als Adsorbat und Substrat [119,120,121]. Aber selbst unter diesen einfacheren experimentellen Bedingungen sind kaum vergleichende Untersuchungen zwischen den verschiedenen Meßmethoden veröffentlicht. Überwiegend beschränken sich die Autoren auf Messungen mit zeitlinearem Temperaturanstieg. Eine positive Ausnahme von der Regel sind die Messungen von Paunov und Bauer [120] am System Cu auf Mo(110), bei dem Desorptions- und Gleichgewichtsmessungen verglichen werden.

In diesem Kapitel geht es um die energetischen Verhältnisse bei der Bindung der Edelgase an die Oberfläche, zunächst daher eine Zusammenfassung der Ruthenium-Daten und anderer Edelgas/Metall Systeme. Tab. 16, 17 zeigt die Eigenschaften der Edelgasmonolagen auf Ru(001), Tab. 18 die der 2. Lage und Tab. 19 die Multilageneigenschaften. In den Tabellen 20 und 21 sind die Potentiale der Monolage auf anderen Substraten aus der Literatur zusammengestellt. Wieder wird deutlich, welche Sonderstellung Xenon aufgrund seiner Desorptionstemperatur einnimmt.

Die Energien wurden unter sehr unterschiedlichen Bedingungen ermittelt. Die beiden ältesten Methoden sind Feldelektronenmikroskopie (FEM) und Thermische Desorption. Bei FEM wird die Verweilzeit der Atome auf einer sehr scharfen Metallspitze bei elektrischen Feldern im Bereich von typisch  $0.2 \text{ V/Å}$  untersucht, indem die austretenden Elektronen beobachtet werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verweilzeit [126] oder der Zahl der im Gleichgewicht adsorbierten Atome bei bekannter Temperatur [132], kann man auf die Desorptionsenergie schließen. Die Spitze erlaubt die gleichzeitige Untersuchung unterschiedlicher Flächen des entsprechenden Metalls. Bei XPS-, LEED- und AES-Messungen wird die Bedeckung der Oberfläche ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur registriert, bei Dampfdruckmessungen (VAP) werden Druck- Volumenpaare entlang von Isothermen aufgezeichnet. Die Molekularstrahlexperimente (MBS) schließlich verwenden selektive Adsorption zur Bestimmung der Potentialtiefe.

Die MBS-Experimente erzielen durch die Bestimmung der verschiedenen Niveaus die auf den ersten Blick genauesten Resultate (siehe Diskussion in Kapitel II.A.1). Vergleicht man für Neon, dem einzigen Edelgas außer Helium, bei dem solche Messungen durchgeführt wurden (Cluster im Strahl machen Messungen mit schwereren Gasen komplizierter), die Energien, so fällt auf, daß sie, neben einigen Ausreißern, um den Faktor 2 – 3 unter den Werten der übrigen Meßmethoden liegen. Der Einfluß des Substrats ist offenbar wesentlich geringer als der der Meßmethode. Abweichungen in diesem Umfang können nicht durch die Unsicherheiten der beiden Methoden erklärt werden. Als Erklärung kommen zwei Aspekte in Betracht:

Tabelle V.I.16: Eigenschaften der Monolage I

		Neon	Argon	Krypton	Xenon
<b>Haftfaktor auf Desorptionstemperatur extrapoliert</b>					
		0.15	0.4	0.65	0.95
<b>Phasengrenze aus TPD</b>					
	ML	0.03	0.025	0.03	0.08
mit C	ML	0.035	—	—	—
Defekte mit C	ML	0.08	—	—	—
<b>Phasengrenze aus ITPD</b>					
→ 1 ML (stg.T)	ML	0.023–0.05	0.07–0.07	0.16–0.20	0.14–0.10
→ 0 ML	ML	0.03	0.02	0.05	0.03
<b>Driftbereich Anstiegsflanke TPD</b>					
	K	0.48	< 0.1	< 0.1	< 0.1
mit C	K	0.40	—	—	2
Defekte mit C	K	0.33	—	—	—
<b>Grenze Ausdehnungsdesorption</b>					
	ML	0.95	0.94	0.91	0.85
<b>Nichtgleichgewichtsquotient</b>					
		1.5 (0.06ML)	7 (0.01ML)	8 (0.02ML)	10 (0.05ML)
<b>Ordnung NB aus TPD</b>					
		2	2	1	1.5
<b>Ordnung NB aus ITPD</b>					
→ 1 ML		1.5	1.4	1.2	1.3
→ 0 ML		1.5	1.9	1.0	2.0

Binding Energy 1meV = 11,6K

Tabelle V.I.17: Eigenschaften der Monolage II

		Neon	Argon	Krypton	Xenon
<b>Ordnung HB aus TPD</b>					
		0.5	0	0	0
<b>Ordnung HB aus ITPD</b>					
→ 1 ML (stg.T)		0.35–0.35	0.05–0.25	0.2–0.5	0.7–1.0
→ 0 ML (mit.T)		0.35	0.23	0.5	2.0
<b>Typische Desorptionstemperatur</b>					
	K	9.4–11.6	35–42	50–59	76–88
<b>Typische Heizrate</b>					
	K/s	0.2	0.5	0.5	1.0
<b>unerwünschte Temperaturdifferenz auf der Probe</b>					
	K	0.025	?	?	1
<b>Kritische Temperatur (Bragg-Williams Extrapolation)</b>					
bei 0/1 ML	K	19/19	77/57	84/65	152/107
<b>Energie und Preexponential aus HRTPD</b>					
unget./get.	log(k)	11.0/11.5	12.0/12.0	13.0/12.5	12.5/12.5
unget./get.	K	305/320	1200/1200	1800/1760	2700/2700
Ausdehnungspk.	K	220	960	1400	2050
Diffusionspeak	K	–	590/410	770/500	910/660
<b>Energie und Preexponential aus heizratenvariieren Isosteren</b>					
	log(k)	ca.15	15	14	13.5
	K	ca.400	1450	1950	3000
<b>Preexponential aus TST (kT/h bei Desorptionstemperatur)</b>					
	log(k)	11.3/10.5K	11.9/38.5K	12.1/54.5K	12.2/82K
<b>Energie bei Umrechnung TPD → ITPD</b>					
	K	300	1400	2000	3000

Tabelle V.I.18: Eigenschaften der 2. Lage

	Neon	Argon	Krypton	Xenon
<b>Typische Desorptionstemperatur</b>				
K	7.8–9.4	28.0–33.5	38–46	54–64
<b>Kritische Temperatur (Bragg-Williams Extrapolation)</b>				
bei 1/2 ML K	14.3/11.4	–/39	–/45	–/72
<b>Phasengrenze aus ITPD</b>				
bei 2 ML ML	1.1	1.1	1.25	1.3
bei 1 ML ML	1.04	–	–	–
<b>Driftbereich Anstiegsflanke TPD</b>				
K	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
<b>Ordnung NB aus ITPD</b>				
	3	2	0.8	1.2
<b>Ordnung HB aus TPD</b>				
	0	0	0	0
<b>Ordnung HB aus ITPD</b>				
> 2 ML*	–0.04/–0.06	0.02	0.04	0.10
bei 2 ML*	+0.01/–0.01	–	–	–
bei 1 ML	1.5	–	–	–

\* natürliches Isotopengemisch / Isotopenrein

Binding Energy 1meV = 11,6K

**Tabelle V.I.19: Eigenschaften der Multilagen**

		Neon	Argon	Krypton	Xenon
<b>Ratenquotient</b>					
Lage 2/1		2000	3000	15000	300000
Lage 3/2		15	5.5	5.5	7
Lage 4/3		2	1.5	1.5	1.5
Lage 5/4		1.07			
<b>Energie und Preexponential aus HRTPD</b>					
1.Lage	log(k)	11.5	12.0	12.5	12.5
	K	320	1200	1760	2700
2.Lage	log(k)	(12.0)	12.2	13.2	13.1
	K	251.2	986	1414	2008
3.Lage	log(k)	(12.0)	12.3	13.1	13.1
	K	235.9	899	1342	1915
4.Lage	log(k)	(12.0)	12.5	12.9	13.3
	K	229.4	896	1302	1897
5.Lage	log(k)	(12.0)	12.5	13.0	13.3
	K	226.6	891	1302	1880
<b>Energie und Preexponential aus Dampfdruckmessungen (Literatur)</b>					
BULK	log(k)	13.1	13.5	13.5	13.3
	K	250	943	1335	1895
<b>Preexponential aus TST (kT/h bei Desorptionstemperatur)</b>					
	log(k)	11.2/8K	11.8/30K	11.9/42K	12.1/59K
<b>Chemisches Potential</b>					
1.Lage	K	305.3	1195	1782	2725
2.Lage	K	244.8	947	1330	1931
3.Lage	K	229.5	896	1266	1838
4.Lage	K	223.0	878	1247	1797
5.Lage	K	220.2	873	1239	1780
BULK	K	217.5	866	1230	1764

Binding Energy 1meV = 11,6K

Tabelle V.I.20: Bindungsenergien der Monolage Edelgase I

Ref.	Mth	Sub	Ne	Ar	Kr	Xe
	<b>VAP</b>	<b>BULK</b>	<b>250</b>	<b>943</b>	<b>1335</b>	<b>1895</b>
<b>HIER</b>	<b>TPD</b>	<b>Ru(001)</b>	<b>320</b>	<b>1200</b>	<b>1800</b>	<b>2700</b>
[122]	TPD	Ru(001)				2920/4280
[123]	?	W	200	950		
[124]	FEM	W		975		
[125]	FEM	W				4030
[126]	FEM	W(100)		950	2740	2970
[127]	TPD	W(100)				3120
[126]	FEM	W(110)		1090	3700	4630
[127]	TPD	W(110)				2670
[30]	TPD	W(110)				2010
[126]	FEM	W(111)		970	2550	2970
[115]	TPD	W(111)				4680
[126]	FEM	W(211)		950	2780	3290
[126]	FEM	W(210)		1080	2850	3290
[128]	XPS	Pt(pol)				3820
[129]	CAL	Pt(pol)	315	1170	1770	
[130]	THE	Pt(111)				2770
[131]	TPD	Pt(111)				2840/4760
[19]	M/V	Pt(111)				3200
[43]	TAS	Pt(111)				3220(gas)
[70]	M/V	Pt(111)				3610
[132]	FEM	Pt(111)				3530
[133]	SIM	Pt(111)				3210
[132]	FEM	Pt(100)				3530
[132]	FEM	Pt(110)				3430
[132]	FEM	Pt(210)				3530
[132]	FEM	Pt(321)				3730
[128]	XPS	Pd(100)				3630
[77]	AES	Pd(100)				3830
[65,134]	TPD	Pd(100)				4730
[65,134]	TPD	Pd(110)				5140
[83]	TPD	Pd(110)				4780–4280
[135]	<b>MBS</b>	Pd(110)	174			
[65,134]	TPD	Pd(111)				4180
[24]	TPD	Pd(rec)				4030/5090
[136]	VAP	Ag(pol)				2650
[27]	TPD	Ag(111)				2620



Tabelle V.I.21: Bindungsenergien der Monolage Edelgase II

[137]	AES	Ag(111)				2170
[72]	LED	Ag(111)				3250
[28,106]	LED	Ag(111)		1150	1750	2610
[132,138]	FEM	Ir(111)				3530
[132,138]	FEM	Ir(100)				3480
[132,138]	FEM	Ir(110)				3270
[132,138]	FEM	Ir(210)				3530
[132,138]	FEM	Ir(321)				3830
[132,138]	FEM	Ir(511)				3530
[128]	XPS	Cu(pol)				2620
[139]	CAL	Cu(pow)	350			
[81]	AES	Cu(100)				3000
[142]	<b>MBS</b>	Cu(100)	1440			
[140]	<b>MBS</b>	Cu(110)	142			
[31]	LED	Cu(110)				2820
[141]	VAP	Cu(111)			1750	
[143]	WF	Cu(311)				2290
[144]	AES	Cu(610)				3270
[128]	XPS	Au(pol)				2320
[136]	VAP	Au(pol)				2500
[145]	AES	Au(100)				2650
[128]	XPS	Ni(pol)				3220
[135]	<b>MBS</b>	Ni(110)	116			
[33]	TPD	Ni(100)				2770–2500
[128]	XPS	Rh(pol)				4380
[136]	VAP	Al(pol)				2100
[40]	VAP	C(pow)	350			
[8]	VAP	C(pow)	350			
[147]	VAP	C(pow)	450			
[148]	VAP	C(pow)	430			
[149]	CAL	C(pow)	400			
[114]	VAP	C(pow)	430			
[42]	CAL	C(pow)		1100–1800		
[150]	LED	C(0001)		1380		
[146]	VAP	C(pow)			2000	
[48]	VAP	C(pow)				2770
[151]	CLC	C	371	1068	1410	1858
[44]	VAP	NaCl				2270
[152]	<b>MBS</b>	LiF(001)	157			
[22]	TPD	Ge(111)			1930	3290

Binding Energy 1meV = 11,6K

Tabelle V.I.22: Eigenschaften anderer Edelgas-Systeme

System	Ref	Lage	Energie K (0 → 1ML)	Preexp. log(k)	Ordnung
Xe / Ni(111)	[29]	1	840 → 3250	2 → 15	1 → 0.3
		2	1300 → 2300	7 → 13.7	0.5 → 0.3
Kr / Ni(111)	[29]	1	600 → 2400	2 → 16	—
		2	2100	17	—
Ar / Ni(111)	[29]	1	1000 → 2000	7 → 19	1 → 0
		2	2000	19	—
Xe / W(110)	[30]	1	2170 → 2010	12.0 → 10.7	1 → 0
		2	1660 → 1660	12.8 → 11.9	1 → 0
		3	1260 → 1460	10.2 → 11.1	1 → 0
Xe / Ni(100)	[33]	1	2500 → 2400	12	1
Xe / W(111)	[115]	1	4680	15 (Def)	1 (Def)
Xe / Pd(110)	[83]	1	4900 → 4300	13 (Def)	—
Xe / Pt(111)	[43,68,70]	1	3200 → 3600	13.5	—
		2	2380	—	—
Kr / Pt(111)	[116]	1	1480	—	—
Ar / Pt(111)	[116]	1	900	—	—
Xe / Ag(111)	[35,105]	1	2490 → 2610	—	—
		2	2000	—	—
Kr / Ag(111)	[35,105]	1	1280 → 1750	—	—
		2	1370	—	—
Ar / Ag(111)	[35,105]	1	860 → 1150	—	—
		2	1030	—	—
Xe / Pd(rec)	[24,25]	1	4000 → 3500	—	—
		2	2600	—	—
		3	2200	—	—
Xe / Cu(110)	[85,31]	1	3000 → 2000	—	—
Xe / Pd(100)	[78]	1	3200 (const)	—	—
		2	1600	—	—
Kr / Pd(100)	[78]	1	2300 → 2600	—	—
		2	1400	—	—

- \* Die MBS-Experimente messen die vertikale Potentialform in einem horizontal stark angeregten Zustand.
- \* Die kinetischen Experimente messen die Potentialtiefe eines Atoms unter Einschluß eines Teils der lateralen Wechselwirkung.

Die Annahme, daß die substratparallele Energiekomponente der MBS-Experimente den wesentlichen Beitrag liefern soll, scheint nicht haltbar, auch wenn umgekehrt Vergleiche von Helium- und Neon-Streuung am gleichen Substrat zeigen, daß die gemessene Korrugation wesentlich von der Eindringtiefe in das Potential abhängt [22,122]. Das bedeutet aber, daß bei den kinetischen Messungen die laterale Wechselwirkung eine Rolle spielt, obwohl der Grenzwert bei verschwindender Bedeckung eingesetzt wurde. Aus dem Verlauf von Desorptionsenergie und Vorfaktor bei Neon auf Ruthenium liegt es näher, auf ein Absinken der Energie aufgrund des Kompensationseffekts zu schließen, als auf eine echte Bedeckungsabhängigkeit. Die Simulation in Kapitel V.H ist dahingehend zu interpretieren, daß bis zu extrem kleinen Bedeckungen die Desorptionsenergie konstant bleibt, da die Dichte der Gasphase sehr klein ist. Bei diesen Bedeckungen spielt dann Adsorption an Störstellen eine wesentliche Rolle, die zu Peakverbreiterungen und damit zu besten Voraussetzungen für Fehlmessungen führen kann. Bei FEM-Messungen sind solche lateralen Anteile kontrollierbar. Man könnte z.B. den Unterschied zwischen Xe auf W(100) oder W(111) gemessen mit FEM und mit TPD dahingehend interpretieren. Zum gleichen FEM-Datensatz gehört jedoch auch eine Messung von Xe auf W(110), die in massiver Form dieser Interpretation widerspricht, wenn man weiter von summarisch attraktiver WW zwischen den Xe-Atomen ausgeht. Es scheint eher, daß die Unsicherheit der Meßwerte, verursacht durch nicht präzise definierte Oberflächen und Temperaturfehler, die physikalische Interpretation dominiert. Ag(111) ist ein Beispiel dafür, die gemessene Desorptionsenergie schwankt zwischen 2170 und 3250 K.

Der große Fehlerbereich und die Tatsache, daß für Neon keine FEM-Messungen vorliegen, zwingen zu Modellannahmen, um den signifikanten Unterschied zwischen den MBS-Potentialen und den übrigen Messungen für Neon zu erklären: Geht man von der Desorptionsenergie des mittleren bis hohen Bedeckungsbereichs aus, so kann man aus Kapitel V.H entnehmen, daß die mittlere Zahl der Nachbarn bei der Lösung des Atoms von der kondensierten Phase 3 ist. Da dieser Prozeß geschwindigkeitsbestimmend für die Desorption ist, mißt man seine Aktivierungsenergie. In der untersten Lage ist das desorbierende Atom an 3 Substratome und 3 Adsorbatatome gebunden. Im Grenzwert beliebig vieler Lagen kann man von 6 Adsorbatatomen ausgehen, 3 von der darunterliegenden Adsorbatlage und 3 in der gleichen Schicht. Da die Desorptionsenergien der beiden Schichten bekannt sind, kann man auf die beiden Einzelkomponenten  $E_S$  und  $E_A$  der Desorptionsenergie schließen, wenn man von der Additivität der Energien ausgeht, 3- oder Mehrkörperkräfte also ausschließt. Es gilt:

$$E_1 = 3E_S + 3E_A$$

$$E_{\infty} = 3E_A + 3E_A = 6E_A$$

Für die verschiedenen Gase ergeben sich dann folgende Energieanteile:

$$\text{Binding Energy } 1\text{meV} = 11,6\text{K}$$

**Tabelle V.I.23:** Beiträge zur Desorptionsenergie auf Ru(001)

Potentialtiefe [K]		Neon	Argon	Krypton	Xenon
1. Lage	$= E_1$	300	1200	1800	2700
5. Lage	$= E_{\infty}$	225	900	1300	1900
Substrat-WW	$= 3E_S$	187.5	750	1150	1750
Adsorbat-WW	$= 1E_A$	37.5	150	217	317
Anteil lat. WW [%]		38	38	36	35
krit. Temp. 3 NN [K]		28	113	163	238

Die Zahl der nächsten Nachbarn geht in diese Abschätzung deutlich ein. Geht man von im Mittel 6 Nachbarn aus, also von Desorption direkt aus der kondensierten Phase, so schwankt der berechnete Anteil der lateralen Wechselwirkung zwischen 47 und 50 %, bei 1 Nachbarn zwischen 18 und 19 %.

Man kann im Rahmen der Bragg-Williams Näherung aus der Größe der lateralen WW auf die Lage der kritischen Temperatur schließen. Vergleicht man unter der Annahme von 3 nächsten Nachbarn zum Desorptionszeitpunkt die Resultate mit der Abschätzungen der Tab. 16, 17, so ergibt sich ein Wert der durchgehend um den Faktor 1.5 zu hoch liegt, ein Hinweis für eine zu hohe Zahl von Nachbarn bei der Abschätzung.

Vergleicht man die umgerechneten Energien für Neon mit Tab. 20, 21, ??, so wird deutlich, daß dies einen Teil der Diskrepanz zwischen kinetischen Messungen und Streuexperimenten erklärt, der wesentliche Unterschied bleibt jedoch erhalten, auch wenn man eine stärkere laterale WW als 35 – 38 % auf anderen Substraten annimmt. Vermutlich enthalten die Ergebnisse der MBS-Experimente doch wesentliche Einflüsse der Translationsbewegung.

Die Gruppe um Bruch und Webb hat für Ag(111) und Pd(100) detaillierte Rechnungen durchgeführt, um die Anteile am Potential eines Edelgasatoms zu erklären [73,78,105]. Sie gehen vom Potential zwischen 2 Edelgasatomen aus, und berücksichtigen (aufgelistet mit abnehmendem Einfluß) Wechselwirkungen die über das Substrat vermittelt werden, permanente Dipolmomente, Dreikörperkräfte und die Nullpunktsenergie. Die Korrekturen sind ausnahmslos abstoßender Natur und reduzieren die attraktive Wechselwirkung des Edelgaspotentials auf 70 – 75 % ihres ursprünglichen Wertes. Tab. 24 ist eine Zusammenstellung der resultierenden Wechselwirkungen, in der letzten Zeile zum Vergleich der Anteil, der sich nach obiger Abschätzung ergibt.

Die Abschätzung ist also prinzipiell in Einklang mit den Rechnungen von Bruch et al., liefert jedoch eine durchgehend 25 bis 50 % stärkere laterale Wechselwirkung. Durch

**Tabelle V.I.24:** Beiträge zur Desorptionsenergie auf Ag(111) und Pd(100)

		Ag(111)			Pd(100)		Binding Energy 1meV = 11,6K
		Ar	Kr	Xe	Kr	Xe	
gesamte WW	K	1150	1750	2610	2600	3200	
laterale WW	K	339	464	629	510	631	
Paarpotential	K	452	639	893	639	893	
Anteil lat. WW	%	29	27	24	20	20	
Abschätzung	%	39	37	36	25	30	

die Annahme einer geringeren mittleren Zahl von nächsten Nachbarn ließe sich dies korrigieren.

Wenden wir uns der Korrugation der Oberfläche zu. Hier sind recht wenig Daten bekannt. Chen und Gomer messen für Xenon auf W(110), einer ebenfalls sehr dichten Oberfläche, mittels FEM eine Hopping-Barriere  $E_D$  von 545 K [123]. Kern et al. schätzen in [68] für Xenon auf Pt(111) eine untere Grenze von 350 K aus der Änderung der Desorptionsenergie beim Übergang in die SI-Phase ab. Aus der Mobilität der Schicht, die zwischen 30 und 40 K einsetzt, schließen sie auf den gleichen Wert. Sie wenden dabei eine empirische Regel an, die z.B. auch von Ertl und Küppers angewandt wird [124]:

$$E_D \approx 10kT_M$$

Bei Ruthenium repräsentieren die mit den Veränderungen des LEED-Bildes korrelierten Peaks  $\delta$  und  $\epsilon$  das Einsetzen des Hopping. Wendet man obige Regel auf deren Peaktemperatur an (Tab.2), so ergeben sich die **Korrugationen** aus Tab. 1.

Korrugation	[K]	Neon	Argon	Krypton	Xenon
nach Ertl		< 60	110 – 170	160 – 220	190 – 270
Vorfaktor	$10^{13}$		410 – 590	500 – 700	660 – 910

In der zweiten Zeile sind noch einmal die Desorptionsenergien der Peaks aufgelistet. Sie wurden im Kapitel V.B mit der Desorption einzelner Atome von der Oberfläche in Verbindung gebracht wurden, jedoch mit dem Widerspruch, daß deren Desorptionsenergie nicht von der Lagenzahl abhängt. Eine Lösung des Widerspruchs ist auch im Vergleich mit der Literatur nicht sichtbar. In wieweit die Abschätzung nach Ertl, sie entspricht einem extrem niedrigen Hopping-Vorfaktor von  $10^2$ , realistisch ist, kann nicht nachgeprüft werden. Die Energien scheinen eher klein.

Kommen wir zum Desorptionsverhalten der **Monolage**:

Der ungewöhnlichste Effekt ist die Abhängigkeit der Rate von der Startbedeckung bei vorgegebener Temperatur und Restbedeckung. Dieser Nichtgleichgewichtseffekt wird nicht durch den Temperaturpfad verursacht, wie die Unabhängigkeit der Rate von der Heizrate bei TPD (bis zu 4 Zehnerpotenzen Variation) und von der Desorptions-Temperatur/-Zeit bei ITPD (3 Zehnerpotenzen Variation) zeigt, sondern von der Anordnung der Atome auf der Oberfläche. Die Rate ist durch  $r(\Theta_S, \Theta, T)$  eindeutig beschrieben. In ITPD zeigt sich die Konfigurationsabhängigkeit am direktesten, wenn man die Desorption bei geringer Restbedeckung unterbricht und erneut startet. Bei diesen getemperten Schichten setzt sich der Ratenverlauf an der gleichen Stelle fort, an der er unterbrochen wurde. Eine Schicht mit gleicher Rest-Bedeckung, jedoch direkt adsorbiert, d.h. mit anderer Start-Bedeckung, weist je nach Gas eine zwischen 1.5 und 10 - fach höhere Rate auf. Im Rahmen der Gleichgewichtsmodelle läßt sich das nicht erklären, das Nichtgleichgewichtsmodell 3 liefert einen Erklärungsansatz: Wie bei allen 2-Phasenmodellen werden die beiden im Experiment beobachtbaren Regime als eine 2D-Gasphase und ein Koexistenzgebiet der Gasphase mit einer kondensierten Phase gedeutet. Nimmt man an, die Dichte in der 2D-Gasphase sei sehr niedrig, niedriger als es die Regimegrenze von typisch 0.05 ML vermuten läßt, so spielt bei sinnvoller Wahl der lateralen Wechselwirkungsenergie die 2D-Verdampfung die entscheidende Rolle während der Desorption. Eine in Anschluß an die Adsorption entstehende zu hohe Dichte in dieser Phase führt mit wachsender Temperatur zu einer 2D-Adsorption an der kondensierten Phase. Während des erhöhten Hoppings findet in geringem Umfang auch 3D-Desorption statt, in Übereinstimmung mit den Peaks  $\delta$  und  $\epsilon$ , die im Experiment beobachtet werden. Wird die Temperatur erreicht, bei der die 2D-Verdampfung aus der kondensierten Phase wesentlich wird, so desorbieren die sich lösenden Atome direkt in die 3D-Gasphase, da ihre Desorptionsenergie in der 2D-Gasphase erheblich zu gering für eine Bindung ist. Dies ist ein wesentliches Argument gegen eine ideale Gasphase mit der üblichen konstanten Dichte von 5 – 10 % der kondensierten Phase.

Der Zusammenhang zwischen der Bedeckung in der kondensierten Phase und der Intensität der 2D-Verdampfung, die Länge der Randlinie, spielt für den Desorptionsverlauf die entscheidende Rolle. Bei Neu-Adsorption wird eine im wesentlichen statistisch verteilte Schicht erzeugt, die beim Einsatz des Hopping zu kleinen Inseln zusammenwächst, die eine relativ große Randlinie aufweisen. Bei Unterbrechung der Desorption einer ursprünglich sehr vollen Schicht stellen sich Löcher mit relativ kurzer Randlinie ein. Diese unterschiedlichen Konfigurationen verursachen die unterschiedlichen Raten, die als Nichtgleichgewicht sichtbar sind.

Die mikroskopische Simulation des Kapitels V.H ist mit diesem Bild in voller Übereinstimmung und ermöglicht eine sinnvollere Beschreibung der Konfiguration als es das analytische Bild bietet. Die LEED-Resultate (Tab.3,4,5,6) lassen sich damit ebenfalls in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß an der Grenze zwischen NB und HB Regime zwar kein 2D-Gas im thermodynamischen Sinne auftritt, sich jedoch die Verteilung

der Atome drastisch ändert. Denkbar wäre der Übergang von einem im wesentlichen zusammenhängenden Gebiet (mit Löchern) zu einzelnen kleinen Inseln, was jedoch in der mikroskopischen Simulation zumindest ohne Diffusionsanteile nicht beobachtet wird. Dies würde erklären, warum diese Regime-Grenze von der Startkonfiguration abhängt, was thermodynamisch keinen Sinn macht, wenn man davon ausgeht, daß die Schicht sich aufgrund ihrer Beweglichkeit auf der Oberfläche auch nur annähernd ins Gleichgewicht setzt. Unguris et al. gelangen bei der Simulation des 2D-Gases auf Ag(111) zu einem tendenziell ähnlichen Ergebnis [35]: Sie beobachten für Xenon bei 90 K im Gleichgewicht Cluster aus 1 bis 15 Atomen, im Mittel ergeben sich 3 nächste Nachbarn, statt einer statistisch verteilten Anordnung von Einzelatomen. Auch der im Experiment auf Ruthenium beobachtete weitgehend konstante Verlauf der Desorptionsenergie ist damit in Übereinstimmung.

Im Kapitel IV.B wurde die Abhängigkeit des Haftfaktors von der Bedeckung untersucht. Dabei zeigte sich, daß bei allen Gasen der Haftfaktor sättigt, bevor die Monolage geschlossen ist. Dies wird dadurch erklärt, daß die Lücken zwischen den kondensierten Bereichen nicht gemäß ihrer Fläche zur Adsorption beitragen, da finite size Effekte bei geringen Abständen zur kondensierten Phase den Aufschlag auf das Substrat behindern. Dies ist mit der Vorstellung von Einzelatomen und kleinen Clustern während der Adsorption in Einklang. Im thermodynamischen Sinne große Inseln hätten viel zu wenig Randbereiche, um eine Verschiebung der Haftfaktor-Sättigung um 0.2 bis 0.3 ML, je nach Gas, zu bewirken. Die Adsorptionsmessungen unterstützen also das gezeichnete mikroskopische Bild.

Gehen wir im Zusammenhang mit den Nichtgleichgewichtseffekten noch einmal auf die thermodynamische Argumentation der analytischen Modelle ein: Aus der Möglichkeit Teilchen unbeschränkt zwischen der 3D-Gasphase und sowohl der 2D-Gasphase als auch der kondensierten Phase austauschen zu können, ergibt sich, aufgrund der Definition der des chemischen Potentials, die Gleichheit von  $\mu_3$  mit  $\mu_G$  sowie von  $\mu_3$  mit  $\mu_K$ , also  $\mu_G = \mu_3 = \mu_K$ . Betrachtet man dieses System nach Absenkung des Drucks in der 3D-Gasphase aber unter ansonsten unveränderten Bedingungen, so muß weiterhin gelten  $\mu_G = \mu_K$ , ohne daß Austausch zwischen 2D-Gas und kondensierter Phase stattfinden muß. Dies gilt jedoch nur, falls die Teilchenzahl auf der Oberfläche im thermodynamischen Sinne groß ist, also die Fluktuationen klein. Andernfalls können die chemischen Potentiale sich vom Gleichgewicht schnell entfernen, ein rücktreibender Teilchenaustausch findet ja nicht statt. Betrachtet man die Terrassen als unabhängige thermodynamische Systeme, so ist die Zahl der beteiligten Atome jeweils klein, Abweichungen vom Mittelwert müssen daher auftreten und die Gesamtrate ergibt sich erst als Mittelwert über alle Terrassen. Die mittlere Anfangskonfiguration der Terrassen wird dadurch sehr wichtig.

In den TPD-Spektren kommt die Bedeutung der Anfangskonfiguration in der Verschiebung der Anstiegsflanke mit der Start-Bedeckung zum Ausdruck. Bei getemperten (unterbrochenen) Spektren driftet sie mit wachsender Bedeckung zu niedrigeren Tempe-

raturen, äquivalent zu einem höheren Preexponential. Die Flanken ungetemperter Spektren liegen hingegen, außer bei Neon, aufeinander. Diese Unterschiede in der Flanke sind bei Xenon auch im Zusammenhang mit Kohlenstoffkoadsorption zu beobachten. Auf der sauberen Oberfläche tritt der beschriebene Phasenübergang auf, gekoppelt mit einer nicht driftenden Anstiegsflanke. Auf der kohlenstoffkontaminierten Fläche fehlt der Phasenübergang und die Flanke driftet. Bringt man dies mit der Beweglichkeit in Zusammenhang, so bedeutet es, daß Stufen das Hopping behindern und das Einrasten in eine kommensurable Struktur begünstigen. Durch Kohlenstoff werden sie dekoriert und damit teilweise unwirksam. Gehemmtes Hopping über die Stufen ist gleichbedeutend mit möglichen unterschiedlichen Adsorbatkonfigurationen.

Bei Neon ist ebenfalls ein Einfluß von Kohlenstoff auf die Drift der Flanken sichtbar. Er geht jedoch in die andere Richtung: Durch C wird die Drift verringert, verbunden mit einer Verringerung der Abweichung vom epitaxialen Wachstum. Dies ist einerseits ein Hinweis auf die Wichtigkeit der Stufen auch für die Desorption dieses Gases, andererseits zeigt es, daß die Stufen auf sehr unterschiedliche Weise in den Desorptionsprozeß eingreifen.

Die Ordnung im HB-Regime ist bei allen Gasen mit 0.2 bis 1 niedriger als im NB-Regime. Die Bedeckungsabhängigkeit der Länge der Grenz-Linie zwischen kondensierter und 2D-Gasphase ist für diese Ordnung maßgebend. Bei allen Gasen (leichte Abweichungen bei Neon) liegt die Rate, die sich direkt nach Desorptionsbeginn einstellt, auf einer horizontalen Geraden im Ordnungsplot, entsprechend der gemeinsamen Flanke im TPD-Spektrum. Bei fehlenden Nichtgleichgewichtseffekten entspräche dies der Ordnung  $m = 0$ . Im NB-Regime werden Ordnungen zwischen 1 und 3 beobachtet. Die höheren Werte werden teilweise durch den in diesem Bedeckungsbereich empfindlich eingehenden Untergrund und die Restbedeckung (vgl. Beispiele in Kapitel II.D.4) hervorgerufen, Umrechnungen von TPD-Spektren bestätigen jedoch teilweise die hohen Ordnungen.

Bei allen Gasen lassen sich unter der Annahme einer bedeckungsunabhängigen Energie die TPD-Spektren in ITPD-Spektren umwandeln. Die in beiden Datensätzen enthaltene Konfigurationsabhängigkeit erweist sich dabei als äquivalent. Die dabei verwendete Energie ist um typisch 10 % höher als die aus der Anstiegsflanke ermittelte, jedoch grob in Übereinstimmung mit der Energie, die sich aus der isosteren Auswertung der heizratenvariieren TPD-Serien ergibt. Isostere Auswertung bedeckungsvariierten Spektren liefert, soweit sinnvoll durchführbar, Resultate im Einklang mit der Auswertung der Anstiegsflanke. Eine Erklärung für die systematischen Abweichungen konnte nicht gefunden werden.

Desorptionsenergie und Preexponential aus Bedeckungs-Isosteren, die die Parameter als Funktion der aktuellen Bedeckung  $\Theta$  wiedergeben, liefern im Rahmen der Vertrauenswürdigkeit der isosteren Auswertung, den gleichen Verlauf wie die HRTPD-Auswertung, die die Parameter als Funktion von  $\Theta_S$  liefert. Da die Rate  $\Theta$  und  $\Theta_S$  als unabhängige Parameter enthält, die Konfigurationsabhängigkeit entkoppelt sie, ist



dies untrivial und rührt von der weitgehenden Bedeckungsunabhängigkeit der Desorptionsenergie her. Der unter manchen Bedingungen beobachtete Abfall von Energie und Preexponential bei kleinen Beckungen hat seine Ursache fast ausschließlich in Peakverbreiterungen, die über den Kompensationseffekt einen Abfall vortäuschen. Bei ungetemperten Schichten ist dies etwas häufiger zu beobachten.

Im Vergleich mit der TST ergibt sich in der Monolage weitgehende Übereinstimmung des Preexponentials mit dem Wert  $kT/h$ , die Abweichung ist bei allen Gasen geringer als der Faktor 4. Der Quotient der Zustandssummen ist demnach nahe 1, dem Wert den man für ein mobiles Adsorbat erwartet.

In den **höheren Lagen** stellt sich durchgehend eine Ordnung von  $m = 0$  ein, bei Neon sogar eine leicht negative. Eine wesentliche Konfigurationsabhängigkeit besteht nicht mehr, das Auftreten der negativen Ordnung ist allerdings davon abhängig, ob die Schicht völlig geschlossen ist oder ob Desorptionskeime bestehen. Der Preexponential ist durchgehend geringfügig höher als in der Monolage, und liegt zwischen dem Wert  $kT/h$  und dem Literaturwert aus Dampfdruckmessungen. Im Rahmen der TST wird das als Immobilität des Adsorbats gedeutet. Dies ist plausibel, da der Anteil der lateralen Wechselwirkung mit dem Abstand zum Substrat zunimmt. Die Substratwechselwirkung nimmt ab, der über das Substrat vermittelte Anteil der repulsiven lateralen WW ebenfalls und das lateral attraktive Paarpotential bleibt konstant. Dies scheint zunächst im Widerspruch zu der beobachteten 0. Ordnung zu stehen, die man am leichtesten durch ein Gleichgewicht verstehen kann. Die bei Neon untersuchten Austauschprozesse zwischen den Lagen legen jedoch die Vermutung nahe, daß der Desorptionsvorgang nur in einem komplexen Modell, das diese Prozesse mit einbezieht, korrekt beschrieben werden kann. Die beobachtete 0. Ordnung muß dann nicht mehr im Widerspruch zu einer geringeren Beweglichkeit stehen.

Vergleichen wir das Desorptionsverhalten der Edelgase auf Ruthenium mit aus der Literatur bekannten TPD-Messungen. Der umfangreichste Datensatz liegt über Ni(111) von Breitschäfer vor [29]. Er hat Argon, Krypton und Xenon mit TPD und zum Teil mit ITPD untersucht. XPS- und UPS-Messungen wurden ebenfalls durchgeführt, sie sind jedoch in diesem Zusammenhang nicht interessant. Seine Daten, wie sie in Tab. 22 aufgelistet sind, weichen deutlich von den Rutheniumwerten ab. Für Ruthenium ergibt sich, weitgehend unabhängig von der Präparation, ein im klassischen Sinne normaler Vorfaktor, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert der TST für ein mobiles Adsorbat übereinstimmt (Tab. 16, 17). Für die Monolagen auf Nickel errechnet sich ein erheblich höherer Vorfaktor, der mit sinkender Gasmasse bis auf  $10^{19}$  ansteigt (Tab. 22). Da dieser Effekt sich in den höheren Lagen eher verstärkt, der Einfluß des Substrats geht hier zurück und man erwartet einen Angleich der Ni- und Ru-Daten, liegt der Schluß auf einen Meßfehler nahe. Die Desorptionsenergie der 2. Argonlage liegt mit 2000 K um den Faktor 2 über dem Bulkwert aus der Literatur und über dem Vergleichswert für Ruthenium. Ursache ist die Eichung der aus Thermoelementmessungen stammenden Temperaturs-

kala. Durch ihre Reskalierung könnten die vermutlich korrekten Raten uminterpretiert werden. Breitschafter hat auf einen Vergleich der Skala mit den Multilagensorptionsenergien verzichtet, im Bereich der Desorption der 2. Argonlage beträgt die Temperatur vermutlich statt 41 K lediglich 32 K.

Die Tendenzen der Bedeckungsabhängigkeit innerhalb einer Lage sollten von der Temperatureichung nicht allzustark betroffen sein. Breitschafter beobachtet attraktive WW, das Ausmaß ist jedoch vermutlich durch Kompensationseffekte beeinflusst. Bei ITPD-Messungen ergibt sich ein 2-Phasengebiet, das wie bei Ruthenium bereits in der Monolage Ordnungen nahe 0 erkennen läßt.

Opila und Gomer beobachten für Xenon auf W(110) Ähnliches. Die scheinbare Abnahme der Desorptionsenergie in der 1. Lage geht mit einem stärkeren Absinken des Vorfaktors einher, Korrektur dieses Effekts läßt also auf leicht attraktive WW schließen. Die Absolutwerte können jedoch kaum stimmen, da sich für die höheren Lagen eine Desorptionsenergie unterhalb des Bulksublimationswertes ergibt. Da die Autoren keine Instabilität der Lagen feststellen, argumentieren sie mit der Zustandsdichte in einem anharmonischen Potential, um die Diskrepanz zu lösen. Unabhängig von diesem Widerspruch in den Daten kann man, trotz eines relativ hohen Untergrundes, auf Desorption zwischen der 1. und 2. Lage aus einem Zustand ähnlich dem Zwischenzustand auf Ruthenium (Ausdehnungsdesorption) schließen.

Bei Xenon auf Ni(100) wird repulsive WW beobachtet, ebenso auf Cu(110), auf Pd(110) und auf rekonstruiertem Palladium. Die übrigen bekannten Messungen ergeben bedeckungsunabhängigkeit der Energie oder leicht attraktive WW.

Die Höhe der Bindungsenergie der Edelgase auf Pt(111) ist verwunderlich. Während für Xenon eine deutlich stärkere Bindung mit dem Substrat beobachtet wird als sie bei Ruthenium auftritt, ist die 1. Kryptonlage nur geringfügig stärker gebunden als es der Bulksublimationswärme entspricht (Tab. 22 und 19) und Argon liegt sogar unterhalb dieses Wertes! Gleichzeitig wird von den Autoren jedoch epitaxiales Wachstum festgestellt, was sich widerspricht. Die Ag(111)-Daten sind in dieser Hinsicht konsistenter.

Wie steht es mit der Genauigkeit bei den Ruthenium-Messungen? Im Kapitel III.B.3 wurde die Temperatureichung, die auf den ersten Blick die größte Fehlerquelle scheint, diskutiert. Für Neon-Temperaturen ist die Genauigkeit ohne Eichung ziemlich schlecht. Durch die Eichung über die Multilagenenergien von Neon und Deuterium kann für den Temperaturbereich zwischen 6 und 12 K eine Absolutgenauigkeit von  $\pm 0.5$  K abgeschätzt werden. Diese Abweichung steigt bei 50 K auf  $\pm 1$  K und erreicht mit ca.  $\pm 2$  K ab 100 K im Meßbereich bis 200 K ihren höchsten Wert. Darin ist die Genauigkeit der Literaturwerte der Sublimationswärme, die die Grundlage dieser Abschätzung bilden, bereits berücksichtigt. Es sei betont, daß die Reproduzierbarkeit um mehr als eine Größenordnung unter diesen Fehlern liegt. Auch die differenzielle Nichtlinearität spielt, außer für die Neon-Multilagenmessungen, sicher keine Rolle (Vgl. Diskussion in Kapitel V.F.2.d). Auf die gemessenen Energien hat der Temperaturfehler daher bei Neon einen Einfluß von

max.  $\pm 5\%$ , für die übrigen Gase kann man als Obergrenze  $\pm 3\%$  abschätzen. Die Überlappung zwischen den gemessenen Multilagendaten und den Literaturwerten ergibt sich aus der gleich großen Unsicherheit, die auch diesen Werten zuzuordnen ist. Die Abweichungen der Raten, bei denen die Vorfaktoren mit berücksichtigt werden, sind erheblich geringer, sie liegen im Bereich von max.  $\pm 1\%$  zu den Literaturwerten. Die Konsistenz zwischen den Lagen der Ru-Messungen ergibt sich aus der Betrachtung des chemischen Potentials am Ende dieses Kapitels zu unter  $\pm 0.5\%$ .

Dies entspricht jedoch nicht der Absolut-Genauigkeit von Energien und Vorfaktoren der unteren Lagen, insbesondere der Bedeckungsabhängigkeit. Innerhalb einer Serie kann zwar von einer sehr hohen Reproduzierbarkeit im Bereich von  $1\%$  ausgegangen werden, als wesentliche 'Fehlerquelle' geht jedoch die Probe selbst ein. Zum einen treten auf ihr reproduzierbar Temperaturgradienten auf, wie sie mehrfach in Kapitel V.B diskutiert wurden, sie führen zu einer Verrundung der Temperaturabhängigkeit der Raten durch Mittelung. Zum anderen ist die Probe durch die permanent notwendigen Reinigungsprozeduren nicht immer im gleichen Zustand; die Menge an Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen ist nicht konstant und die Zahl der eingefrorenen Defekte hängt von der Form des Temperaturprofils in Anschluß an Reinigungsvorgänge ab. Auch Probenwechsel oder Erneuerung der Punktschweißstellen bei Ein- und Ausbauten verändern die Oberflächeneigenschaften. Der Einfluß dieser Effekte übersteigt die in dieser Arbeit aufwendig reduzierten Temperaturfehler zumindest bei den schweren Gasen. Hier sei nur an das Auftreten des Phasenübergangs bei Xenon erinnert. Da es nicht möglich ist, ein Maß für die Beschaffenheit der Probe anzugeben, ist die Quantifizierung dieses wichtigsten 'Meßfehlers' nicht möglich. Es folgt eine Zusammenstellung möglicher verbreiternder Einflüsse auf die Peakform, die sich in erster Linie durch den Kompensationseffekt bemerkbar machen:

- \* Lokal unterschiedliche Bedeckungen durch Inhomogenitäten des Dosierstrahls.
- \* Temperaturgradienten auf dem gemessenen Teil der Probenoberfläche.
- \* Plätze unterschiedlicher Desorptionsenergie durch verschiedene Stufenplätze, unterschiedliche Zahl der Nachbarn, Koadsorbate.
- \* 3D-Wachstum während des Dosierens durch kinetische Hemmung.

Die statistische Unsicherheit der Daten ergibt sich aus den Zeichnungen. Der Einfluß der Auswertemethoden wurde in Kapitel V.I.3 diskutiert.

Abschließend wird der Einfluß der Lagenstärke auf die WW mit dem Substrat untersucht. Aus der Duhem-Gibbs Relation [125] kann man das chemische Potential berechnen:

$$G = \mu N = E - TS + pV$$

mit  $pV = kT$  und der Entropie  $\Delta S$  aus Kapitel II.B.3 ergibt sich:

$$\mu N = E - kT(\ln(k_0) - \ln(kT/h) - \ln(s) - 1)$$

Betrachten wir die Abweichung  $\Delta\mu$  des chemischen Potentials vom Bulkwert. Aus der van der Waals Bindung läßt sich z.B. nach [7] ein Zusammenhang zwischen der chemischen Potentialdifferenz und der Lagenzahl  $l$  herleiten (dies entspricht der Frenkel-Halsey-Hill Isotherme):

$$|\mu - \mu_{BULK}|^{-1/3} = \gamma l$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  spiegelt den Abstand der Lagen, die Elektronendichte im Metall und die Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Edelgase wider, es gilt  $\gamma \sim C_3^{-1/3}$ , mit  $C_3$ , der gebräuchlichen Konstante für dieses langreichweitige Potential [126]. In grober Näherung, ohne Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit und bei gleichem Substrat, kann man davon ausgehen, daß  $C_3 \sim \alpha$  gilt.

Trägt man also die Abweichung des chemischen Potentials vom Bulkwert, mit  $-1/3$  potenziert, gegen die Lagenzahl auf, so erwartet man eine Gerade. Die Abb.6 – 9 zeigen für die verschiedenen Edelgase die Meßwerte zusammen mit den Fitgeraden. Der Bulkwert des chemischen Potentials ist dabei ein freier Parameter, da zwar die Messungen untereinander gut übereinstimmen, die Absolutwerte mit der Literatur aber zu schlecht für die Differenzbildung.  $\mu_{BULK}$  wurde daher nach 2 verschiedenen Kriterien bestimmt: Die Quadrate geben zusammen mit der gestrichelten Linie die Werte an, bei denen die Fitgerade möglichst gut durch den Ursprung geht. Man kann deutlich eine systematische Krümmung erkennen. Die Sterne und die ausgezogenen Linien entsprechen dem Bulkwert des chemischen Potentials, bei dem diese Krümmung minimal ist. Es ergeben sich dann die Werte aus Tab. 25.

**Tabelle V.I.25: Polarisierbarkeit der Edelgase**

		Neon	Argon	Krypton	Xenon
$\mu_{BULK}$	K	217	866	1230	1762
$\gamma$	$K^{-1/3}/ML$	0.113	0.096	0.089	0.069
Schnitt	ML	-0.93	-0.45	-0.39	-0.52
$\alpha$	$10^{-24}cm^3$	0.390	1.62	2.46	3.99
$d$	Å	1.167	1.388	1.449	1.598
$\gamma\alpha^{1/3}/d$		0.0707	0.0812	0.0829	0.0685

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist [127] entnommen.

Jede der Edelgasschichten gehorcht dem Potenzgesetz in guter Näherung, falls man auf den Schnittpunkt mit dem Ursprung verzichtet. Die Abweichungen der chemischen

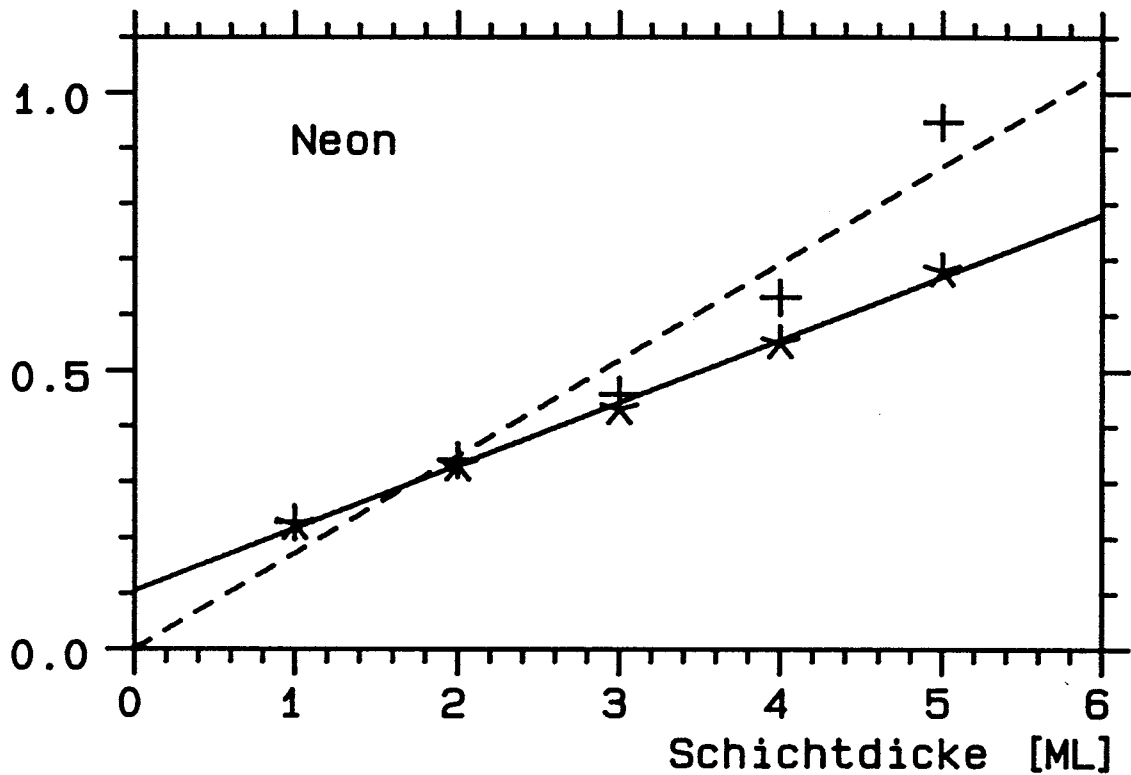


Abbildung V.I.6: Inverse kubische Wurzel der Differenz des chemischen Potentials vom Bulkwert.  $\mu_{Bulk}$  wurde so angefitet, daß die Ausgleichgerade durch Null ging (Kreuze) bzw. der Regressionsfaktor maximal war (Sterne).

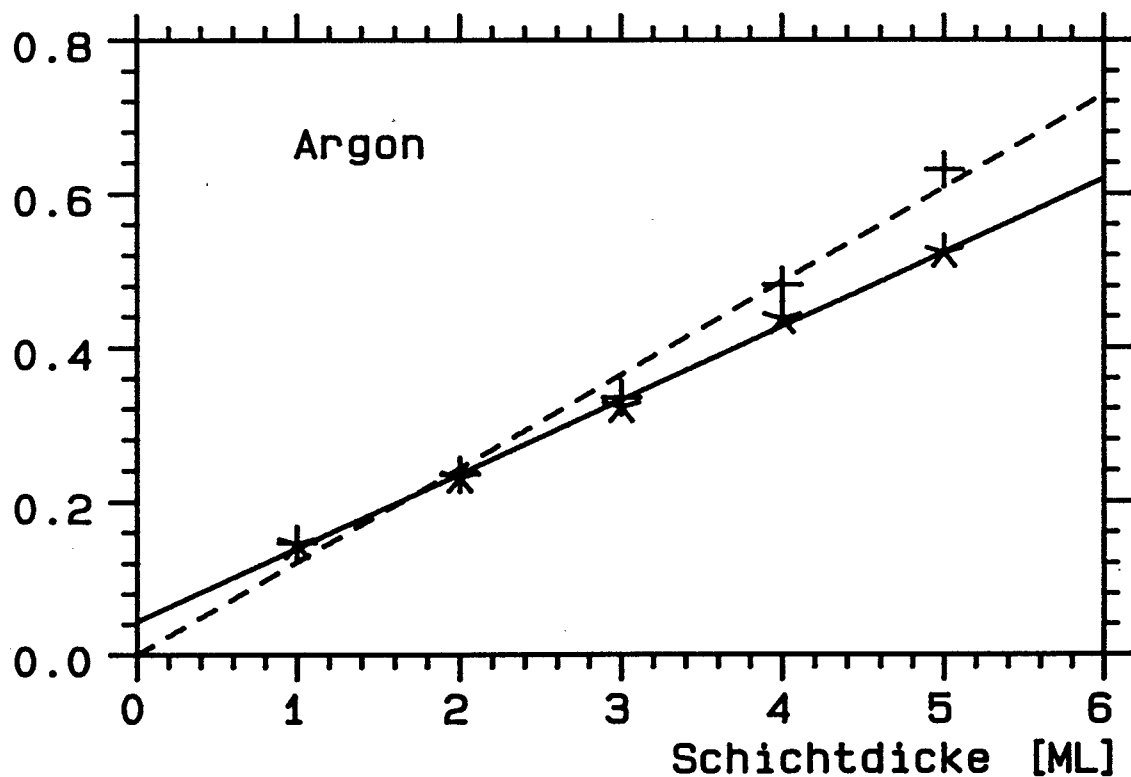


Abbildung V.I.7: Gleiche Auftragung wie in Abb. V.I.6, hier jedoch für Argon. Auch hier ist der Verlauf der Kreuze (Randbedingung: Fitgerade soll Nullpunkt. enthalten) deutlich gegenüber dem besten Fit gekrümmt.

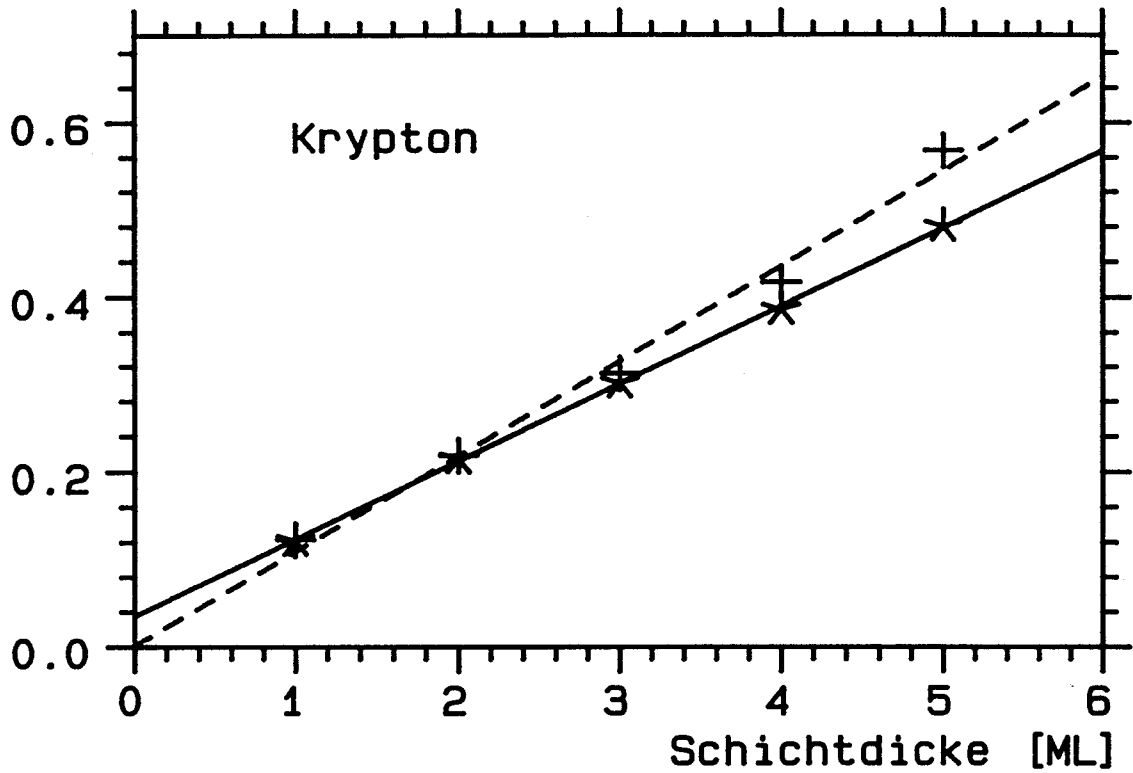


Abbildung V.I.8:  $|\mu - \mu_{Bulk}|^{-1/3}$  gegen die Lagenzahl für Krypton. Die Symbole sind wie für Neon (Abb. V.I.6).

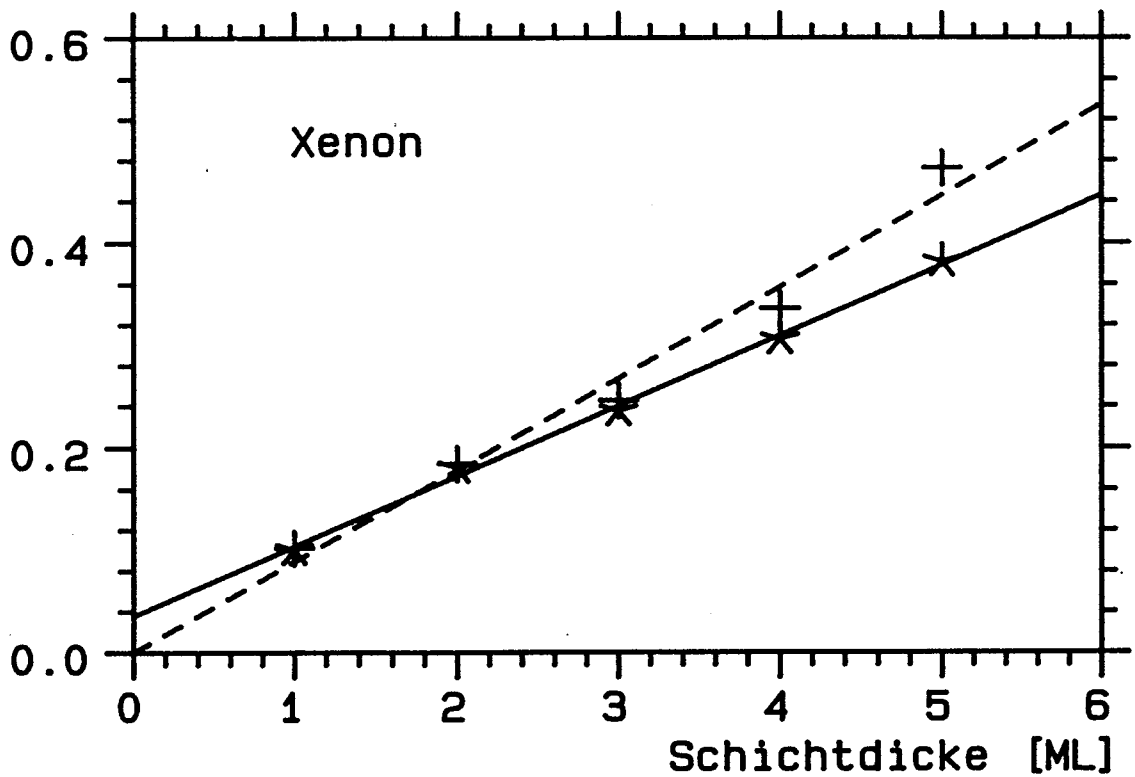


Abbildung V.I.9:  $|\mu - \mu_{Bulk}|^{-1/3}$  gegen die Lagenzahl für Xenon mit denselben Symbolen wie für Neon (Abb. V.I.6).

Potentiale der beiden Varianten ist mit typisch 0.5 % im Rahmen der Meßgenauigkeit unerheblich. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden bei negativen Bedeckungen bedarf jedoch der Erklärung: Er ist äquivalent zu einem vergrößerten Abstand der ersten Monolage von der Spiegelebene der Bildkraft. Tendenziell erwartet man eher eine Kontraktion nahe der Oberfläche [73]. Man kann die Abweichung auch als Verfälschung des  $z^{-3}$ -Feldes in den höheren Lagen durch die Dielektrizitätskonstante der Edelgaschichten auffassen.

Bei Kenntnis der unterschiedlichen Lagenabstände und Polarisierbarkeiten kann man die normierten Koeffizienten  $C_3$  der Edelgase vergleichen. Der Term  $\gamma\alpha^{1/3}/d$  erfüllt diese Bedingung, die Adsorbateigenschaften sind korrigiert, das Substrat ist das gleiche. Man erwartet für diese Größe einen gasunabhängigen Wert. Die letzte Zeile obiger Tabelle 25 zeigt, daß die Näherungen gut erfüllt sind.

# Kapitel VI

## Zusammenfassung

Die Zielsetzung der Arbeit konnte, sowohl den experimentellen Teil betreffend als auch was die physikalischen Resultate angeht, sehr gut erfüllt werden:

Mit der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Kombination aus Kryostat und Probenhalter gelang es erstmals, den für die Messung auf Metall-Einkristallen im UHV zugänglichen **Substrat-Temperaturbereich** auf 6.5 bis 1600 K auszudehnen, ohne Abstriche an anderen Eigenschaften der Apparatur machen zu müssen. Die Abkühlzeit von 3 min. ermöglicht, in Verbindung mit dem Basisdruck unter  $10^{-12}$  hPa, Messungen an extrem sauberen Oberflächen. Meßzeiten bis 1 h verursachen keine beobachtbaren Verunreinigungen. Da sich bei Temperaturen unter 100 K Wärmekapazität und Wärmeleitung der verwendeten Materialien bis zu 3 Zehnerpotenzen ändern, ist eine aufwendige Regelung der Probentemperatur notwendig, um ein vorgegebenes Temperaturprofil zu fahren. Durch die Konstruktion einer rechnergesteuerten **selbstlernenden Temperatur-Regelung** ist es möglich, die Temperatur, bei Heizraten zwischen 0.01 und 5 K/s, auf besser als  $\pm 100$  mK zu kontrollieren. Nimmt man höhere Abweichungen in Kauf, sind bis zu 60 K/s möglich. Bei Temperatursprüngen sind Einschwingzeiten von 0.5 s auf  $\pm 50$  mK für die letzten 10 K erreichbar. Die Reproduzierbarkeit der Temperaturmessungen ist besser als  $\pm 75$  mK; auch die Absolutgenauigkeit konnte durch aufwendige Maßnahmen an den Thermoelementen und Vergleich mit einer Serie von Gasen bekannter Dampfdrücke wesentlich gesteigert werden.

Neben der Probentemperatur war auch die Ratenmessung Gegenstand von Verbesserungen. Aufbauend auf der Staukappe um das Massenspektrometer nach Feulner, wurde mittels einer kapazitiven Abstandsmessung die **Reproduzierbarkeit der Rate** auf 2 % verbessert. Raten zwischen  $10^{-6}$  und 50 ML/s können aufgezeichnet werden. Dies stellt eine Verbesserung um mehr als 3 Größenordnungen in der Dynamik gegenüber den besten bisher üblichen Verfahren dar. Das **Signal/Untergrundverhältnis** wurde von bisher typisch  $10^2$  auf  $10^5$  verbessert. Damit sind Desorptionszeiten bis zu 1 h möglich.

Die Konstruktion einer **heliumgekühlten Gasdosiervorrichtung** ermöglichte es, die Temperatur des zum Dosieren verwendeten Gasstroms zwischen 30 und 600 K ein-



zustellen.

Die geschilderten apparativen Verbesserungen machten eine Reihe physikalischer Effekte zugänglich:

Die Messungen des Haftfaktors bei Variation der Gastemperatur ergaben deutliche Hinweise auf **Quanteneffekte bei der Adsorption** zumindest der leichteren Edelgase, trotz der im Vergleich zu typischen Quantensystemen wie Helium hohen Massen. Der Neon-Haftfaktor sinkt auf der unbedeckten Rutheniumfläche von  $s_0 = 0.09$  bei 30 K Gastemperatur auf  $s_0 = 0.001$  bei 600 K. Die Ankoppelung des stoßenden, leichten Atoms an das Phononenspektrum des Substrats und der damit verbundene Energieverlust ist entscheidend für diesen Verlauf. Er läßt sich für alle Gase in dem quantenmechanischen 'forced oscillator' Modell von Brunner und Brenig, gut nähern. Aus der Fourierzerlegung der Kräfte im Morse-Potential, dessen Tiefe mit der durch TPD ermittelten Desorptionsenergie eines einzelnen Atoms gleichgesetzt ist, kann man auf die Ankoppelung an das Phononenspektrum schließen. Für die Steilheit des Potentials, den einzig freien Parameter, ergeben sich sinnvolle Werte zwischen 1 und  $1.35 \text{ \AA}^{-1}$ , steigend mit der Masse der Gasatome. Das wesentlichste Resultat des Vergleichs von Theorie und Experiment ist der hohe **Debye-Waller Faktor**, der im Fall von Neon bei 300 K Gastemperatur noch 0.68 beträgt. Nur durch diesen hohen Anteil von Atomen, die verlustfrei mit der Oberfläche wechselwirken, ist es möglich, die niedrigen Haftfaktoren zu erklären. Selbst bei Xenon beträgt dieser Teil, extrapoliert auf 0 K, noch 1 %. Ein klassisches Modell von Tully, das elastische Wechselwirkung nur mit verschwindend geringer Wahrscheinlichkeit zuläßt, ist daher nicht in der Lage, die Neon-Daten zu erklären. Es zeigt jedoch, daß auf einer glatten Oberfläche die Energiekomponente senkrecht zur Oberfläche für den Energieübertrag entscheidend ist, daß also 'normal energy scaling' vorliegt. Die Oberflächentemperatur spielt für den Haftfaktor weder im Experiment noch in der Theorie eine Rolle, es handelt sich also um 'prompt sticking'. Andere Energieverlustmechanismen neben der Anregung von Phononen, z.B. die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren, können als nicht relevant klassifiziert werden.

Da der Energieverlust des stoßenden Atoms der haftfaktorbestimmende Prozeß ist, wächst der mittlere **Haftfaktor auf einer bedeckten Oberfläche** linear mit der Zahl der adsorbierten Atome. Das Massenverhältnis beim Stoß mit einem adsorbierten Atom erlaubt den optimalen Energieübertrag. Die Sättigung der Bedeckungsabhängigkeit erfolgt jedoch bereits bei 65 bis 80 % der Vollbedeckung. Das deutet auf eine Schicht mit einer hohen Zahl von Löchern hin, die durch Umlenkung der stoßenden Atome an der Grenzlinie genauso effektiv am Energieverlust beteiligt sind wie die Atome selbst. Der Haftfaktor in der 2. Lage läßt mit  $s_1 = 0.5$  für Neon noch den geringen Abstand zum Substrat erkennen, bei den anderen Gasen nähert er sich 1, was ab der 3. Lage generell gilt.

Bei Neon wurden mittels Isotopenmarkierung neben dem Haften noch weitere Prozesse untersucht: Auf der annähernd unbedeckten Oberfläche kann ein Atom ausreichen-

der Energie ein bereits **adsorbiertes Atom herunterschlagen**. Bei 300 K Gastemperatur liegt dieser Prozeß unter der Nachweisgrenze, bei 550 K kann sehr grob eine Wahrscheinlichkeit von 30 % angegeben werden, mit der ein getroffenes Atom desorbiert. Im Fall einer geschlossenen Monolage kommen beim Stoß bereits 2 Prozesse in Betracht: Zum einen kann das getroffene Atom desorbieren, zum anderen kann es in die 2. Lage angehoben werden. Beide Prozesse hinterlassen in der 1. Lage eine Lücke, die in den Austauschexperimenten nachgewiesen wird. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Zahl der aus der 1. Lage geschlagenen Atome, also der Summe der beiden diskutierten Prozesse, und der Gastemperatur. Bei 30 K ist der Effekt unter der Nachweisgrenze, bei 550 K werden ca. 35 % der getroffenen Atome aus der 1. Lage entfernt.

Auch während der **Desorption** findet **Austausch** von Atomen zwischen der 1. und 2. Lage statt. Es zeigt sich, daß im Mittel der 1. Lage jedes Atom gerade  $1.0 \pm 0.3$  mal ausgetauscht wird, unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Desorption erfolgt (bei Variation der Zeit um Faktor 100 mittels Temperaturänderung). Eine plausible Erklärung für diese Zahl läßt sich mit den einfachen Modellen, mit denen der Austauschvorgang beschrieben wird, nicht angeben. Der Bedeckungsverlauf des Desorptionsaustauschs läßt sich am besten durch die Annahme reproduzieren, daß er nach der Ablösung der Atome von der kondensierten Phase in einer schmalen Zone, in der auch die Desorption stattfindet, erfolgt.

Die beiden Isotope  $\text{Ne}^{20}$  und  $\text{Ne}^{22}$  weisen unterschiedliche Desorptionsraten auf. In der 1. Lage beträgt das **Raten-Verhältnis**  $r(20)/r(22) = 1.15 \pm 0.02$ . Die Schichten verarmen dadurch während der Desorption an  $\text{Ne}^{20}$ . Die Temperatur hat auf das Verhältnis im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß, was Energieunterschiede zwischen den Isotopen als Ursache des Ratenunterschieds unwahrscheinlich macht.

Sowohl Entmischung in der Monolage als auch Austausch zwischen 1. und 2. Lage reagieren sehr sensibel auf die Details der Desorption, insbesondere auf die 2D-Anordnung auf dem Substrat und den Ort, von dem Desorption und Diffusion erfolgen. Sie sind daher ideale Objekte, um entsprechende Theorien zu testen.

Alle vier Edelgase wachsen **epitaxial** auf Ru(001) bis mindestens zur 5. Lage. Da die Adsorption bei sehr hoher Übersättigung erfolgt, relaxiert die Schicht nicht bei allen Adsorptionstemperaturen vollständig. Bei tiefen Temperaturen treten zunächst 3D-Inhomogenitäten der Schichtdicke von 1 – 2 Lagen auf (außer bei Xenon), die durch Tempern bei typisch 40 % der Desorptionstemperatur der Monolage verschwinden. Diese Temperatur ist in grober Übereinstimmung mit der Desorptionstemperatur einzelner Atome. Bei Argon, Krypton und Xenon wird durch das Tempern auch die 2D-Ordnung in den Schichten verbessert, verbunden mit Desorption eines geringen Anteils der adsorbierten Schicht von typisch 0.1 %. Die Ordnungsänderung ist irreversibel. Bei Neon kann die Adsorptionstemperatur nicht ausreichend tief gewählt werden, um unterhalb der vermuteten Umwandlungstemperatur beobachten zu können. Trotzdem sind gerade

bei Neon die 3D-Inhomogenitäten am stärksten, sie bleiben selbst bei Desorptionstemperatur stabil und äußern sich durch Desorption aus der 2. Lage, lange bevor die 1. gefüllt ist. Es handelt sich dabei jedoch nicht um einen energetischen Effekt, sondern um eine **kinetische Hemmung**, da durch Adsorption einer dickeren Schicht mit anschließendem Wegheizen epitaxiales Wachstum erzwungen werden kann. Unter Gleichgewichtsbedingungen, also bei einer Übersättigung von 1, erfolgt auch hier epitaxiales Wachstum. Dies ist in Widerspruch zu der Voraussage von Markow und Kaischew [1], daß hohe Übersättigungen epitaxiales Wachstum begünstigen sollen.

Durch eine hohe Defektdichte der Oberfläche werden besonders bei Neon die Abweichungen vom epitaxialen Wachstum bei ungetemperten Schichten gefördert. Koadsorbiertes Sauerstoff hat die gleiche Wirkung. Durch Kohlenstoff werden hingegen vermutlich die Stufen dekoriert, wodurch die 3D-Anteile zurückgehen.

Die **2D-Struktur** aller vier Gase ist **hexagonal** mit Gitterabständen, die den jeweiligen Werten in Edelgaskristallen sehr nahe kommen. Trotzdem unterscheiden sich die Strukturen erheblich.

**Xenon** zeigt mit 6.6 % Misfit, bezogen auf die Plätze der  $\sqrt{3}$ -Struktur, bei 90 K Ähnlichkeiten mit dem System Xe/Pt(111), das 9.1 % Misfit aufweist. Bei Bedeckungen zwischen 0.03 und 0.84 ML wird eine kommensurable hexagonale  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Struktur beobachtet, die einer Aufweitung des Gitters um 8.4 % entspricht. Bei höheren Bedeckungen wandelt sich aus Platzmangel die Struktur in eine kommensurable höherer Ordnung (HOC) um. In der ebenfalls 6-zähligen um  $30^\circ$  gedrehten Struktur rastet jedes 9. Atom ein. Die Aufweitung der Gitterkonstanten beträgt nur noch 0.4 %, verglichen mit den Abständen in einem Edelgaskristall.

**Krypton** weist nach dem Adsorbieren unabhängig von der Bedeckung zunächst eine hexagonale Struktur mit dem Gitterabstand des Edelgaskristalls auf, die gegen das Substrat in unterschiedlichen Domänen beliebig verdreht ist. Durch Tempern bei 25 K stellt sich zwischen 0.05 und ca. 0.5 ML eine kommensurable  $3/2 \times 3/2R30^\circ$ -Struktur ein, die einer Gitteraufweitung von 3.4 % entspricht. Bei Bedeckungen bis 1 ML tritt eine 6-zählige Struktur mit 2 Domänen auf, die um ca.  $30 \pm 6.6^\circ$  verdreht sind, und, falls sie höherer Ordnung kommensurabel ist, mit jedem 3. Atom einrastet. Gleichzeitig werden Domänen einer um  $30^\circ$  gedrehten Struktur, bei der jedes 6. Atom einrasten könnte, beobachtet. Die Gitteraufweitung entspricht hier 0.3 bzw. 0.4 %. Bei Bedeckungen bis 2 ML werden 2 Domänen beobachtet, eine mit  $0^\circ \pm 10^\circ$ , die andere mit  $30^\circ \pm 5^\circ$  Verdrehung, in beiden Fällen handelt es sich um ein Kontinuum von Drehwinkeln, was auf eine inkommensurable Struktur hindeutet. Bei Bedeckungen über 2 ML schließlich bildet sich auch durch Tempern keine feste Orientierung zum Substrat aus; es bleibt bei den beliebig verdrehten Domänen.

**Argon** zeigt nach der Adsorption ebenfalls eine hexagonale beliebig gedrehte Struktur mit dem Gitterabstand des Edelgaskristalls. Sie weist jedoch eine geringere Fernordnung auf als bei Krypton. Durch Tempern bei 20 K stellt sich zwischen 0.1 und 1 ML

Bedeckung eine 6-zählige um  $30^\circ$  gedrehte Struktur ein, bei der jedes 5. Atom einrasten könnte. Oberhalb von 1 ML entsteht eine um Winkel von bis zu  $\pm 5^\circ$  in den verschiedenen Domänen gedrehte Struktur, die vermutlich inkommensurabel ist.

Bei Neon liegt die Temperatur, die bei den anderen Gasen die Umwandlung in die geordneteren Strukturen hervorruft, unterhalb des zugänglichen Temperaturbereichs; im vorigen Sinne sind also alle Schichten getempert. Bei Bedeckungen bis 1 ML werden 2 Domänen mit 6-zähliger Symmetrie beobachtet, die um ca.  $5^\circ$  und  $30^\circ$  gegen das Substrat gedreht sind. Bei Bedeckungen bis 5 ML tritt eine um  $30^\circ$  gedrehte Domäne auf und oberhalb von 5 ML wieder 2 Domänen mit  $0^\circ$  und  $30^\circ$ , die zusätzlich in eine Richtung um 2 bis  $3^\circ$  gedreht sind.

Argon, und in noch stärkerem Maße Neon, sind gegen Zerschuß mit langsamen Elektronen sehr empfindlich, was die Katalogisierung der verschiedenen Phasen erschwert und unsicher macht. Bei 50 V LEED-Spannung wird bei Neon durch jedes auftreffende Elektron etwa 1 Atom desorbiert.

Der Temperaturverlauf der Desorptionsrate in der Monolage ist bei allen Edelgasen einerseits durch ein einfaches Arrheniusgesetz mit annähernd 0. Ordnung scheinbar gut zu beschreiben, andererseits treten bei vorgegebener Temperatur und Bedeckung innerhalb der Monolage **unterschiedliche Konfigurationen** auf. Sie lassen sich durch die **Startbedeckung**  $\Theta_S$ , als weiteren Parameter neben  $\Theta$  und  $T$ , vollständig beschreiben. Ihre Existenz ist gleichbedeutend mit Nichtgleichgewicht in der Monolage, da im Gleichgewicht nur ein eindeutiger Zustand möglich ist. Sie sind nicht von der Heizrate in TPD abhängig (bis zu 4 Zehnerpotenzen Variation) und nicht von der Desorptions-Temperatur/-Zeit in ITPD (3 Zehnerpotenzen Variation). Der Temperaturpfad scheidet damit als maßgeblicher Parameter aus. Die Unterschiede der Konfigurationen zeigen sich am deutlichsten in ITPD: Wenn man die Desorption durch Temperaturabsenkung bei der Bedeckung  $\Theta_U$  unterbricht und anschließend bei der selben Temperatur weiterführt, stellt sich der gleiche Wert  $r(\Theta_{S1}, \Theta_U, T)$  der Rate ein wie direkt vor der Unterbrechung. Bei Neuadsorption der gleichen Menge  $\Theta_{S2} = \Theta_U$  wird hingegen durch die Veränderung von  $\Theta_S$  bei gleichem  $\Theta$  und  $T$  eine deutlich höhere Rate beobachtet. Der resultierende **Nichtgleichgewichtsquotient** steigt mit der Gasmasse von 1.5 auf 10. Die Konfiguration, die sich in Anschluß an die Unterbrechung der Desorption einstellt, läßt eine größere Ähnlichkeit mit Gleichgewichtsmessungen vermuten, da bei diesen das Tempern implizit erfolgt.

In TPD drücken sich die verschiedenen Konfigurationen in unterschiedlichen Pre-exponentials aus, also einer Verschiebung der Anstiegsflanke zu niedrigeren Temperaturen mit steigender Bedeckung im Falle von unterbrochenen (getemperten) Spektren. Bei Xenon ist das Auftreten der Flankendrift mit dem Auftreten des Phasenübergangs  $\sqrt{3} * \sqrt{3}R30^\circ \rightarrow \text{HOC}$  gekoppelt. Auf der sauberen Oberfläche kann er im LEED-Bild und durch einen gut separierten Peak in TPD, der die überschüssige Bedeckung umfaßt, beobachtet werden. Die Anstiegsflanken ungetemperter Spektren liegen bei allen Be-

deckungen übereinander. Durch Kohlenstoffkontamination geht der wohlseparierte Peak in kontinuierliche Desorption durch Ausdehnung der Schicht über. Gleichzeitig zeigt die Anstiegsflanke eine bedeckungsabhängige Drift, mit ähnlichem Verlauf wie bei getemperten Spektren. Die durch den Kohlenstoff dekorierbaren Stufen sind also für das Einrasten in eine kommensurable Struktur und das Ausmaß der bei Xenon besonders stark ausgebildeten Konfigurationsabhängigkeit, verursacht durch gehemmtes Hopping, mit verantwortlich. Bei Neon ist der Einfluß von Kohlenstoff auf die Drift der Flanke umgekehrt. Er verringert die Drift und steigert die 3D-Abweichungen vom epitaxialen Wachstum. **Oberflächendefekte** und **Koadsorbate** haben also einen wesentlichen und sehr adsorbatspezifischen Einfluß auf Diffusion und Desorption.

Die neue Methode der **Konversion** von HRTPD- in ITPD-Spektren erweist sich als taugliches Instrument um die unterschiedlichen Meßbedingungen zu vergleichen. Unter der Annahme, daß die Desorptionsenergie bedeckungs- und temperaturunabhängig ist, lassen sich getemperte und ungetemperte Spektren konvertieren, die mit den direkt gemessenen gut übereinstimmen. Die Konfigurationsabhängigkeit ist auch in diesem Fall beobachtbar, die gelungene Konversion ist ein weiterer Beweis für die Temperaturpfadunabhängigkeit des beobachteten Nichtgleichgewichts.

Die Auswertung der Anstiegsflanken (HRTPD-Auswertung) ergibt weitgehend **konstante Desorptionsenergien und Preexponentials** über den gesamten Bedeckungs- und Temperaturbereich, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Konversion. Die aus der Flanke ermittelten Parameter decken sich auch mit denen aus der isothermen Auswertung der bedeckungsabhängigen Serien, soweit diese durch die Konfigurationsabhängigkeit unbeeinflusste Ergebnisse liefern. Die Parameter bei Desorptionsbeginn sind also konstant während der gesamten Desorptionsphase. Dies ist auch das Ergebnis der isothermen Auswertung der heizratenvariieren Serien; die Werte liegen allerdings durchgehend höher als bei anderen Auswertemethoden, sind jedoch weitgehend in Übereinstimmung mit der Energie, die bei der Umrechnung von TPD- in ITPD-Spektren verwendet wurde. Dieser Unterschied von typisch 10 % kann nicht erklärt werden. Ein unter manchen Bedingungen bei niedrigen Bedeckungen auftretender Abfall von Energie und Vorfaktor ist überwiegend durch Peakverbreiterungen verursacht, die über den Kompensationseffekt zur Fehlinterpretation führen. Bei ungetemperten Schichten ist dies etwas häufiger.

Trotz der konstanten Desorptionsenergie herrscht zwischen den Adsorbataatomen **attraktive Wechselwirkung**, wie sich aus Vergleichen mit dem Substrat Ag(111) und Abschätzungen unter Einbeziehung der Multilagen ergibt. Die konstante Energie resultiert aus der konstanten Zahl nächster Nachbarn, die zum Desorptionszeitpunkt im Mittel wirksam sind. Die Desorptionsenergie enthält einen lateralen Anteil von ca. 30 %, der sich aus einem attraktiven Anteil, dem Paarpotential, sowie einem repulsiven zusammensetzt. Das Paarpotential wird durch die repulsiven Anteile auf ca. 70 % reduziert.

Der Vergleich der Preeponentialen mit der transition state theory (TST) zeigt recht gute Übereinstimmung unter der Annahme eines **mobilen Adsorbats**, also bei einem

Quotienten der Zustandssummen von 1. Im Experiment liegt  $k$  um weniger als den Faktor 4 über diesem Wert.

Die **Desorption** kann in **zwei Regime** eingeteilt werden, die in TPD und ITPD beobachtbar sind. Die Regimegrenze ist nicht von der Temperatur abhängig, verschiebt sich jedoch mit steigender Startbedeckung zu höheren Werten. Das HB-Regime weist mit  $m = 0.2$  bis 1 eine niedrigere Ordnung auf als das NB-Regime. Dessen plausibelste Ordnung ergibt sich zu  $m = 1$ , während im Experiment Werte zwischen  $m = 1$  und 3 beobachtet werden. Die Abweichungen treten generell in einem Bedeckungsbereich auf, der in der Auswertung bereits sehr empfindlich von Untergrund und Restbedeckung abhängt. Die Aussagen werden dadurch unsicher, sind jedoch teilweise auch in den aus TPD-Spektren errechneten Ordnungsplots sichtbar, was die Signifikanz wieder erhöht. Erklärbar werden sie dadurch nicht. In den Fällen von Nichtgleichgewicht liegt die Rate, die sich zu Desorptionsbeginn einstellt, auf einer horizontalen Geraden im Ordnungsplot, entsprechend der gemeinsamen Anstiegsflanke der TPD-Spektren.

Im Vergleich zwischen **Simulation** und Experiment erweist sich die isotherme Desorption, wie zu erwarten, als wesentlich einfacher zu interpretieren als TPD. Die beiden Regime erfordern ein 2-Phasenmodell, bei dem das NB-Regime als **2D-Gasphase** und das HB-Regime als **Koexistenzgebiet** von kondensierter Phase und 2D-Gasphase erklärt werden kann. Aufgrund der Nichteindeutigkeit der Rate ist nur Übereinstimmung mit einem Modell herstellbar, bei dem der Austausch, der entlang der Grenzlinie zwischen der kondensierten und der 2D-Gasphase erfolgt, beschränkt ist. Beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich durch die Annahme, daß die Desorption überwiegend in einer schmalen Zone an der Grenze zwischen den Phasen erfolgt, was eine sehr geringe mittlere Dichte in der 2D-Gasphase zur Folge hat. Nach der Adsorption kann man zunächst von einer erhöhten Dichte ausgehen, wodurch ein Diffusionspeak auftritt, wie er im Experiment in ähnlicher Form zu beobachten ist. Die Abhängigkeit der 2D-Abdampftrate von der Bedeckung der kondensierten Phase beschreibt die Details der Desorption. Die komplizierte Parametrisierung bei der Beschreibung dieser Bedeckungsabhängigkeit und der Anfangskonfiguration legen eine mikroskopische Simulation nahe. Das Gittergas-Modell ist in der Lage, Diffusion und Desorption gleichzeitig im vollen Umfang auf Terrassen mit  $100 * 100$  Atomen zuzulassen. Erste Ergebnisse ohne Diffusion bestätigen die Startbedeckungsabhängigkeit der Konfiguration und damit der Rate, die sich in Löchern bei hohen Startbedeckungen und Inseln bei geringen Startbedeckungen äußert. Diffusion ändert an dieser Tendenz nichts und führt nicht auf einen gemeinsamen Endzustand.

Der Unterschied in der Temperatur, bei der Desorption aus der 1. bzw. 2. Lage erfolgt, ist beträchtlich. Die Adsorbatschicht dehnt sich daher mit wachsender Temperatur relativ zum Substrat stark aus, was aus Platzgründen mit Desorption verbunden ist. Die Atome werden dabei zunächst in die 2. Lage angehoben, von der aus sie sehr schnell desorbieren. Durch die Platzbeschränkung und die kurzfristig in der 2. Lage vertrete-

nen Atome entsteht ein temperaturabhängiger 2D-Druck auf die Monolage, der einen ca. 15-fach höheren **Ausdehnungskoeffizienten** zur Folge hat als er in einem entspannten Edelgaskristall zu beobachten ist.

Die **höheren Lagen** der Edelgase stimmen untereinander in ihren Eigenschaften in noch größerem Umfang überein als die Monolagen: Bei allen Gasen tritt eine Ordnung von  $m = 0.0 \pm 0.1$  im HB-Regime der 2. Lage auf. Bei Neon wird hier mit  $m \simeq -0.06$  eine leicht negative Ordnung beobachtet, die nur bei einer vollständig geschlossenen Schicht auftritt. Die geringe Zahl von Desorptionskeimen einer solchen Schicht behindert zunächst die Desorption, da sie vom Rand erheblich günstiger ist als aus der Mitte. Die Konfigurationsunterschiede, also die Abhängigkeit von  $\Theta_s$ , sind wesentlich geringer als in der 1. Lage. Der Preexponential ist ab der 2. Lage durchgehend geringfügig höher als in der Monolage. Im Rahmen der TST deutet dies auf eine geringere Beweglichkeit der Atome hin. Es ist möglich, dies durch die Zunahme des lateralen Anteils an der Bindung zu erklären; die Bindung an das Substrat sinkt mit wachsendem Abstand, der repulsive Anteil der lateralen Wechselwirkung ebenfalls, die Paarwechselwirkung hingegen bleibt konstant. Die sinkende Beweglichkeit ist jedoch nur schwer mit der Ordnung  $m = 0$  zu vereinbaren, die eher eine hohe Beweglichkeit in der Schicht erwarten läßt. Da jedoch zumindest bei Neon der Austausch zwischen den Lagen eine wesentliche Rolle spielt, muß in einem komplexen Mehrlagen-Modell eine Erschwerung der 2D-Verdampfung nicht im Widerspruch zum Experiment stehen.

Bis zur 5. Lage kann eine Verringerung der Desorptionsenergie beobachtet werden. Der **Multilagengrenzwert** deckt sich mit Daten der Dampfdruckmessungen aus der Literatur. Berechnet man unter Berücksichtigung von Preexponential und Haftfaktor die chemischen Potentiale, so ergibt sich die aus der **van der Waals Bindung** zu erwartende Abnahme proportional zu  $z^{-3}$ . Dabei nimmt die 1. Lage eine Sonderstellung ein, die sich in einer scheinbaren Vergrößerung des Abstandes zwischen Substrat-Spiegelebene und 1. Lage äußert. Die Übereinstimmung der Kraftkonstanten zwischen den vier Gasen ist, unter Verwendung von Literaturwerten für die Polarisierbarkeit, gut.

Die Methoden zur **Bestimmung der Desorptionsparameter** haben sich als sehr unterschiedlich sensitiv auf experimentelle Abweichungen und Doppeldeutigkeiten erwiesen. Nur Methoden, die keine Annahmen über Preexponential, Ordnung oder Peakbreite machen, sind sinnvoll:

Die isostere Auswertung **bedeckungsvariierter Serien** ist sensibel auf Einflüsse der Anfangskonfiguration, des Temperaturpfades, der Bedeckungseichung und von Peaküberlagerungen. Insbesondere Nichtgleichgewichtseffekte der Anfangskonfiguration führen zu nicht korrigierbaren Fehlinterpretationen.

**Heizratenvarierte Serien** können bei isostere Auswertung nur durch Einflüsse des Temperaturpfades und durch Peaküberlagerungen zu Mißinterpretationen führen, vorausgesetzt es werden nur Spektren gleicher Startbedeckung zu einer Isostere verknüpft. Wie auch bei bedeckungsvariierten Serien und bei der HRTPD-Auswertung, kann man

durch Aufteilung der Isosteren in Temperaturbereiche die Einflüsse des Temperaturpfades ermitteln.

Die **HRTPD-Auswertung**, eine in Verbindung mit der speziellen Darstellung der Spektren neue Methode, liefert lediglich im Falle von Peaküberlagerungen unbrauchbare Ergebnisse. Einflüsse der Anfangskonfiguration und des Temperaturpfades wirken sich nur insofern auf das Ergebnis aus, als die entsprechenden Meßwerte an anderen Stellen im dann mehrdimensionalen Parameterfeld einzuordnen sind. Die Auswahl des auswertbaren Bereichs ist bei HRTPD wesentlich einfacher möglich, da die Originaldaten ausgewertet werden und die Punktzahl der Fit-Geraden erheblich höher liegt, wodurch Krümmungen gut sichtbar sind.



# Kapitel VII

## Literaturverzeichnis

### Kapitel II A

- 1 J.P.Toennies, Appl.Phys. 3, 91 (1974)
- 2 G.A.Somorjai, S.B.Brumbach, Crit.Rev.Sol.State Sci. 4, 429 (1974)
- 3 F.O.Goodman, H.Y.Wachman, Surf.Sci. 26, 327 (1971)
- 4 F.O.Goodman, H.Y.Wachman, Dynamics of gas-surface scattering, Academic press, New York, (1976)
- 5 J.A.Barker, D.J.Auerbach, Surf.Sci.Rep. 4, 1 (1984)
- 6 C.F.Yu, K.B.Whaley, C.S.Hogg, S.J.Sibener, Phys.Rev.Lett. 51, 2210 (1983)
- 7 U.Harten, J.P.Toennies, Ch.Wöll, J.Chem.Phys. 85, 2249 (1986)
- 8 R.Frisch, O.Stern, Z.Phys. 84, 430 (1933)
- 9 J.E.Lennard-Jones, A.F.Devonshire, Nature 137, 1069 (1936);
- 10 J.E.Lennard-Jones, A.F.Devonshire, Proc.R.Soc.Lond. A 158, 242 (1937)
- 11 R.I.Masel, R.P.Merill, J.Vac.Sci.Technol. 14, 333 (1977)
- 12 J.E.Lennard-Jones, C.Strachan, Proc.R.Soc.Lond. A 150, 442 (1935)
- 13 J.E.Lennard-Jones, A.F.Devonshire, Proc.R.Soc.Lond. A 156, 6 (1936)
- 14 A.F.Devonshire, Proc.R.Soc.Lond. A 158, 591 (1937)
- 15 R.W.Zwanzig, J.Chem.Phys. 32, 1173 (1960)
- 16 B.McCarrol, G.Ehrlich, J.Chem.Phys. 38, 523 (1963)
- 17 Ref.20 in [22]: R.A.Oman, A.Bogan, C.H.Weiser, C.H.Li, AIAAJ.2, 1722 (1964)

- 18 P.J.Pagni, J.C.Keck, J.Chem.Phys. 58, 1162 (1973)
- 19 R.M.Logan, R.E.Stickney, J.Chem.Phys. 44, 195 (1966)
- 20 R.J.Madix, R.A.Korus, J.Phys.Chem.Solids 29, 1531 (1968)
- 21 R.M.Logan, J.C.Keck, J.Chem.Phys. 49, 860 (1968)
- 22 F.O.Goodman, Surf.Sci. 26, 327 (1971)
- 23 F.O.Goodman, J.Chem.Phys. 55, 5742 (1971)
- 24 F.O.Goodman, Surf.Sci. 30, 1 (1972)
- 25 J.R.Manson, J.Chem.Phys. 56, 3451 (1972)
- 26 Ch.Steinbrüchel, L.D.Schmidt, Phys.Rev.B 10, 4215 (1974)
- 27 M.E.Riley, D.J.Diestler, J.Chem.Phys. 81, 6361 (1984)
- 28 H.Müller, W.Brenig, Z.Phys.B 34, 164 (1979)
- 29 W.Brenig, Z.Phys.B 36, 81 (1979)
- 30 J.Böheim, W.Brenig, Z.Phys.B 41, 243 (1981)
- 31 J.Böheim, W.Brenig, J.Stutzki, Z.Phys.B 48, 43 (1982)
- 32 K.Schönhammer, O.Gunnarsson, Phys.Rev.B 22, 1629 (1980)
- 33 K.Schönhammer, O.Gunnarsson, Surf.Sci. 117, 53 (1982)
- 34 I.Langmuir, Chem.Rev. 6, 451 (1929)
- 35 A.Cassuto, D.A.King, Surf.Sci. 102, 388 (1981)
- 36 W.H.Weinberg, In: Kinetics of interface reactions, Editor: M.Grunze, H.J.Kreuzer, Springer, Berlin (1987) Seite 94
- 37 P.Kisliuk, J.Phys.Chem.Solid 3, 95 (1957)
- 38 P.Kisliuk, J.Phys.Chem.Solid 5, 78 (1958)

## **Kapitel II B**

- 1 G.Ehrlich, J.Appl.Phys. 32, 4 (1961)
- 2 H.J.Kreuzer, Z.W.Gortel, Physisorption kinetics, Springer series in surface science, Springer, Berlin (1986)

- 3 S.Glasstone, K.J.Laidler, H.Eyring, The theory of rate processes, McGraw-Hill, New York (1941)
- 4 K.J.Laidler, Reaktionskinetik I, Bibliographisches Institut, Mannheim (1963)
- 5 J.T.Yates, In: Methods of experimental physics 22, Editors: R.L.Park, M.G.Lagally, Academic press, New York (1985) Seite 425
- 6 D.Menzel, In: Interactions on metal surfaces, Editor: R.Gomer, Springer, Berlin (1975) Seite 101
- 7 R.D.Levine, R.B.Bernstein, Molecular reaction dynamics and chemical reactivity, Oxford University Press, (1987)
- 8 G.Comsa, R.David, K.D.Rendulic, Phys.Rev.Lett. 38, 775 (1977)
- 9 K.D.Rendulic, A.Winkler, J.Chem.Phys. 79, 5151 (1983)
- 10 H.-P.Steinrück, Dissertation, Universität Graz, (1985)
- 11 C.T.Rettener, E.K.Schweizer, J.Chem.Phys. 90, 3800 (1989)
- 12 D.L.Adams, Surf.Sci. 42, 12 (1974)
- 13 J.A.Venables, M.Bienfait, Surf.Sci. 61, 667 (1976)
- 14 G.Le Lay, M.Manneville, R.Kern, Surf.Sci. 65, 261 (1977)
- 15 M.Bertucci, G.LeLay, M.Manneville, Surf.Sci. 85, 471 (1979)
- 16 R.G.Jones, D.L.Perry, Surf.Sci. 71, 59 (1978)
- 17 R.Aveyard, D.A.Haydon, An intrduction to the principles of surface chemistry, Cambridge University Press, (1973)
- 18 R.G.Jones, D.L.Perry, Surf.Sci. 82, 540 (1979)
- 19 P.Cavallotti, Surf.Sci. 83, 325 (1979)
- 20 M.Paunov, E.Bauer, Appl.Phys. A44, 201 (1987)
- 21 U.Leuthäusser, Z.Phys.B 37, 65 (1980)
- 22 H.Pfnür, P.Feulner, H.A.Engelhard, D.Menzel, Chem.Phys.Lett. 59, 481 (1978)
- 23 V.P.Zhdanov, Surf.Sci. 102, L 35 (1981)
- 24 V.P.Zhdanov, Surf.Sci. 111, L 662 (1981)
- 25 V.P.Zhdanov, Surf.Sci. 133, 469 (1983)

- 26 V.P.Zhdanov, Surf.Sci. 148, L 691 (1984)
- 27 V.P.Zhdanov, Surf.Sci. 171, L 461 (1986)
- 28 V.P.Zhdanov, Surf.Sci. 171, L 464 (1986)
- 29 J.Unguris, L.W.Bruch, M.B.Webb, J.M.Phillips, Surf.Sci. 114, 219 (1982)
- 30 L.W.Bruch, Surf.Sci. 125, 194 (1983)
- 31 K.Nagai, T.Shibanuma, M.Hashimoto, Surf.Sci. 145, L 45 (1984)
- 32 K.Nagai, A.Hirashima, Chem.Phys.Lett. 118, 401 (1985)
- 33 K.Nagai, Phys.Rev.Lett. 54, 2159 (1985)
- 34 K.Nagai, A.Hirashima, Surf.Sci. 171, L 46 (1986)
- 35 K.Nagai, Surf.Sci. 176, 193 (1986)
- 36 K.Nagai, A.Hirashima, Surf.Sci. 187, L 61 (1987)
- 37 F.T.Wagner, P.N.Ross, Appl.Surf.Sci. 24, 87 (1985)
- 38 H.J.Kreuzer, R.G.Chapman, N.H.March, Phys.Rev.A 37, 582 (1988)
- 39 H.J.Kreuzer, S.H.Payne, Surf.Sci. 198, 235 (1988)
- 40 H.J.Kreuzer, S.H.Payne, Surf.Sci. 200, L 433 (1988)
- 41 S.H.Payne, H.J.Kreuzer, Surf.Sci. 205, 153 (1988)
- 42 B.Kindl, B.W.Wojciechowski, Faraday Discuss. Chem.Soc. 69, 1926 (1973)
- 43 W.Brenig, H.Müller, R.Sedlmeier, Phys.Lett. 54, 109 (1975)
- 44 G.Iche, Ph.Nozieres, J.Phys. 37, 1313 (1976)
- 45 Z.W.Gortel, H.J.Kreuzer, D.Spaner, J.Chem.Phys. 72, 234 (1980)
- 46 Z.W.Gortel, H.J.Kreuzer, Chem.Phys.Lett. 67, 197 (1979)
- 47 H.J.Kreuzer, Surf.Sci. 100, 178 (1980)
- 48 H.J.Kreuzer, P.Summerside, Surf.Sci. 111, 102 (1981)
- 49 H.J.Kreuzer, Physica A10, 144 (1981)
- 50 E.Sommer, H.J.Kreuzer, Phys.Rev.Lett. 49, 61 (1982)
- 51 E.Sommer, H.J.Kreuzer, Surf.Sci. 119, L33 (1982)

- 52 D.J.W.Geldart, H.J.Kreuzer, F.S.Rys, Surf.Sci. 176, 284 (1986)
- 53 J.D.Doll, J.Chem.Phys. 73, 2760 (1980)
- 54 J.E.Adams, J.D.Doll, J.Chem.Phys. 74, 1467 (1981)
- 55 J.E.Adams, J.D.Doll, J.Chem.Phys. 74, 5332 (1981)
- 56 J.E.Adams, J.D.Doll, Surf.Sci. 103, 472 (1981)
- 57 J.E.Adams, J.D.Doll, Surf.Sci. 111, 492 (1981)
- 58 J.E.Adams, J.D.Doll, J.Chem.Phys. 77, 2964 (1982)
- 59 H.Ibach, W.Erley, H.Wagner, Surf.Sci. 92, 29 (1980)
- 60 R.Opila, R.Gomer, Surf.Sci. 112, 1 (1981)
- 61 U.Leuthäusser, Z.Phys.B 50, 65 (1983)
- 62 U.Leuthäusser, Phys.Rev.B 36, 4672 (1987)
- 63 A.Redondo, Y.Zeiri, W.A.Goddard III, Phys.Rev.Lett. 49, 1847 (1982)
- 64 Y.Zeiri, A.Redondo, W.A.Goddard III, Surf.Sci. 131, 221 (1983)
- 65 A.Redondo, Y.Zeiri, W.A.Goddard III, Surf.Sci. 136, 41 (1984)
- 66 A.Redondo, Y.Zeiri, W.A.Goddard III, J.Vac.Sci.Technol. B 2, 550 (1984)

## Kapitel II C

- 1 E.G.Thomas, J.Phys.C 9, 2857 (1976)
- 2 G.Ehrlich, In: Chemistry and physics of solid surfaces V, Editor: R.Vanselow, R.Howe, Springer, Berlin (1984) Seite 283
- 3 G.Ehrlich, In: Chemistry and physics of solid surfaces III, Editor: R.Vanselow, W.England, CRC Press, Raton (1982) Seite 61
- 4 K.Kern, P.Zeppenfeld, R.David, G.Comsa, In: The structure of surfaces II, Editors: J.F.van der Veen, M.A.van Hove, Springer (1988) Seite 488
- 5 G.Ehrlich, In: The Structure of Surfaces, Editor: M.A.van Hove, S.Y.Tong, Springer, Berlin (1985) Seite 375
- 6 R.Gomer, In: Surface mobilities on solid materials, Editor: V.T.Binhed, Plenum press, New York (1983) Seite 1

- 7 A.Natori, H.Ohtsubo, Surf.Sci. 171, 13 (1986)
- 8 J.C.Tully, G.H.Gilmer, M.Shugard, J.Chem.Phys. 71, 1630 (1979)
- 9 M.J.Bojan, W.A.Steele, Surf.Sci. 199, L395 (1988)
- 10 H.Wagner, In: Surface mobilities on solid materials, Editor: V.T.Binhed, Plenum press, New York (1983) Seite 161
- 11 J.H. van der Merwe, Chemistry and physics of solid surfaces II, Editor: R.Vanselow, CRC Press, Raton (1979) Seite 129
- 12 P.Bak, Chemistry and physics of solid surfaces V, Editor: R.Vanselow, R.Howe, Springer, Berlin (1984) Seite 317
- 13 J.Villain, In: Ordering in two dimensions, Editor: S.K.Sinha, Elsevier North Holland, New York (1980) Seite 123
- 14 M.Schöbinger, F.F.Abraham, The Structure of Surfaces, Editor: M.A.van Hove, S.Y.Tong, Springer, Berlin (1985) Seite 335
- 15 J.Villain, M.B.Gordon, In: Dynamic processes and ordering on solid surfaces, Editor: A.Yoshimori, M.Tsukuda, Springer, Berlin (1985) Seite 144
- 16 F.D.Abraham, W.E.Rudge, D.J.Auerbach, S.W.Koch, Phys.Rev.Lett. 52, 445 (1984)
- 17 K.Kern, P.Zeppenfeld, R.David, G.Comsa, Phys.Rev.Lett. 59, 79 (1987)
- 18 K.Kern, R.David, P.Zeppenfeld, G.Comsa, In: The structure of surfaces II, Editors: J.F.van der Veen, M.A.van Hove, Springer, Berlin (1988) Seite 503
- 19 M.Bienfait, In: Dynamics of gas surface interactions, Editor: G.Benedek, U.Valbusa, Springer, Berlin (1982) Seite 94
- 20 K.Kern, R.David, R.L.Palmer, G.Comsa, Phys.Rev.Lett. 56, 620 (1986)
- 21 K.L.D'Amico, D.E.Moeton, E.D.Specht, R.J.Birgenau, S.E.Nagler, P.M.Horn, Phys.Rev.Lett. 53, 2250 (1984)
- 22 E.Tosatti, In: The structure of surfaces II, Editors: J.F.van der Veen, M.A.van Hove, Springer, Berlin (1988) Seite 535
- 23 S.Nose, F.Yonezawa, J.Chem.Phys. 84, 1803 (1986)
- 24 F.Hason, J.P.Tague, J.Chem.Phys. 72, 6363 (1980)
- 25 K.Binder, D.P.Landau, Phys.Rev.B 37, 1745 (1988)

- 26 J.W.Evans, D.R.Burgess, D.K.Hoffmann, *J.Chem.Phys.* 79, 5011 (1983)
- 27 J.W.Evans, J.A.Bartz, D.E.Sanders, *Phys.Rev.A* 34, 1434 (1986)
- 28 J.W.Evans, *J.Chem.Phys.* 87, 3038 (1987)
- 29 J.Czarniecki, M.Jaroniec, *Surf.Sci.Rep.* 3, 301 (1983)
- 30 R.Ramirez, M.Schneider, I.K.Schuller, *Phys.Rev.B* 39, 9646 (1989)
- 31 S.Suh, N.Lermer, S.F.O'Shea, *Chem.Phys.* 129, 273 (1989)
- 32 J.A.Venables, G.D.T.Spiller, In: *Surface mobilities on solid materials*, Editor: V.T.Binhd, Plenum press, New York (1983) Seite 341
- 33 J.H.Sikkenk, J.O.Indekeu, J.M.J.van Leeuwen, E.O.Vossnack, *Phys.Rev.Lett.* 59, 98 (1987)
- 34 I.Markov, R.Kaischew, *Krist.Techn.* 11, 685 (1976)
- 35 J.A.Niemien, K.Kaski, *Surf.Sci.* 185, L489 (1987)
- 36 M.Vollmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf, Dresden (1939)
- 37 G.Zinsmeister, In: *Basic problems in thin film physics*, Editors: R.Niedermayer, H.Mayer, Vaendenhoek und Ruprecht, Göttingen (1966) Seite 33
- 38 L.A.Rowley, D.Nicholson, N.G.Parsonage, *Mol.Phys.* 31, 365 (1976)
- 39 L.A.Rowley, D.Nicholson, N.G.Parsonage, *Mol.Phys.* 31, 389 (1976)
- 40 K.K.Mon, K.Binder, D.P.Landau, *Phys.Rev.B* 35, 3683 (1987)
- 41 Z.Jiang, C.Ebner, *Phys.Rev.B* 36, 6976 (1987)
- 42 P.Wagner, K.Binder, *Surf.Sci.* 175, 421 (1986)
- 43 M.Schneider, A.Rahman, I.K.Schuller, *Phys.Rev.Lett.* 55, 604 (1985)
- 44 S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, *J.Am.Chem.Soc.* 60, 309 (1938)
- 45 S.Brunauer, L.E.Copeland, D.L.Kantro, In: *The solid-gas interface I*, Editor: E.A.Flood, Dekker, New York (1967) Seite 77
- 46 L.H.Taylor, W.W.Longley, P.J.Bryant, *J.Chem.Phys.* 43, 1184 (1965)
- 47 L.A.Laxhuber, H.Möwald, *Surf.Sci.* 186, 1 (1987)
- 48 S.Sundaresan, K.R.Kaza, *Surf.Sci.* 160, 103 (1985)

- 49 J.W.Evans, Physica 123A, 297 (1984)
- 50 H.Pak, J.W.Evans, Surf.Sci. 186, 550 (1987)
- 51 J.W.Evans, D.K.Hoffman, H.Pak, Surf.Sci. 192, 475 (1987)
- 52 J.W.Evans, H.Pak, Surf.Sci. 199, 28 (1988)
- 53 D.Menzel, In: Interactions on metal surfaces, Editor: R.Gomer, Springer, Berlin (1975) Seite 101
- 54 D.Menzel, In: The physical basis for heterogenous catalysis, Editors: E.Drauglis, R.I.Jaffee, Plenum Press, New York (1975) Seite 437
- 55 D.Menzel, In: Chemistry and physics of solid surfaces IV, Editors: R.Vanselow, R.Howe, Springer, Berlin (1982) Seite 390
- 56 D.Menzel, In: Kinetics of interface reactions, Editors: M.Grunze, H.J.Kreuzer, Springer, Berlin (1987) Seite 1
- 57 D.A.King, In: Chemistry and physics of solid surfaces II, Editor: R.Vanselow, Springer, Berlin (1979) Seite 87
- 58 A.Clark, The theory of adsorption and catalysis, Academic press, New York (1970) Seite 209
- 59 J.T.Yates, In: Methods of experimental physics 22, Editors: P.L.Park, M.G.Lagally, Academic press, New York (1985) Seite 425
- 60 H.Suhl, E.H.Rezayi, In: Many-body phenomena at surfaces, Editors: D.Langreth, H.Suhl, Academic press, Orlando (1984), Seite 497
- 61 G.Comsa, R.David, Surf.Sci. Reports 5, 145 (1985)
- 62 M.G.Lagally, G.C.Wang, T.M.Lu, Crit.Rev.Sol.Stat.Sci. 7, 233 (1978)
- 63 J.P.Hobson, Crit.Rev.Sol.Stat.Sci. 4, 221 (1974)
- 64 J.G.Dash, Crit.Rev.Sol.Stat.Sci. 6, 209 (1976)
- 65 L.W.Bruch, Surf.Sci. 125, 194 (1983)

## **Kapitel II D**

- 1 H.Frey, R.A.Haefler, Tieftemperaturtechnologie, Editor: F.X.Eder, VDI-Verlag, Düsseldorf (1981)
- 2 J.B.Taylor, I.Langmuir, Phys.Rev. 44, 423 (1933)



- 3 C.Kohrt, R.Gomer, *J.Chem.Phys.* 52, 3283 (1970)
- 4 J.T.Yates, In: *Methods of experimental physics* 22, Editor: R.L.Park, M.G.Lagally, Academic press, New York (1985) Seite 425
- 5 L.A.Petermann, In: *Adsorption-Desorption phenomena*, Editor: F.Ricca, Academic press, New York (1972) Seite 227
- 6 W.Jelend, D.Menzel, *Surf.Sci.* 42, 485 (1974)
- 7 J.C.Tracy, P.W.Palmberg, *Surf.Sci.* 14, 274 (1969)
- 8 M.Golze, M.Grunze, R.K.Driscoll, W.Hirsch, *Appl.Surf.Sci.* 6, 464 (1980)
- 9 G.W.Rubloff, *Surf.Sci.* 89, 566 (1979)
- 10 M.Bienfait, J.A.Venables, *Surf.Sci.* 64, 425 (1977)
- 11 H.Froitzheim, U.Köhler, H.Lammering, *Phys.Rev.B* 34, 2125 (1986)
- 12 A.Winkler, *J.Vac.Sci.Technol. A* 2, 1393 (1984)
- 13 D.A.King, M.G.Wells, *Proc.R.Soc.Lond. A* 339, 245 (1974)
- 14 H.Saltsburg, J.N.Smith, *J.Chem.Phys.* 45, 2175 (1966)
- 15 R.J.Madix, R.A.Korus, *J.Phys.Chem.Solids* 29, 1531 (1968)
- 16 P.A.Redhead, *Vacuum* 12, 203 (1963)
- 17 C.T.Rettner, E.K.Schweizer, C.B.Mullins, *J.Chem.Phys.* 90, 3800 (1989)
- 18 E.Bornand, *Surf.Sci.* 152, 314 (1985)
- 19 G.Ehrlich, *J.Phys.Chem.* 60, 1388 (1956)
- 20 G.Ehrlich, *J.Appl.Phys.* 32, 4 (1961)
- 21 B.McCarroll, *J.Appl.Phys.* 40, 1 (1969)
- 22 D.Edwards, Jr., *J.Vac.Sci.Technol.* 11, 1141 (1974)
- 23 C.M.Chan, W.H.Weinberg, *Appl.Surf.Sci.* 1, 377 (1978)
- 24 E.V.Kornelsen, D.H.O'Hara *J.Vac.Sci.Technol.* 11, 885 (1974)
- 25 F.M.Lord, J.S.Kittelberger, *Surf.Sci.* 43, 173 (1974)
- 26 D.Edwards Jr., *Surf.Sci.* 54, 1 (1976)

- 27 C.M.Chan, R.Aris, W.H.Weinberg, *Appl.Surf.Sci.* 1, 360 (1978)
- 28 E.Tronconi, L.Lietti, *Surf.Sci.* 199, 43 (1988)
- 29 R.L.Gerlach, T.N.Rhodin, *Surf.Sci.* 19, 403 (1970)
- 30 H.Pfnür, P.Feulner, A.Engelhard, D.Menzel, *Chem.Phys.Lett.* 59, 481 (1978)
- 31 J.L.Taylor, W.H.Weinberg, *Surf.Sci.* 78, 259 (1978)
- 32 J.L.Falconer, R.J.Madix, *J.Catalysis* 48, 262 (1977)
- 33 K.D.Rendulic, A.Winkler, *J.Chem.Phys.* 79, 5151 (1983)
- 34 J.L.Falconer, R.J.Madix, *Surf.Sci.* 48, 393 (1975)
- 35 T.S.Wittrig, D.E.Ibbotson, W.H.Weinberg, *Appl.Surf.Sci.* 4, 234 (1980)
- 36 C.Pisani, G.Rabino, F.Ricca, *Surf.Sci.* 41, 277 (1974)
- 37 D.A.King, *Surf.Sci.* 47, 384 (1975)
- 38 D.Menzel, In: *Interactions on metal surfaces*, Editor: R.Gomer, Springer, Berlin (1975) Seite 101
- 39 D.A.King, *Surf.Sci.* 64, 43 (1977)
- 40 J.M.Soler, N.Garcia, *Surf.Sci.* 124, 563 (1983)
- 41 P.Farzatti, M.Borghesi, I.Pasquon, E.Tronconi, *Surf.Sci.* 137, 595 (1984)
- 42 M.Paunov, E.Bauer, *Surf.Sci.* 188, 123 (1987)
- 43 M.Paunov, E.Bauer, *Appl.Phys. A* 4, 201 (1987)
- 44 H.-P.Steinrück, W.Winkler, K.D.Rendulic, *Surf.Sci.* 152, 323 (1985)
- 45 S.A.Cohen, J.G.King, *Phys.Rev.Lett.* 31, 703 (1973)
- 46 J.B.Miller, H.R.Siddiqui, S.M.Gates, J.N.Russell, J.T.Yates, J.C.Tully, M.J.Cardillo, *J.Chem.Phys.* 87, 6725 (1987)
- 47 A.Pavlovska, H.Steffen, E.Bauer, *Surf.Sci.* 195, 207 (1988)
- 48 D.Menzel, In: *Chemistry and physics of solid surfaces IV*, Editor: R.Vanselow, R.Howe, Springer, Berlin (1982) 389
- 49 D.J.W.Geldart, H.J.Kreuzer, F.S.Rys, *Surf.Sci.* 176, 284 (1986)
- 50 M.Vollmer, F.Träger, *Surf.Sci.* 187, 445 (1987)

- 51 E.Habenschaden, J.Küppers, Surf.Sci. 138, L14 (1984)
- 52 A.M.de Jong, J.W.Niemantsverdriet, Surf.Sci. submitted
- 53 S.H.Payne H.J.Kreuzer, Surf.Sci. 222, 404 (1989)

### Kapitel III A

- 1 P.A.Readhead, J.B.Hobson, E.V.Kornelson, The physical basis of ultrahigh vacuum, Chapman Hall, London (1968)
- 2 P.Feulner, Dissertation TUM (1980)
- 3 H.A.Engelhardt, P.Feulner, H.Pfnür, D.Menzel, J.Phys.E 10, 1133 (1977)

### Kapitel III B

- 1 W.E.O'Grady, A.V.Melo, R.W.Hoffmann, G.S.Chottiner, J.Vac.Sci.Technol. A5, 281 (1987)
- 2 M.Shayegan, J.M.Cavallo, G.Chottiner, R.E.Glover, Rev.Sci.Instrum. 56, 1799 (1985)
- 3 M.Strongin, J.M.Dickey, H.H.Farrell, T.F.Arns, G.Hrabak, Rev.Sci.Instrum. 42, 311 (1971)
- 4 H.H.Farrell, M.Strongin, J.M.Dickey, Phys.Rev.B 6, 4703 (1972)
- 5 J.D.Beckerle, Q.Y.Yang, A.D.Johnson, S.T.Ceyer, Surf.Sci. 195, 77 (1988)
- 6 R.E.Palmer, P.V.Head, R.F.Willis, Rev.Sci.Instrum. 58, 1118 (1977)
- 7 S.Anderson, J.Harris, Phys.Rev.B 27, 9 (1983)
- 8 S.Anderson, J.Harris, Phys.Rev.Lett. 48, 545 (1982)
- 9 I.Arakawa, Y.Tuzi, Rev.Sci.Instrum. 55, 617 (1984)
- 10 E.E.Chaban, Y.J.Chabal, Rev.Sci.Instrum. 54, 1031 (1983)
- 11 K.Jacobi, H.H.Rotermund, Surf.Sci. 116, 435 (1982)
- 12 J.W.Bartha, U.Barjenbruch, M.Henzler, J.Vac.Sci.Technol. A3, 1588 (1985)
- 13 N.J.Wu, A.Ignatiev, Rev.Sci.Instrum. 56, 752 (1985)
- 14 K.Wandelt, S.Draiser, R.Miranda, H.J.Forth, J.Phys.E 17, 22 (1984)

- 15 R.J.Wilson, P.M.Petroff, Rev.Sci.Instrum. 54, 1534 (1983)
- 16 E.Gmelin, P.Rödhammer, J.Phys.E 14, 223 (1981)
- 17 K.Hirao, N.Soga, Rev.Sci.Instrum. 54, 1538 (1983)
- 18 M.Breitschafter, Dissertation TUM (1985)
- 19 W.Frieß, Diplomarbeit TUM (1989)
- 20 P.Maciejewski, private Mitteilung
- 21 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, Band IV, Teil 4b, Editor: H.Borchers, H.Hausen, K.-H.Hellwege, Kl.Schäfer, E.Schmidt, Springer, Berlin (1972)
- 22 Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III Volume 15a, Editor: K.-H.Hellwege, J.L.Olsen, Springer, Berlin (1982)
- 23 J.G.Daunt, E.Lerner, J.low Temp.Phys. 8, 79 (1972)
- 24 R.P.Hudson, Rev.Sci.Instrum. 51, 871 (1980)
- 25 Thermocouple calibration tables and alloy data, Omega Engineering Inc., Stanford (1971)
- 26 H.Michel, R.Opila, R.Gomer, Surf.Sci. 105, 48 (1981)
- 27 T.G.Kollie, J.L.Horton, K.R.Carr, M.B.Herskovitz, C.A.Mossmann, Rev.Sci.Instrum. 46, 1447 (1975)
- 28 F.Reif, Statistische Physik und Theorie der Wärme, de Gruyter, Berlin (1985)
- 29 Kl. Schäfer, In: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6.Auflage, Band II, Teil 2a, Editor: J.Bartels, P.ten Bruggencate, H.Hausen, K.-H.Hellwege, Kl.Schäfer, E.Schmidt, Springer, Berlin (1960)
- 30 R.K.Crawford, In: Rare gas solids I, Editor: M.L.Klein, J.A.Venables, Academic press, New York (1976) Seite 689
- 31 W.Lemming, L.Pollack, Phys.Rev.B 2, 3323 (1970)
- 32 J.Bigeleisen, E.Roth, J.Chem.Phys. 35, 68 (1960)
- 33 C.Tessier, A.Terlain, Y.Larher, Physica 113A, 282 (1982)

- 34 R.H.van Dongen, J.H.Kaspersma, J.H.de Boer, Surf.Sci. 28, 237 (1971)
- 35 G.T.McConville, J.Chem.Phys. 60, 4093 (1974)
- 36 G.T.McConville, J.low Temp.Phys 13, 238 (1973)
- 37 F.Hanano, N.Gatts, E.Lerner, J.low Temp.Phys 60, 73 (1985)
- 38 E.R.Grilly, Cryogenics 2, 226 (1980)
- 39 N.Brown, T.Ziegler, In: Advances in cryogenic engineering Vol: 25, Editor: Timmerhaus, Plenum press, New York (1980) Seite 602
- 40 R.Müller, Bauelemente der Halbleiter-Elektronik, Springer, Berlin (1973)
- 41 J.R.Engstrom, W.H.Weinberg, Rev.Sci.Instrum. 55, 404 (1984)
- 42 P.R.Norton, P.E.Binder, Surf.Sci. 169, L259 (1986)
- 43 J.A.Stroschio, J.L.Richter, W.Ho, Rev.Sci.Instrum. 55, 732 (1984)
- 44 R.J.Muha, S.M.Gates, J.T.Yates, P.Basu, Rev.Sci.Instrum. 56, 613 (1985)
- 45 C.L.Pomernacki, Rev.Sci.Instrum. 48, 1420 (1977)
- 46 G.E.Thomas, W.H.Weinberg, J.Vac.Sci.Technol. 16, 87 (1979)
- 47 H.Herz, H.Conrad, J.Küppers, J.Phys.E 12, 369 (1979)
- 48 W.L.Paterson, Rev.Sci.Instrum. 46, 196 (1975)
- 49 P.Mikonis, A.K.Green, J.Vac.Sci.Technol. 11, 849 (1974)
- 50 J.C.Tracy, Rev.Sci.Instrum. 39, 1300 (1968)
- 51 R.A.Wolf, M.L.Bowser, Rev.Sci.Instrum. 38, 1806 (1967)
- 52 R.M.Emrick, D.E.McDonald, Rev.Sci.Instrum. 40, 82 (1969)
- 53 F.E.Domann, R.Becker, J.Vac.Sci.Technol. 12, 1429 (1975)
- 54 R.A.Pasternak, E.C.Fraser, B.Bergsnov-Hansen, H.U.D.Wiesendanger, Rev.Sci.Instrum. 33, 1320 (1962)
- 55 M.Grubic, R.Strey, J.Phys.E 10, 142 (1977)
- 56 R.B.Strem, B.K.Das, S.C.Greer, Rev.Sci.Instrum. 52, 1705 (1981)
- 57 L.Bruschi, R.Storti, G.Torzo, Rev.Sci.Instrum. 56, 427 (1985)

- 58 K.Srinivasan, H.W.Heck, J.Phys.E 19, 594 (1986)
- 59 V.Shubha, T.G.Ramesh, J.Phys.E 19, 916 (1986)
- 60 M.Binstead, J.R.G.Evans, J.Phys.E 20, 847 (1987)
- 61 G.Michalk, Dissertation TUM (1987)
- 62 H.Schlichting, Manual zur Temperaturregelung, TUM (1987)
- 63 andere Einsatzstellen der Temperaturregelung:  
TU München, E20: Kinetik I, Kinetik II, EELS, WESP, WUPSSY, LEED, SIMS,  
ESCA, REMPI, PSD  
Univ. Stuttgart: Prof. Umbach

### **Kapitel III C**

- 1 J.B.Taylor, I.Langmuir, Phys.Rev. 44, 423 (1933)
- 2 P.A.Readhead, J.B.Hobson, E.V.Kornelson, The physical basis of ultrahigh vacuum, Chapman Hall, London (1968)
- 3 P.Feulner, D.Menzel, J.Vac.Sci.Technol. 17, 662 (1980)
- 4 E.Steinacker, P.Feulner, Phys.Rev. B40, 11348 (1989)

### **Kapitel III D**

- 1 M.Breitschafter, Dissertation TUM (1985)
- 2 J.Kouptsidis, D.Menzel, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 74, 512 (1970)
- 3 M.J.Breitschafter, Diplomarbeit TUM (1980)
- 4 F.Reif, Statistische Physik und Theorie der Wärme, de Gruyter, Berlin (1985)
- 5 H.Schlichting, D.Menzel, T.Brunner, W.Brenig, J.C.Tully, Phys.Rev.Lett. 60, 2515 (1988)

### **Kapitel III E**

- 1 K.Wandelt, J.Hulse, J.Küppers, Surf.Sci. 104, 212 (1981)
- 2 P.Feulner, Dissertation TUM (1980)
- 3 P.Jakob, private Mitteilung (1987)

**Kapitel IV A**

- 1 L.B.Thomas, In: Fundamentals of gas-surface interactions, Editors: H.Saltsburg, J.N.Smith, M.Rogers, Academic press, New York (1967)
- 2 J.Kouptsidis, D.Menzel, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 74, 512 (1970)
- 3 J.Kouptsidis, D.Menzel, Z.Nat. 24a, 479 (1969)
- 4 J.L.Beeby, J.Phys.C 4, L359 (1971)
- 5 F.O.Goodmann, J.Chem.Phys. 50, 3855 (1969)
- 6 J.K.Roberts, Proc.R.Soc.Lond. A 142, 518 (1933)
- 7 H.S.Gregory, E.H.Dock, Phil.Mag. 25, 129 (1938)
- 8 L.B.Thomas, F.G.Olmer, J.Am.Chem.Soc. 65, 1036 (1943)
- 9 A.T.Modak, P.J.Pagni, J.Chem.Phys. 59, 2019 (1973)
- 10 B.J.Jody, P.C.Jain, S.C.Saxena, Chem.Phys.Lett. 48, 545 (1977)
- 11 J.E.Hurst, L.Wharton, K.C.Janda, D.J.Auerbach, J.Chem.Phys. 78, 1559 (1983)
- 12 P.Taborek, L.J.Senator, Phys.Rev.Lett. 56, 628 (1986)
- 13 M.Breitschafter, Dissertation TUM (1985)
- 14 K.Christmann, J.E.Demuth, Surf.Sci. 120, 291 (1982)
- 15 C.Wang, R.Gomer, Surf.Sci. 84, 329 (1979)
- 16 M.J.Dresser, Th.E.Madey, J.T.Yates, Surf.Sci. 42, 533 (1974)
- 17 B.Poelsema, L.K.Verheij, G.Comsa, Surf.Sci. 152/153, 851 (1985)
- 18 P.W.Palmberg, Surf.Sci. 25, 598 (1971)
- 19 J.Küppers, F.Nietschke, K.Wandelt, G.Ertl, Surf.Sci. 87, 295 (1979)
- 20 R.Miranda, S.Daiser, K.Wandelt, G.Ertl, Surf.Sci. 131, 61 (1983)
- 21 A.Glachant, U.Bardi, Surf.Sci. 87, 187 (1979)
- 22 K.Wandelt, J.Hulse, J.Küppers, Surf.Sci. 104, 212 (1981)
- 23 Y.N.Smith, D.A.O'Keefe, R.L.Palmer, J.Chem.Phys. 52, 315 (1970)
- 24 A.G.Stoll, D.L.Smith, R.P.Merrill, J.Chem.Phys. 54, 163 (1971)

- 25 J.E.Hurst, Jr., L.Wharton, K.C.Jander, D.J.Auerbach, J.Chem.Phys. 83, 1376 (1985)
- 26 J.E.Hurst, C.A.Becker, J.P.Cowin, K.C.Janda, L.Wharton, Phys.Rev.Lett. 43, 1175 (1979)
- 27 M.Baumberger, K.H.Rieder, W.Stocker, Surf.Sci. 167, L203 (1986)
- 28 J.Harris, Adriatico research conference 1986: Theory of atom / molecule surface scattering (1986)
- 29 G.Michalk, Diplomarbeit TUM (1980)
- 30 J.C.Tully, Surf.Sci. 111, 461 (1981)
- 31 C.Lim, J.C.Tully, A.Amirav, P.J.Trevor, M.J.Cardillo, J.Chem.Phys. 87, 1808 (1987)
- 32 W.Brenig, Z.Phys.B 36, 81 (1979)
- 33 J.Böheim, W.Brenig, Z.Phys.B 41, 243 (1981)
- 34 T.Brunner, Dissertation TUM (1990)
- 35 B.Feuerbacher, R.F.Willis, Phys.Rev.Lett. 47, 526 (1981)
- 36 F.O.Goodman, J.Phys.Chem.Solids 24, 1451 (1963)
- 37 A.Chizmashya, E.Zaremba, Surf.Sci. 220, 443 (1989)
- 38 J.P.Toennies, Appl.Phys. 3,91 (1974)
- 39 S.Andersson, L.Wilzen, J.Harris, Phys.Rev.Lett. 57, 1603 (1986)
- 40 M.Persson, J.Harris, Surf.Sci. 187, 67 (1987)
- 41 M.Persson, J.Harris, Surf.Sci. 189/190, 557 (1987)

#### **Kapitel IV B**

- 1 L.R.Clavenna, L.D.Schmidt, Surf.Sci. 22, 365 (1970)
- 2 H.Pfnür, D.Menzel, J.Chem.Phys. 79, 2400 (1983)
- 3 P.Feulner, D.Menzel, Phys.Rev.B 25, 4295 (1982)
- 4 E.A.Kurz, J.B.Hudson, Surf.Sci. 195, 31 (1988)
- 5 J.R.Arthur, A.Y.Cho, Surf.Sci. 36, 641 (1973)



- 6 W.Jelend, D.Menzel, Surf.Sci. 42, 485 (1974)
- 7 H.A.Engelhardt, D.Menzel, Surf.Sci. 57, 591 (1976)
- 8 M.Breitschafter, Dissertation TUM (1985)
- 9 P.Taborek, L.J.Senator, Phys.Rev.Lett. 56, 628 (1986)
- 10 C.Wang, R.Gomer, Surf.Sci. 84, 329 (1979)
- 11 K.Christmann, J.E.Demuth, Surf.Sci. 120, 291 (1982)
- 12 P.Korpiun, E.Lüscher, In: Rare gas solids II, Editor: M.L.Klein, J.A.Venables, Academic press, London (1977)

#### Kapitel IV C

- 1 L.Wilzen, S.Andersson, J.Harris, Surf.Sci. 205, 387 (1988)
- 2 F.O.Goodmann, J.Chem.Phys. 50, 3855 (1969)
- 3 H.Schlichting, D.Menzel, T.Brunner, W.Brenig, J.C.Tully, Phys.Rev.Lett. 60, 2515 (1988)
- 4 A.Amirav, M.J.Cardillo, Phys.Rev.Lett. 57, 2299 (1986)
- 5 K.Christmann, J.E.Demuth, Surf.Sci. 120, 291 (1982)

#### Kapitel V A

- 1 M.Bienfait, Surf.Sci. 89, 13 (1979)
- 2 M.Bienfait, In: Dynamics of gas surface interactions, Editor: G.Benedek, U.Valbusa, Springer, Berlin (1982)
- 3 J.Villain, M.B.Gordon, Surf.Sci. 125, 1 (1983)
- 4 J.Suzanne, M.Bienfait, J.Phys. 38-C4, 93 (1977)
- 5 S.Calisti, J.Suzanne, J.A.Venables, Surf.Sci. 115, 455 (1982)
- 6 C.Tiby, H.Wiechert, H.J.Lauter, Surf.Sci. 119, 21 (1982)
- 7 W.A.Steel, R.Karl, J.Colloid Interface Sci. 28, 397 (1968)
- 8 M.W.Barns, W.A.Steel, J.Chem.Phys. 49, 2128 (1968)
- 9 G.B. Huff, J.G.Dash, J.Low Temp.Phys 24, 155 (1976)

- 10 F.Hanono, C.E.N.Gatts, E.Lerner, *J.Low Temp.Phys* 60, 73 (1985)
- 11 E.M.Hammonds, P.Heiney, P.W.Stephens, R.J.Brigenau, P.Horn, *J.Phys.C* 13, L301 (1980)
- 12 E.Lerner, S.G.Hegde, J.G.Dash, *Phys.Lett.* 41A, 239 (1972)
- 13 Y.Larher, B.Gilquin, *Phys.Rev.A* 20, 1599 (1979)
- 14 J.R.Klein, M.H.Chan, M.W.Cole, *Surf.Sci.* 148, 200 (1984)
- 15 Y.Larher, *Faraday Discuss. Chem.Soc.* 70, 320 (1974)
- 16 J.A.Venables, J.L.Seguin, J.Suzanne, M.Bienfait, *Surf.Sci.* 145, 345 (1984)
- 17 S.Calisti, J.Suzanne, *Surf.Sci.* 105, L255 (1981)
- 18 K.L.D'Amico, D.E.Moncton, E.D.Specht, R.J.Brigenau, S.E.Nagler, P.M.Horn, *Phys.Rev.Lett.* 53, 2250 (1984)
- 19 J.Z.Larese, Q.M.Zhang, L.Passell, J.M.Hastigs, J.B.Dennison, H.Taub, *Phys.Rev.B* 40, 4271 (1989)
- 20 J.L.Seguin, J.Suzanne, M.Bienfait, J.G.Dash, J.A.Venables, *Phys.Rev.Lett.* 51, 122 (1983)
- 21 E.Lerner, F.Hanono C.E.N.Gatts, *Surf.Sci.* 160, L 524 (1985)
- 22 D.M.Zhu, J.G.Dash, *Phys.Rev.Lett.* 57, 2959 (1986)
- 23 J.Z.Larese, Q.M.Zhang, *Phys.Rev.Lett.* 64, 922 (1990)
- 24 P.S.Schabes-Retchkiman, J.Venables, *Surf.Sci.* 105, 536 (1981)
- 25 H.S.Nham, G.B.Hess, *Langmuir* 5, 575 (1989)
- 26 M.Bienfait, J.L.Seguin, J.Suzanne, E.Lerner, J.Krim, J.G.Dash, *Phys.Rev.B* 29, 983 (1984)
- 27 D.A.Huse, *Phys.Rev.B* 29, 6985 (1984)
- 28 H.S.Youn, G.B.Hess, *Phys.Rev.Lett.* 64, 918 (1990)
- 29 G.L.Price, J.A.Venables, *Surf.Sci.* 49, 264 (1975)
- 30 U.G.Volkman, K.Knorr, *Surf.Sci.* 221, 379 (1989)
- 31 J.W.O.Faul, U.G.Volkman, K.Knorr, *Surf.Sci.* 227, 390 (1990)
- 32 D.M.Zhu, J.G.Dash, *Phys.Rev.Lett.* 57, 2959 (1986)

**Kapitel V B**

- 1 K.Wandelt, J.Hulse J.Küppers, Surf.Sci. 104, 212 (1981)
- 2 W.Frieß, private Mitteilung (1990)
- 3 P.Korpiun, E.Lüscher, In: Rare gas solids II, Editor: M.L.Klein, J.A.Veneables, Academic press, New York (1976)
- 4 E.Hudel, Diplomarbeit TUM (1990)
- 5 J.Unguris, L.W.Bruch, E.R.Moog, M.B.Webb, Surf.Sci. 87,415 (1979)
- 6 P.Jakob, private Mitteilung (1988)

**Kapitel V D**

- 1 S.H.Payne, H.J.Kreuzer, Surf.Sci. 205, 153 (1988)
- 2 J.W.Evans, H.Pak, Surf.Sci. 199, 28 (1988)

**Kapitel V E**

- 1 J.W.Evans, H.Pak, Surf.Sci. 199, 28 (1988)

**Kapitel V G**

- 1 T.Brunner, Dissertation TUM (1990)
- 2 H.Ibach, W.Erley, H.Wagner, Surf.Sci. 92, 29 (1980)
- 3 H.J.Kreuzer, S.H.Payne, Surf.Sci. 200, L43 (1988)
- 4 J.Bigeleisen, E.Roth, J.Chem.Phys. 35, 68 (1961)
- 5 G.T.McConville, J.low Temp.Phys. 13, 238 (1973)
- 6 G.T.McConville, J.Chem.Phys. 60, 4093 (1974)
- 7 P.Schreier, T.D.Märker, J.Chem.Phys. 87,5238 (1987)

**Kapitel V H**

- 1 E.S.Hood, B.H.Toby, W.Tsai, W.H.Weinberg, In: Kinetics of interface reactions Editors: M.Grunze, H.J.Kreuzer, Springer New York (1987)
- 2 J.W.Evans, H.Pak, Surf.Sci. 199, 28 (1988)

**Kapitel V I**

- 1 G.L.Price, J.A.Venables, Surf.Sci. 49, 264 (1975)
- 2 G.Quentel, R.Kern, J.Phys. 38-C5, 109 (1977)
- 3 J.Z.Larese, Q.M.Zhang, L.Passell, J.M.Hastings, J.R.Dennison, H.Taub, Phys.Rev.B 40, 4271 (1989)
- 4 M.Bienfait, J.L.Seguin, J.Suzanne, E.Lerner, J.Krim, J.G.Dash, Phys.Rev.B 29, 983 (1984)
- 5 J.L.Seguin, J.Suzanne, M.Bienfait, J.G.Dash, J.A.Venables, Phys.Rev.Lett. 51, 122 (1983)
- 6 J.A.Venables, J.L.Seguin, J.Suzanne, M.Bienfait, Surf.Sci. 145, 345 (1984)
- 7 E.Lerner, F.Hanono, C.E.N.Gatts, Surf.Sci. 160, L542 (1985)
- 8 F.Hanono, C.E.N.Gatts, E.Lerner, J.Low Temp.Phys. 60, 73 (1985)
- 9 P.Feulner, Private Mitteilung (1990)
- 10 E.Hudel, Diplomarbeit TUM (1990)
- 11 M.Zhu, J.G.Dash, Phys.Rev.Lett. 57, 2959 (1986)
- 12 H.S.Youn, G.B.Hess, Phys.Rev.Lett. 64, 918 (1990)
- 13 H.S.Nham, G.B.Hess, Langmuir 5, 575 (1989)
- 14 X.Qian, M.Bretz, Phys.Rev.Lett. 61, 1497 (1988)
- 15 A.D.Migone, J.G.Dash, M.Schick, O.E.Vilches, Phys.Rev.B 34, 6322 (1986)
- 16 A.D.Migone, A.Hofmann, J.G.Dash, O.E.Vilches, Phys.Rev.B 37, 5440 (1988)
- 17 J.Krim, J.G.Dash, J.Suzanne, Phys.Rev.Lett. 52, 640 (1984)
- 18 K.D.Gibson, S.J.Sibener, Phys.Rev.Lett. 55, 1514 (1985)
- 19 K.Kern, R.David, R.L.Palmer, G.Comsa, Phys.Rev.Lett. 56, 2823 (1986)
- 20 A.Gutmann, G.Zwicker, D.Schmeisser, K.Jacobi, Surf.Sci. 137, 211 (1984)
- 21 J.W.Bartha, M.Henzler, Surf.Sci. 160, 379 (1985)
- 22 W.E.Packard, M.B.Webb, Surf.Sci. 195, 371 (1988)

- 23 R.Miranda, E.V.Albano, S.Daiser, G.Ertl, K.Wandelt, *Phys.Rev.Lett.* 51, 782 (1983)
- 24 R.Miranda, E.V.Albano, S.Daiser, K.Wandelt, G.Ertl, *J.Chem.Phys.* 80, 2931 (1984)
- 25 R.Miranda, S.Daiser, K.Wandelt, G.Ertl, *Surf.Sci.* 131, 61 (1983)
- 26 K.Wandelt, S.Daiser, R.Miranda, H.J.Forth, *J.Phys.E* 17, 22 (1984)
- 27 R.J.Behm, C.R.Brundle, K.Wandelt, *J.Chem.Phys.* 85, 1061 (1986)
- 28 J.Unguris, L.W.Bruch, E.R.Moog, M.B.Webb, *Surf.Sci.* 87, 415 (1979)
- 29 M.Breitschafter, Dissertation TUM (1985)
- 30 R.Opila, R.Gomer, *Surf.Sci.* 112, 1 (1981)
- 31 W.Berndt, *Surf.Sci.* 219, 161 (1989)
- 32 M.Bienfait, *Surf.Sci.* 162, 411 (1985)
- 33 K.Christmann, J.E.Demuth, *Surf.Sci.* 120, 291 (1982)
- 34 K.Kern, P.Zeppenfeld, R.David, G.Comsa, In: *The structure of surfaces II*, Editor: J.F.van der Veen, M.A. van Hove, Springer, Berlin (1988)
- 35 J.Unguris, L.W.Bruch, M.B.Webb, J.M.Phillips, *Surf.Sci.* 114, 219 (1982)
- 36 R.K.Crawford, In: *Rare gas solids I*, Editor: M.L.Klein, J.A.Venables, Academic press, New York (1976)
- 37 W.A.Steel, R.Karl *J.Colloid Interface Sci.* 28, 397 (1968)
- 38 R.E.Rapp, E.P.de Souza, E.Lerner, *Phys.Rev.B* 24, 2196 (1981)
- 39 J.L.M.Demetrio de Souza, R.E.Rapp, E.P.de Souza, E.Lerner, *J.low Temp.Phys.* 55, 273 (1984)
- 40 G.B. Huff, J.G.Dash, *J.low Temp.Phys.* 24, 155 (1976)
- 41 Y.Larher, B.Gilquin, *Phys.Rev.A* 20, 1599 (1979)
- 42 J.L.M.Demetrio de Souza, E.Lerner, *J.low Temp.Phys.* 66, 367 (1987)
- 43 B.Poelsema, L.K.Verheij, G.Comsa, *Surf.Sci.* 152/153, 851 (1985)
- 44 S.Ross, H.Clark, *J.Am.Chem.Soc.* 76, 4291 (1954)
- 45 Y.Larher *Molecular Phys.* 38, 789 (1979)

- 46 F.Millot *J.Phys.Lett.* 40, 9 (1979)
- 47 A.Thomy, X.Duval *J.de Chim.Phys.et de Phys.Chim.Bio.* 67, 1101 (1970)
- 48 Y.Laher, *Faraday Discuss. Chem.Soc.* 70, 320 (1974)
- 49 E.M.Hammonds, P.Heiney, P.W.Stephens, R.J.Brigenau, P.Horn, *J.Phys.C* 13, L301 (1980)
- 50 A.Thomy, X.Duval, J.Regnier *Surf.Sci.Reports* 1, 1 (1981)
- 51 J.R.Klein, M.H.Chan, M.W.Cole, *Surf.Sci.* 148, 200 (1984)
- 52 M.Bienfait, *Surf.Sci.* 89, 13 (1979)
- 53 C.Tessier, Y.Larher, In: *Ordering in two dimensions*, Editor: S.K.Sinha, Elsevier North Holland, New York (1980)
- 54 Y.Nardon, Y.Lahrer, *Surf.Sci.* 42, 299 (1974)
- 55 F.Millot, Y.Larher, C.Tessier, *J.Chem.Phys.* 76, 3327 (1982)
- 56 J.J.Landler, J.Morrison, *Surf.Sci.* 6, 1 (1967)
- 57 J.Suzanne, J.P.Coulomb, M.Bienfait, *Surf.Sci.* 40, 414 (1973)
- 58 S.C.Fain, M.D.Chinn, R.D.Diehl, *Phys.Rev.B* 21, 4170 (1980)
- 59 J.A.Venables, H.M.Kramer, G.L.Price, *Surf.Sci.* 55, 373 (1976)
- 60 H.Hong, R.J.Birgeneau, M.Sutton, *Phys.Rev.B* 33, 3344 (1986)
- 61 S.E.Nagler, P.M.Horn, T.F.Rosenbaum, R.J.Birgeneau, M.Sutton, S.G.J.Mochrie, D.E.Moncton, R.Clarke, *Phys.Rev.B* 32, 7373 (1985)
- 62 J.Morrison, J.J.Lander, *Surf.Sci.* 5, 163 (1966)
- 63 D.Fargues, P.Dolle, M.Alnot, J.J.Ehrhardt, *Surf.Sci.* 214, 187 (1989)
- 64 M.A.Chesters, M.Hussain, J.Pritchard, *Surf.Sci.* 35, 161 (1973)
- 65 K.Wandelt, J.E.Hulse, *J.Chem.Phys.* 80, 1340 (1984)
- 66 K.Kern, R.David, R.L.Palmer, G.Comsa, *Phys.Rev.Lett.* 56, 620 (1986)
- 67 K.Kern, R.David, P.Zeppenfeld, R.Palmer, G.Comsa, *Sol.Stat.Comm.* 62, 391 (1987)
- 68 K.Kern, R.David, P.Zeppenfeld, G.Comsa, *Surf.Sci.* 195, 353 (1988)

- 69 B.Poelsema, L.K.Verheij, G.Comsa, *Phys.Rev.Lett.* 51, 2410 (1983)
- 70 K.Kern, R.David, R.L.Palmer, G.Comsa, *Surf.Sci.* 175, L669 (1986)
- 71 K.Kern, *Phys.Rev.B* 35, 8265 (1987)
- 72 P.I.Cohen, J.Unguris, M.B.Webb, *Surf.Sci.* 58, 429 (1976)
- 73 L.W.Bruch, P.I.Cohen, M.B.Webb, *Surf.Sci.* 59, 1 (1976)
- 74 L.W.Bruch, J.M.Phillips, *Surf.Sci.* 91, 1 (1980)
- 75 M.B.Webb, P.I.Cohen *Crit.Rev.Sol.Stat.Sci.* 6, 253 (1976)
- 76 J.M.Phillips, L.W.Bruch, *J.Chem.Phys.* 83, 3660 (1985)
- 77 P.W.Palmberg, *Surf.Sci.* 25, 598 (1971)
- 78 E.R.Moog M.B.Webb, *Surf.Sci.* 148, 338 (1984)
- 79 M.B.Webb, E.R.Moog, In: *The structure of surfaces*, Editor: M.A.van Hove, S.Y.Tang, Springer, Berlin (1985)
- 80 M.A.Chesters, J.Pritchard, *Surf.Sci.* 28, 460 (1971)
- 81 A.Glachant, U.Bardi, *Surf.Sci.* 87, 187 (1979)
- 82 A.Ignatiev, A.V.Jones, T.N.Rhodin, *Surf.Sci.* 30, 573 (1972)
- 83 J.Küppers, F.Nitschke, K.Wandelt, G.Ertl, *Surf.Sci.* 87, 295 (1979)
- 84 M.Jaubert, A.Glachant, M.Bienfait, G.Boato, *Phys.Rev.Lett.* 46, 1679 (1981)
- 85 A.Glachant, M.Jaubert, M.Bienfait, G.Boato, *Surf.Sci.* 115, 219 (1981)
- 86 T.Engel, P.Bornemann, E.Bauer, *Surf.Sci.* 81, 252 (1979)
- 87 A.D.Novaco, J.P.McTague, *J.Phys.* 38, 116 (1977)
- 88 J.P.McTague, A.D.Novaco, *Phys.Rev.B* 19, 5299 (1979)
- 89 H.Shiba *J.Phys.Soc.Jap.* 46, 1852 (1979)
- 90 H.Shiba *J.Phys.Soc.Jap.* 48, 211 (1980)
- 91 H.M.Kramer, J.Suzanne, *Surf.Sci.* 54, 659 (1976)
- 92 M.D.Chinn, S.C.Fain, *Phys.Rev.Lett.* 39, 146 (1977)
- 93 M.D.Chinn, S.C.Fain *J.Vac.Sci.Technol.* 14, 314 (1977)

- 94 S.C.Fain, M.D.Chinn, *J.Phys.* 38-C4, 99 (1977)
- 95 J.A.Venables, P.S.Schabes-Retchkiman, *J.Phys.* 38-C4, 105 (1977)
- 96 R.J.Birgenau, E.M.Hammons, P.Heiney, P.W.Stephens, In: *Ordering in two dimensions*, Editor: S.K.Sinha, Elsevier North Holland, New York (1980)
- 97 S.C.Fain, M.D.Chinn, R.D.Diehl, *Phys.Rev.B* 21, 4170 (1980)
- 98 P.S.Schabes-Retchkiman, V.A.Venables, *Surf.Sci.* 105, 536 (1981)
- 99 K.L.D'Amico, D.E.Moncton, E.D.Specht, R.J.Birgeneau, S.E.Nagler, P.M.Horn, *Phys.Rev.Lett.* 53, 2250 (1984)
- 100 D.E.Moncton, P.W.Stephens, R.J.Birgeneau, P.M.Horn, G.S.Brown, *Phys.Rev.Lett.* 46, 1533 (1981)
- 101 P.W.Stephens, P.Heiney, R.J.Birgeneau, P.M.Horn, *Phys.Rev.Lett.* 43, 47 (1979)
- 102 R.J.Birgeneau, G.S.Brown, P.M.Horn, D.E.Moncton, P.W.Stephens, *J.Phys.C* 14, L49 (1981)
- 103 C.Marti, B.Croset, P.Thorel, J.P.Coulomb, *Surf.Sci.* 65, 532 (1977)
- 104 R.H.Roberts, J.Pritchard, *Surf.Sci.* 54, 687 (1976)
- 105 J.Unguris, L.W.Bruch, E.R.Moog, M.B.Webb, *Surf.Sci.* 109, 522 (1981)
- 106 K.Kern, P.Zeppenfeld, R.David, G.Comsa, *Phys.Rev.Lett.* 59, 79 (1987)
- 107 K.Horn, C.Mariani, L.Cramer, *Surf.Sci.* 117, 386 (1982)
- 108 H.Taub, K.Carneiro, J.K.Kjems, L.Passel, J.P.McTague, *Phys.Rev.B* 16, 4551 (1977)
- 109 C.G.Shaw, S.C.Fain, M.D.Chinn, *Phys.Rev.Lett.* 41, 955 (1978)
- 110 C.G.Shaw, S.C.Fain, *Surf.Sci.* 83, 1 (1979)
- 111 C.G.Shaw, S.C.Fain, *Surf.Sci.* 91, L1 (1980)
- 112 S.Calisti, J.Suzanne, *Surf.Sci.* 105, L255 (1981)
- 113 S.Calisti, J.Suzanne, J.A.Venables, *Surf.Sci.* 115, 455 (1982)
- 114 C.Tiby, H.Wichert H.J.Lauter, *Surf.Sci.* 119, 21 (1982)
- 115 M.J.Dresser, T.E.Madey, J.T.Yates, *Surf.Sci.* 42, 533 (1974)



- 116 U.Becher, K.Kern, P.Zeppenfeld, R.David, G.Comsa, Vortrag O6.12, Frühjahrstagung Regensburg 1990 der DPG
- 117 S.H.Payne, H.J.Kreuzer, Surf.Sci. 222, 404 (1989)
- 118 H.Pfnür, P.Feulner, H.A.Engelhard, D.Menzel, Chem.Phys.Let. 59, 481 (1978)
- 119 E.Bauer, F.Bonczek, H.Poppa, G.Todd, Surf.Sci. 53, 87 (1975)
- 120 M.Paunov, E.Bauer Appl.Phys. A44, 201 (1987)
- 121 J.Kolaczkiwicz, E.Bauer, Phys.Rev.Lett. 54, 574 (1985)
- 122 K.Wandelt, J.Hulse, J.Küppers, Surf.Sci. 104, 212 (1981)
- 123 J.P.Toennies, Appl.Phys. 3, 91 (1974)
- 124 R.Gomer, J.Chem.Phys. 29, 441 (1958)
- 125 G.Ehrlich, F.C.Huda, J.Chem.Phys. 30, 493 (1958)
- 126 T.Englert, R.Gomer, J.Chem.Phys. 52, 5572 (1970)
- 127 C.Wang, R.Gomer, Surf.Sci. 91, 533 (1980)
- 128 B.E.Nieuwenhuys, O.G.van Ardenne, W.M.H.Sachtler, Chem.Phys. 5, 418 (1974)
- 129 H.Chon, R.A.Fisher, R.D.McCammon, J.G.Aston, J.Chem.Phys. 36, 1378 (1962)
- 130 J.Küppers, U.Seip, Appl.Surf.Sci. 16, 313 (1983)
- 131 C.T.Rettner, D.S.Bethune, E.K.Schweizer, J.Chem.Phys. 92, 1442 (1990)
- 132 B.E.Nieuwenhuys, D.T.Meijer, W.M.H.Sachtler, Pys.Stat.Sol.A 24, 115 (1974)
- 133 C.R.Arumainayagam, R.J.Madix, M.C.McMaster, V.M.Suzawa, J.C.Tully, Surf.Sci. 226, 180 (1990)
- 134 K.Wandelt, B.Gumhalter, Surf.Sci. 140, 355 (1984)
- 135 K.H.Rieder, W.Stocker, Phys.Rev.Lett. 52, 352 (1984)
- 136 L.A.Bruce, M.H.Sheridan, Faraday Discuss. Chem.Soc. 68, 997 (1972)
- 137 G.McElhiney, H.Papp, J.Pritchard, Surf.Sci. 54, 617 (1976)
- 138 B.E.Nieuwenhuys, W.M.H.Sachtler, Surf.Sci. 45, 513 (1974)
- 139 E.Lerner, J.G.Daunt, J.low Temp.Phys 6, 241 (1972)

- 140 B.Salanon, *J.Phys.* 45, 1373 (1984)
- 141 J.L.Carden, R.A.Pierotti, *J.Colloid Interface Sci.* 47, 379 (1974)
- 142 J.Lapujoulade, Y.Lejay, G.Armand, *Surf.Sci.* 95, 107 (1980)
- 143 H.Papp, J.Pritchard, *Surf.Sci.* 53, 371 (1975)
- 144 U.Bardi, A.Glachant, M.Bienfait, *Surf.Sci.* 97, 137 (1988)
- 145 G.McElhiney, J.Pritchard, *Surf.Sci.* 60, 397 (1976)
- 146 J.Suzanne, J.P.Coulomb, M.Bienfait, *Surf.Sci.* 44, 141 (1974)
- 147 E.Lerner, F.Hanono, *J.low Temp.Phys* 35, 363 (1979)
- 148 J.Greyson, J.G.Aston, *J.Phys.Chem.* 61, 610 (1957)
- 149 E.Lerner, S.G.Hegde, J.G.Daunt, *Phys.Lett.* 41A, 239 (1972)
- 150 C.G.Shaw, S.C.Fahn, Jr., *Surf.Sci.* 91, L1 (1980)
- 151 G.L.Price, *Surf.Sci.* 46, 697 (1974)
- 152 E.Semerad, P.Sequard-Base, E.M.Hörl, *Surf.Sci.* 189/190, 975 (1987)
- 153 K.H.Rieder, W.Stocker, *Phys.Rev.Lett.* 52, 532 (1984)
- 154 J.R.Chen, R.Gomer, *Surf.Sci.* 94, 456 (1980)
- 155 G.Ertl, J.Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- 156 W.Brenig, *Statistische Theorie der Wärme*, Springer, Berlin (1975)
- 157 H.Hoinkes *Rev.Mod.Phys.* 52, 933 (1980)
- 158 C.Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg, München (1976)

## **Kapitel VI**

- 1 I.Markov, R.Kaischew, *Krist.Techn.* 11, 685 (1976)

# Danksagung

Die umfangreiche Unterstützung, die mir im Verlauf der Arbeit von vielen Seiten entgegengebracht wurde, hat zu ihrem Gelingen wesentlich beigetragen. Es ist mir daher ein wichtiges Anliegen, mich für diese Hilfe zu bedanken:

Prof. Dr. D. Menzel hat als Institutsleiter diese Arbeit initiiert und in vielfältiger Weise Anteil an ihrem Fortgang. Für den Freiraum aufgrund seines liberalen Führungsstils und die Diskussionen bei der Fertigstellung der Arbeit möchte ich mich besonders bedanken.

In der Konstruktionsphase hat mich Peter Feulner mit Rat und Tat, insbesondere beim Bau der Gasdusche und des Manipulators, unterstützt. Durch seine unkonventionellen Lösungen für scheinbar altbekannte Probleme hat er mich immer wieder zum Überdenken meiner Konstruktionen angeregt. Für die Zusammenarbeit mit Max Breit-schafter beim Bau verschiedener Komponenten der Temperaturregelung und in der Testphase möchte ich mich sehr herzlich bedanken. Gunter Michalk hat durch seine tiefen Kenntnisse auf dem Gebiet der Informatik erheblich zur Erweiterung dieses Teils meines Horizontes beigetragen. Auch Uli Höfer möchte ich für seine kompetente Unterstützung auf diesem Gebiet danken. Peter Averkamp hat sich als immer ansprechbarer Diskussionspartner, auch zu ungewöhnlichen Arbeitszeiten, erwiesen, insbesondere auf dem Gebiet der Elektronik und im Zusammenhang mit Rechnern.

Die mechanische Realisierung großer Teile der Apparatur wäre ohne die kompetente Hilfe von Herrn H. Eggstein und Herrn K. Kölbl nicht möglich gewesen, mein Dank gilt ihnen auch für die prompte Unterstützung bei 'Katastrophen'. Frau H. Eichele hat die Versorgung mit polierten Kristallen sichergestellt und einige der Zeichnungen in Tusche umgesetzt.

Im Zusammenhang mit der Interpretation der Meßergebnisse möchte ich insbesondere Wolfgang Frieß danken. Die vielen Diskussionen mit ihm, Erich Steinacker, Moritz Sokolowski und Thomas Brunner haben wesentlich zur Klärung der physikalischen Zusammenhänge beigetragen.

Auch bei der Niederschrift der Arbeit wurde ich unterstützt. Erich Steinacker, Wolfgang Frieß, Moritz Sokolowski und Clarissa Schneider haben wesentlichen Anteil am Zustandekommen der endgültigen Form der Arbeit. Susanne Friz hat mir bei der Literatursuche geholfen, Annette Hüttig bei der Erstellung der Druckvorlage. Für die mühselige Kleinarbeit und die moralische Unterstützung gilt ihnen mein besonderer Dank.

Stellvertretend für all jene, die ihren Beitrag zum guten Arbeitsklima bei E20 geleistet haben, möchte ich Christian Ucke danken, der durch die unkomplizierte Verwaltung der 'Finanzen' einen wichtigen Anteil daran hat.