

**Zu den Phasenübergängen  
von reinen und gemischten  
Edelgasschichten auf NaCl(100)**

Vom Fachbereich Physik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**  
Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.–Phys. Knut Budde**  
geboren am 29.12.1968  
in Quakenbrück

1998

**Referent:** Prof. Dr. H. Pfnür

**Koreferent:** Prof. Dr. J. Heidberg

**Tag der Promotion:** 6. Februar 1998

**Schlagwörter:**

Oberflächenphysik, Edelgasadsorption, Phasenübergänge

**Keywords:**

surface science, rare gas adsorption, phase transitions

# Zusammenfassung

Die Hysterese des Phasenübergangs 1. Ordnung der Edelgas–2D–Kondensation wird für die drei reinen Systeme Xe, Kr und Ar auf NaCl(100) mit SPA–LEED untersucht. Es werden jeweils Potenzgesetze für die Hysteresen–Breite als Funktion der Heizrate gefunden. Die gefundenen Exponenten ( $\alpha \sim 0.4$ ) sowie die für Xe durchgeführte Analyse der Bedeckungszunahme mit der Zeit stimmen gut mit einem einfachen Wachstumsmodell von Lyuksyutov [30] überein, das von einer schnellen Nukleation mit konstanter Keimdichte und einem anschließenden Inselwachstum mit  $dL/dt \propto \mu$  ausgeht. Die Bedeutung der Modellannahmen wird diskutiert. Die Ergebnisse werden mit einer heterogenen Keimbildung an Defekten und einem deutlichen Beitrag der Adsorption in der 2. Lage zum Inselwachstum erklärt.

Das Mischsystem Xe+Kr/NaCl(100) wird mit SPA–LEED für voradsorbierte Bedeckungen  $0ML \leq \Theta_{Xe} \leq 3ML$  zu Drücken  $10^{-7}mbar \leq p_{Kr} \leq 10^{-6}mbar$  isobar im Temperaturbereich  $35K \leq T \leq 60K$  und mit TDS untersucht. Es treten keine neuen geordneten Strukturen auf.

$\Theta_{Xe} < 1ML$ : Der Phasenübergang der Kr–2D–Kondensation wird im Mischsystem zu höherer Übergangstemperatur verschoben und verbreitert. Von den beobachteten variablen mittleren Gitterkonstanten wird auf eine atomare Durchmischung geschlossen. Man findet eine Mischungslücke, die von  $T$ ,  $p_{Kr}$  und  $\Theta_{Xe}$  abhängt. Bei  $T_c$  betragen die maximalen Löslichkeiten  $s_{Kr} \sim 0.2$  und  $s_{Xe} \sim 0.3$ . Für  $p_{Kr} > 5 \cdot 10^{-7}mbar$  schließt sich die Mischungslücke bei  $T < T_c$  vor dem Übergang zur Kr–3D–Schicht. Diese wächst auf Kr–Inseln in quadratischer, und nicht auf Xe–Inseln in hexagonaler Struktur. In den TDS–Serien wird die Kr–Desorption mit höherem  $\Theta_{Xe}$  zunehmend von nullter in Richtung erster Ordnung modifiziert. Dies wird mit der eingeschränkten Mobilität erklärt. Unveränderte Bindungsenergien und Frequenzfaktoren für einen weiten Bereich von  $\Theta_{Kr}$  spiegeln die Entmischung wieder. Bei  $\Theta_{Kr} \rightarrow 0$  bewirkt die Mischung stetige Erhöhungen beider Größen.

$\Theta_{Xe} \geq 1ML$ : Die LEED–Messungen zu  $\Theta_{Xe} \geq 1ML$  zeigen das gleiche Verhalten wie zu  $\Theta_{Xe} = 1ML$ : Bei  $T < T_c$  wird die Adsorption der Kr–2D–Phase auf NaCl(100) beobachtet. Es wird ein Modell beschrieben, in dem Xe durch Kr aus der ersten in die zweite Lage verschoben wird. Der Prozeß findet bereits nachweisbar für  $\Theta_{Xe} < 1ML$  statt. Alle Ergebnisse sind damit konsistent beschreibbar.

Für die Messungen dieser Arbeit wurde ein SPA–LEED umgebaut und um einen neu entwickelten optischen Detektor erweitert. Die Transferweite des Geräts beträgt  $\sim 800 \text{ \AA}$ . Die Dynamik von  $10^3$  kann durch Variation der Meßzeit noch gesteigert werden. Unter den Meßbedingungen dieser Arbeit beträgt der Zeitgewinn einen Faktor  $10^1$ . Er kann durch den vorgesehenen Einbau eines Channelplate auf  $10^3$  gesteigert werden.

# Abstract

The hysteresis of the first order phase transition of rare gas 2D condensation was studied with SPA–LEED for the three pure systems Xe, Kr, Ar on NaCl(100). The width of the hysteresis loop,  $w$ , scales with the heating rate,  $R$ , via a power law  $w \propto R^\alpha$ . Both the measured exponents ( $\alpha \sim 0.4$ ), and the analysis of the coverage increase with time, are in agreement with a simple growth model by Lyuksyutov [30]. This model assumes fast initial nucleation with constant nuclei density followed by island growth with  $dL/dt \propto \mu$ . The consequences of the assumptions of the model are discussed. The results are explained by heterogenous nucleation at defects and the important contribution of adsorption in the second layer to the island growth.

The mixture system Xe+Kr/NaCl(100) was studied with SPA–LEED and TDS in the ranges of preadsorbed coverage  $0ML \leq \Theta_{Xe} \leq 3ML$ , isobar gas pressure  $10^{-7}mbar \leq p_{Kr} \leq 10^{-6}mbar$  and temperature  $35K \leq T \leq 60K$ . No new ordered structures were observed.

$\Theta_{Xe} < 1ML$ : The phase transition of the Kr 2D condensation is shifted to higher transition temperature and broadens for the mixtures. Atomic mixture is confirmed by the observation of a continuously varying average lattice constant. A miscibility gap depending on  $T$ ,  $p_{Kr}$  and  $\Theta_{Xe}$  is found. At  $T_c$  the solubilities are  $s_{Kr} \sim 0.2$  and  $s_{Xe} \sim 0.3$ . For  $p_{Kr} > 5 \cdot 10^{-7}mbar$  the miscibility gap closes at  $T < T_c$  prior to the transition to a Kr 3D layer. The 3D layer grows with square symmetry on top of Kr islands instead of hexagonal on top of Xe islands. TDS series show the Kr desorption changes from zero to first order with increasing  $\Theta_{Xe}$ . This is explained with the reduced Kr mobility. Constant binding energies and frequency factors for a broad range in  $\Theta_{Kr}$  are due to demixing. But as  $\Theta_{Kr} \rightarrow 0$  both quantities increase indicating mixing.

$\Theta_{Xe} \geq 1ML$ : LEED data show the adsorption of the Kr 2D phase on top of NaCl(100). A model is proposed with Kr replacing Xe from the first into the second layer. This process is also present at  $\Theta_{Xe} < 1ML$ . All results are consistent with this model.

A new high resolution optical detector was developed and integrated into a SPA–LEED system for the measurements described in this Thesis. Its transfer width is  $\sim 800 \text{ \AA}$ . Its dynamic range  $10^3$  can be increased by varying the gate-time. For typical experiments in this work a factor of  $10^1$  was gained for the measurement time. The gain in measurement time will increase to  $10^3$  by adding a channel plate already included as option in the design.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	2
2.1.1	Die Polanyi–Wigner–Gleichung . . . . .	3
2.1.2	Die Reaktionsordnung . . . . .	3
2.1.3	Transition State Theory . . . . .	4
2.1.4	Thermodynamisches Modell . . . . .	7
2.1.5	Gleichgewichtsansatz . . . . .	8
2.1.6	Zwei–Phasen–Modell . . . . .	8
2.1.7	Auswertung von TDS–Spektren . . . . .	10
	2.1.7.1 Isosterenanalyse . . . . .	11
	2.1.7.2 Leading–Edge–Methode . . . . .	12
2.2	LEED . . . . .	12
2.2.1	Kinematische Streutheorie . . . . .	12
2.2.2	Autokorrelationsfunktion . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>16</b>
3.1	Die UHV–Kammer . . . . .	16
3.2	Manipulator und Probenhalterung . . . . .	17
3.3	Ge– und NaCl–Präparation . . . . .	18
3.4	Temperaturmessung und –regelung . . . . .	19
3.5	Aufbau der Gasdusche . . . . .	19
3.5.1	Charakterisierung der Gasdusche . . . . .	20
3.6	Optischer Detektor . . . . .	21
3.6.1	Umbau des SPA–LEED . . . . .	22
3.6.2	Aufbau des optischen Detektors . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Die reinen Adsorbatsysteme</b>	<b>29</b>
4.1	Einleitung . . . . .	29
4.2	Xenon . . . . .	30
4.3	Krypton . . . . .	31
4.4	Argon . . . . .	34

4.5	Gemeinsame Betrachtung: Trends . . . . .	34
4.6	Eigene neue Ergebnisse zu Krypton . . . . .	36
4.6.1	Adsorption der Monolage in zwei Schritten . . . . .	36
4.6.2	Diskussion . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Hysterese bei der Monolagen-Adsorption</b>	<b>37</b>
5.1	Einleitung . . . . .	37
5.2	Analogie zu magnetischen Systemen . . . . .	38
5.3	Modellmäßige Beschreibung der Hysterese . . . . .	40
5.3.1	Beschreibung der Adsorption . . . . .	40
5.3.2	Beschreibung der Desorption . . . . .	41
5.3.3	Universelles Potenzgesetz für Phasenübergänge 1.Ordnung . . . . .	41
5.3.4	Beschreibung mit linearer Heizrate . . . . .	43
5.4	Messungen zu Adsorptions-Hysteresen . . . . .	44
5.4.1	Xenon . . . . .	45
5.4.2	Krypton . . . . .	46
5.4.3	Argon . . . . .	48
5.5	Auswertung . . . . .	52
5.5.1	Bestimmung des Exponenten $\alpha$ . . . . .	52
5.5.2	Analyse der zeitlichen Intensitätsentwicklung . . . . .	55
5.6	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	58
5.6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	58
5.6.2	Diskussion der Nukleation . . . . .	59
5.6.3	Diskussion des Inselwachstums . . . . .	60
5.6.4	Vergleich mit magnetischen Systemen . . . . .	62
5.6.5	Zusammenfassung der Diskussion . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Das Mischsystem Kr+Xe/NaCl(100)</b>	<b>64</b>
6.1	Einleitung . . . . .	64
6.2	Mischung, Mischungslücke und Gitterkonstante . . . . .	65
6.3	TDS-Daten . . . . .	68
6.3.1	Messungen von Eichmann . . . . .	69
6.3.2	Eigene Messungen . . . . .	72
6.4	Diskussion der TDS-Daten . . . . .	74
6.4.1	Diskussion der qualitativen Ergebnisse . . . . .	74
6.4.2	Qualitativer Vergleich zu TDS-Messungen mit Defekten . . . . .	76
6.4.3	Diskussion der quantitativen Ergebnisse . . . . .	77
6.4.4	Quantitativer Vergleich zu TDS-Messungen mit Defekten . . . . .	80
6.4.5	Modell für $\Theta_{Xe} = 1ML$ . . . . .	81
6.5	LEED-Daten . . . . .	82
6.5.1	Zur experimentellen Vorgehensweise . . . . .	83
6.5.2	2D-Scans: Keine neuen Überstrukturen . . . . .	84

6.5.3	1D-Scans: Änderung der mittl. Gitterkonstanten . . . . .	87
6.5.3.1	Beispiele für 1D-Scans . . . . .	87
6.5.3.2	Mischung mit und ohne Mischungslücke . . . . .	89
6.5.4	Messungen zur Xenon-Voradsorption . . . . .	89
6.5.4.1	Intensitäts-Änderungen bei Xe-Adsorption . . . . .	89
6.5.4.2	Einfluß von Meßstrahl und Temperatur auf $\Theta_{Xe}$ . . . . .	91
6.5.4.3	Konsequenzen für die weiteren Messungen . . . . .	92
6.5.5	Intensitäts-Isobaren: $\Theta_{Xe}$ -Abhängigkeit . . . . .	93
6.5.5.1	Zur experimentellen Durchführung . . . . .	93
6.5.5.2	Temperaturachse und Zeitrichtung . . . . .	97
6.5.5.3	Beschreibung der reinen Kr-Adsorption . . . . .	97
6.5.5.4	Beschreibung der Misch-Adsorption . . . . .	97
6.5.5.5	Erste einfache Modellbildung . . . . .	99
6.5.5.6	Beschreibung des Übergangs zur Kr-Multilage . . . . .	100
6.5.5.7	Ergebnisse zu $\Theta_{Xe} > 1ML$ . . . . .	101
6.5.5.8	Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen	101
6.5.6	SPA-LEED-Profilserien: $\Theta_{Xe}$ - und $p_{Kr}$ - Abhängigkeit . . . . .	101
6.5.6.1	Beispiele für 1D-Profilserien . . . . .	101
6.5.6.2	Zum Fitten der Profile . . . . .	103
6.5.6.3	Ergebnisse der Profil-Auswertung . . . . .	104
6.5.6.4	Beschreibung zu $p_{Kr} > 5 \cdot 10^{-7} mbar$ . . . . .	104
6.5.6.5	Beschreibung zu $p_{Kr} < 5 \cdot 10^{-7} mbar$ . . . . .	106
6.5.6.6	Beispielhafte Darstellung zu $T = const$ . . . . .	107
6.5.6.7	Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen	107
6.5.7	Messungen mit dem optischen Detektor . . . . .	111
6.5.7.1	Vorteile der optischen Detektion . . . . .	111
6.5.7.2	Beispiele für 2D-Profilserien . . . . .	112
6.5.7.3	Neues Ergebnis aus 2D-Profilen . . . . .	114
6.5.7.4	Beispiele für Isobaren der integralen Intensität . . . . .	114
6.5.7.5	Beispiele für 1D-Scans aus 2D-Profilen . . . . .	116
6.5.8	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	118
6.5.8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	118
6.5.8.2	Diskussion der mittleren Strukturgrößen . . . . .	119
6.5.8.3	Diskussion der Verschiebung von Xe in die 2. Lage	119
6.5.8.4	Diskussion der Isobaren der Mischschicht . . . . .	121
6.5.8.5	Diskussion der Löslichkeiten am Phasenübergang	122
6.5.8.6	Diskussion des Verhaltens unterhalb $T_c$ . . . . .	123
6.6	Abschließende Diskussion . . . . .	124
6.6.1	Vergleich von TDS- und LEED-Ergebnissen . . . . .	124
6.6.2	Vergleich mit anderen Mischsystemen . . . . .	126

# Abkürzungsverzeichnis

1D, 2D, 3D	ein-, zwei-, dreidimensional
AES	Auger Electron Spectroscopy
BZ	Brillouin Zone
CCD	Charge Coupled Device
FWHM	Full Width at Half Maximum
HAS	Helium Atom Scattering
HOC	High Order Commensurate
IR	Infra Red
IV	Intensity versus Voltage
l-He	liquid Helium
l-N <sub>2</sub>	liquid Nitrogen
LEED	Low Energy Electron Diffraction
ML	Monolayer
NN	Next Neighbor
PWG	Polanyi-Wigner-Gleichung
SPA-LEED	Spot Profile Analysis - LEED
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
WW	Wechselwirkung
XAES	X-ray induced AES

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Adsorption von Edelgasschichten stellt ein Modellsystem für grundlegende Untersuchungen zur Adsorption dar, da die Wechselwirkung zwischen den Teilchen als van-der-Waals-Kräfte für viele Betrachtungen mit einfachen Potentialen hinreichend gut beschreibbar sind. Damit ermöglichen sie einen einfachen theoretischen Zugang zur Beschreibung der Experimente. Rechnungen und Messungen können dann verglichen werden.

In dieser Arbeit werden zwei solche grundlegenden Experimente durchgeführt. Die Wahl des Substrats NaCl(100) ist dabei zum einen mit den vorhandenen Vorkenntnissen und Erfahrungen zu begründen, zum anderen wiederum mit dem Modellcharakter als Beispiel für eine Isolatoroberfläche.

Im ersten Teil der Messungen wird eine prinzipielle Untersuchung an Phasenübergängen 1.Ordnung vorgenommen. Dazu werden an allen drei reinen Edelgassysteme die Hysteresen bei der Adsorption der Monolage vermessen. Das zur Beschreibung herangezogene Modell von Lyuksyutov [30] macht wenige einfache Annahmen über das bei der Adsorption ablaufende Inselwachstum. Diese Annahmen werden genau zu diskutieren sein. Aufgrund universaler Eigenschaften von Phasenübergängen ermöglicht ihre Untersuchung häufig den Vergleich mit ganz anderen physikalischen Systemen, die aber den gleichen Gesetzen gehorchen. Hier können die Ergebnisse des Adsorptionsexperiments mit magnetischen Hysteresen verglichen werden.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit dem Mischungsverhalten der beiden Edelgase Krypton und Xenon auf der NaCl(100)-Oberfläche. In der Literatur finden sich verschiedene Beispiele für Mischung und Entmischung von Edelgasen auf metallischen oder halbleitenden Oberflächen. Auf einer Isolatorfläche sind noch keine solchen Experimente berichtet worden. Dabei stellt den besonderen Reiz dieses Systems das Spannungsfeld zwischen der vierzähligen Unterlage und der sechszähligen Struktur der Edelgasfestkörper dar. Aus der Vielzahl der Variablen (Temperatur, Druck, Struktur, Ordnung etc.) entsteht ein großer Parameterraum, der untersucht werden kann. Das stellt in diesem Umfang auch eine experimentelle Herausforderung dar.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen gegeben werden, auf denen die in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden basieren. Diese sind im wesentlichen die *Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)* und die Beugung niederenergetischer Elektronen (*LEED*).

### 2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie

Thermische Desorption beschreibt den physikalischen Vorgang, bei dem ein Adsorbatteilchen durch Erhöhung der Substrattemperatur aus einem gebundenen Zustand in die Gasphase überführt wird. Die im folgenden gemachten Ausführungen zur TDS folgen im wesentlichen der Darstellung von Ernst [13].

Die Adsorptionskinetik von Atomen und Molekülen und die Struktur des Adsorbats wird bestimmt durch das Verhältnis der Stärke der Wechselwirkung von Adsorbat-Substrat zur Stärke der lateralen Wechselwirkung der Adsorbatteilchen untereinander. Es wird dabei unterschieden zwischen chemisorbierten (Bindungsenergie ca. 1 eV/Molekül) und physisorbierten Systemen, bei denen die Bindungsenergie ca. eine Größenordnung kleiner ist und durch die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung bestimmt wird. Letztere beruht auf der Tatsache, daß die Ladungsverteilung von Atomen fluktuiert und sich temporäre Dipole ausbilden, die eine attraktive Wechselwirkung ausüben [42]. Der attraktive Teil dieser Wechselwirkung ist proportional zu  $r^{-6}$  ( $r$  ist der Abstand der wechselwirkenden Teilchen). Für kleine Abstände dominiert die Pauli-Repulsion, die proportional zu  $r^{-12}$  angesetzt werden kann. Die Summe beider Terme ergibt das sog. Lennard-Jones-Potential:

$$V(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (2.1)$$

Die in diesem Kapitel beschriebenen Modelle setzen Gleichgewicht im Ausgangszustand der Desorption voraus. Zur Charakterisierung des Ausgangszustan-

des des Adsorbatsystems genügen deshalb Teilchenzahl und Temperatur, während die Desorption selbst einen Nichtgleichgewichtsprozeß darstellt.

### 2.1.1 Die Polanyi–Wigner–Gleichung

Beschrieben wird die thermische Desorption durch eine einfache, zentrale Raten-gleichung:

$$R := -\frac{dN}{dt} = N^m \cdot k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_D}{kT}\right)} \quad (2.2)$$

Hierbei bedeuten  $R$  die Desorptionsrate,  $N$  die Anzahl der adsorbierten Teilchen und  $m$  die Reaktionsordnung.

Der Proportionalitätsfaktor  $k_0$  wird interpretiert als eine Art „Versuchsfrequenz“ des Atoms, mit der es versucht, die Oberfläche zu verlassen.  $E_D$  ist die maximale auf dem Weg der Desorption auftretende Energiedifferenz. Liegt zwischen Gasphase und Bindungszustand ein Maximum, so spricht man von aktivierter Desorption, im anderen Fall entspricht  $E_D$  direkt der Bindungsenergie.

### 2.1.2 Die Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung  $m$  gibt Aufschluß über die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsrate. Aus ihrem Zahlenwert kann man Informationen über die bei der Desorption ablaufenden Prozesse und beteiligten Wechselwirkungen gewinnen. Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung muß berücksichtigt werden, daß mit dem Faktor  $N^m$  nicht die gesamte Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsrate erfaßt wird, denn  $m$ ,  $k_0$  und  $E_D$  können mit der Bedeckung variieren. Im folgenden sollen einige Fälle mit bestimmter Reaktionsordnung erläutert werden:

Die Reaktionsordnung  $m = 0$  bedeutet bedeckungsunabhängige Desorption, was z.B. für sehr große Anfangsbedeckungen (Multilagen) gilt, da hier ein praktisch unendliches Reservoir an Adsorbateilchen zur Verfügung steht. Ein weiterer Fall, für den  $m=0$  gilt, wird bei dem noch folgenden Zwei-Phasen-Modell erwähnt. Die Desorptionsspektren verschiedener Anfangsbedeckungen weisen bei bedeckungsunabhängiger Desorption eine gemeinsame Anstiegsflanke und einen sehr steilen Abfall der Desorptionsrate auf. Das Maximum der Desorptionsspeaks verschiebt sich dabei mit steigender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen.

Eine Reaktionsordnung von  $m = 0.5$  läßt sich durch Desorption vom Rand kreisförmiger Inseln erklären, da in diesem Fall die Desorptionsrate zum Gesamtumfang aller Inseln und damit zur Wurzel der gesamten Inselfäche, also auch zur Wurzel der Bedeckung proportional sein muß.

Für  $m=1$  ist die Desorptionsrate direkt proportional zur Bedeckung. Dies trifft z.B. für sehr kleine Bedeckungen zu, bei denen die laterale Wechselwirkung der Adsorbateilchen wegen der großen mittleren Abstände voneinander

vernachlässigbar ist. Die entsprechenden Spektren zeichnen sich durch konstante Peakpositionen aus. Die bedeckungsunabhängige ansteigende Flanke ist dann nicht mehr zu beobachten und die Desorptionsspeaks nehmen eine nahezu symmetrische Form an.

### 2.1.3 Transition State Theory

Die Theorie des Übergangszustandes, die von Glasstone, Laidler und Eyring [14] entwickelt wurde, beschreibt die Reaktionskinetik beim Übergang zweier Reaktionspartner A und B zum Reaktionsprodukt AB. Dabei soll ein Übergangszustand  $AB_{Trans}$  durchlaufen werden. Aus der Lage und der Entartung der Energieniveaus in den beiden Potentialtöpfen (Ausgangs- und Endzustand) können die dazugehörigen Zustandssummen berechnet werden.  $E_D$  sei die Höhe der Barriere zwischen beiden Potentialtöpfen, auf deren Scheitelpunkt der Übergangszustand liegen soll.

Hauptannahme der Theorie des Übergangszustandes ist, daß sich Ausgangs- und Übergangszustand stets im Gleichgewicht befinden. Folglich läßt sich eine Gleichgewichtskonstante der Reaktion definieren:

$$K = \frac{n_{Trans}}{n_A n_B} \quad (2.3)$$

$n_A, n_B, n_{Trans} \dots$  Konzentrationen der Reaktionspartner

Diese Größe kann auch durch die entsprechenden Zustandssummen ausgedrückt werden:

$$K = \frac{Z_{Trans^*}/V}{Z_A Z_B / V} = \frac{Z_{Trans'}/V}{Z_A Z_B / V} \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (2.4)$$

Im mittleren Term ist die Zustandssumme  $Z_{Trans'}$  mit einem \* versehen. Dies soll andeuten, daß sie sich auf einen anderen Energienullpunkt bezieht als die beiden anderen Zustandssummen. Um dies zu ändern, wurde der Exponentialterm auf der rechten Seite von Gl. (2.4) aus  $Z_{Trans^*}$  extrahiert.

Das Überschreiten der Potentialbarriere kann als eindimensionale Translation aufgefaßt werden. Die mittlere Geschwindigkeit der Reaktionspartner in einer kleinen Umgebung  $\delta$  erhält man dabei durch Integration über die thermische Geschwindigkeitsverteilung:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{eff}}} \quad (2.5)$$

$m_{eff}$  steht dabei für die effektive Masse in Richtung der Reaktionskoordinate des aktivierten Zustands. Für seine Lebensdauer  $\tau = \delta/\bar{v}$  ergibt sich:

$$\tau = \delta \cdot \sqrt{\frac{2\pi m_{eff}}{kT}} \quad (2.6)$$

Nun muß eine zweite wesentliche Annahme der Transition State Theory gemacht werden, um das Aufstellen einer Rategleichung für die Reaktionsrate  $r$  zu ermöglichen: Der Übergangszustand  $AB_{Trans}$  ist ein „point of no return“. Teilchen durchlaufen den Übergangszustand mit einer Wahrscheinlichkeit  $w$  oder werden mit  $(1 - w)$  reflektiert. Nach dem Passieren dieses Zustandes können die transmittierten Teilchen nicht mehr in den Ausgangszustand gelangen. Nun läßt sich die Reaktionsrate  $r$  wie folgt formulieren:

$$r = r_0 n_A n_B = \frac{n_{Trans} w}{\tau} \quad (2.7)$$

Für  $r_0$  ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (2.3) und Gl. (2.4) :

$$r_0 = \frac{Z_{Trans'}}{Z_A Z_B} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{eff}}} \frac{w}{\delta} e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (2.8)$$

Nach Abspalten des translatorischen Anteils  $z_T$  der Zustandssumme  $Z_{Trans'}$  in Richtung der Reaktionskoordinate

$$z_T = \sqrt{2\pi m_{eff} kT} \frac{\delta}{h} \quad (2.9)$$

erhält man für  $r_0$ :

$$r_0 = \frac{kT Z_{Trans} w}{h Z_A Z_B} \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (2.10)$$

$Z_{Trans}$  bezeichnet jetzt die auf zwei Dimensionen reduzierte Zustandssumme. Nimmt man den Fall an, daß beide Reaktionspartner gleich sind ( $n_A = n_B$ ), so ergibt sich für die Reaktionsrate:

$$r = n \cdot \frac{kT Z_{Trans} w}{h Z_{Adsorbat}} \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (2.11)$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Polanyi–Wigner–Gleichung, so erkennt man für den Frequenzfaktor  $k_0$  folgende Beziehung:

$$k_0 = \frac{kT Z_{Trans} w}{h Z_{Adsorbat}} \quad (2.12)$$

### Bestimmung der Zustandssummen:

Man bestimmt die Zustandssumme für das System aus entsprechend gewichteten Einteilchen–Zustandssummen. Diese setzen sich für den Fall, daß keine Kopplung vorliegt, aus den Anteilen von Translations–, Rotations– und Vibrationsfreiheitsgraden zusammen:

$$z = V z_T z_{Rot} z_{Vibr} \quad (2.13)$$

Wird die Zustandssumme des Übergangszustandes durch ein ideales Gas genähert, dann nimmt sie für ein  $N$ -Teilchen-System folgende Gestalt an:

$$Z_{Trans} = \frac{z^N}{N!} \quad (2.14)$$

Die Zustandssumme des Adsorbats läßt sich unter Annahme verschiedener Näherungen explizit angeben, was im folgenden gezeigt werden soll:

### 1. Bewegliches Adsorbat ohne Wechselwirkung

In diesem Fall wird auch die Adsorbatzustandssumme durch ein ideales Gas genähert und mit einer zweidimensionalen Translation beschrieben. Es gilt  $Z_{Adsorbat} = Z_{Trans}$ . Unter Vernachlässigung von Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden ergibt sich für die Reaktionsrate:

$$r = n \cdot w \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (2.15)$$

Für die Reaktionsordnung gilt  $m=1$ , da infolge der Kräftefreiheit zwischen den Adsorbateilchen die Reaktionsrate direkt proportional zur Bedeckung ist. Ein Vergleich mit der Polanyi-Wigner-Gleichung ergibt:

$$k_0 = w \frac{kT}{h} \quad (2.16)$$

Typische Werte des Frequenzfaktors liegen hier im Bereich  $k_0 = 10^{12} \dots 10^{13} \text{ s}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von 50–1000K.

### 2. Lokalisiertes Adsorbat ohne Wechselwirkung

Die Zustandssumme des Übergangszustandes wird wie im vorherigen Abschnitt durch die eines idealen Gases beschrieben. Die Adsorbateilchen sind in diesem Modell auf Gitterplätzen lokalisiert. Man spricht von einem 2D-Gittergas. Anstelle von Translationen treten nun also Vibrationen auf. In die Zustandssumme  $Z_{Adsorbat}$  gehen die Zahl der Substratgitterplätze ( $N_S$ ) und die Anzahl der mit Adsorbateilchen besetzten Gitterplätze ( $N_A$ ) sowie die Einteilchenzustandssummen  $z$  ein,

$$Z_{Adsorbat} = \frac{N_S!}{N_A!(N_S - N_A)!} z^{N_A} = \binom{N_S}{N_A} z^{N_A} \quad (2.17)$$

wobei die Einteilchenzustandssumme  $z$  im monoatomaren Fall nur noch einen zweidimensionalen Vibrationsanteil aufweist. In Gl. (2.17) sieht man, daß die Zustandssumme und damit die Desorptionsrate wegen der Abhängigkeit von  $N_A$  bedeckungsabhängig wird. Man erhält für den Frequenzfaktor:

$$k_0 = w \frac{kT}{h} \frac{z_T^2 \cdot z_{Rot} \cdot z_{vibr}}{(1 - \Theta) \cdot N_S} \quad \text{mit} \quad \Theta = \frac{N_A}{N_S} \quad (2.18)$$

Der Frequenzfaktor ist also bedeckungsabhängig und nimmt typische Werte zwischen  $10^{16}$  und  $10^{19} \text{s}^{-1}$  an [35, 36].

### 3. Lokalisiertes Adsorbat mit Wechselwirkung

In diesem Modell wird auch die Wechselwirkung der Adsorbatteilchen berücksichtigt (Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn). Sie kann durch ein 2D-Ising-Modell [15] beschrieben werden, wobei hier die Besetzungszahlen der Adsorptionsplätze den Spins im Ising-Modell entsprechen. Die Wechselwirkung wird in der Bragg-Williams- oder Molekularfeldtheorie durch ein mittleres, über alle Gitterplätze verteiltes Potential beschrieben. Für die Adsorbatzustandssumme gilt:

$$Z_{\text{Adsorbat}} = \binom{N_S}{N_A} z^{N_A} \cdot \exp\left(-cE_{NN} \frac{N_A^2}{2N_S kT}\right) \quad (2.19)$$

Dabei bedeuten  $c$  die Koordinationszahl und  $E_{NN}$  die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Adsorbatteilchen. Die Bedeckungsabhängigkeit im Exponentialterm in Gl. (2.19) muß zur Bindungsenergie  $E_D$  addiert werden, die dadurch ebenfalls bedeckungsabhängig wird.

In der quasichemischen Näherung wird die Paarwechselwirkung zweier Adsorbatteilchen exakt berechnet, allerdings werden Kräfte zwischen den einzelnen Paaren außer Acht gelassen. Auch in diesem Fall sind die Aktivierungsenergie der Desorption und der Frequenzfaktor bedeckungsabhängig.

Eine weitere Möglichkeit stellt ein nicht lokalisiertes Adsorbat mit Wechselwirkungen dar, die z.B. durch relativ hohe Bedeckungen erklärt werden können. Über einen großen Bedeckungsbereich innerhalb der Monolage beobachtet man dann Koexistenz einer 2D-Gasphase und einer kondensierten 2D-Phase.

#### 2.1.4 Thermodynamisches Modell

Menzel und Jelend interpretierten den Frequenzfaktor als einen Entropiebeitrag [20]. Auch in [5] wird der Frequenzfaktor in dieser Weise interpretiert. Grundlage des Ansatzes ist die Differenz der freien Enthalpie zwischen Ausgangs- und Übergangszustand  $\Delta G$ . Für die Desorptionsrate  $r$  gilt:

$$r = \frac{kT}{h} \cdot w \cdot e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \quad (2.20)$$

Setzt man  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \simeq E_D - T\Delta S$  in Gl.(2.20) ein, so erhält man:

$$r = \frac{kT}{h} \cdot w \cdot e^{\frac{\Delta S}{k}} \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (2.21)$$

Der Vergleich mit der Polanyi-Wigner-Gleichung ergibt für den Frequenzfaktor:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \cdot w \cdot e^{\frac{\Delta S}{k}} \quad (2.22)$$

### 2.1.5 Gleichgewichtsansatz

In den vorigen Abschnitten wurde u. a. die Größe  $w$  diskutiert, die die Wahrscheinlichkeit für das Passieren des Übergangszustandes darstellt. Sie soll im folgenden veranschaulicht werden. Dazu wird der folgende Gleichgewichtsansatz [7] benutzt: Stehen Adsorption und Desorption im Gleichgewicht, d. h. beide Raten sind gleich, so gibt es ein der Übergangswahrscheinlichkeit  $w$  entsprechendes Äquivalent bzgl. der Adsorption, nämlich den Haftfaktor  $S$ . Das postulierte Gleichgewicht liegt i. allg. nicht vor, da zwischen Adsorptions- und Desorptionsstrom eine Temperaturdifferenz besteht. Bei physisorbierten Edelgasen liegt die Substrattemperatur unter 100 K, während ein nicht eingekühlter Gasstrom bei Zimmertemperatur liegt. Trotzdem ist es sinnvoll von einem Gleichgewicht auszugehen, wenn die beiden Reaktionskanäle, Adsorption und Desorption, voneinander unbeeinflusst sind. Ist ein freier Teilchenaustausch zwischen Adsorbat und Gasphase möglich, so gleichen sich die chemischen Potentiale aus ( $\mu_{Ads} = \mu_{Gas}$ ). Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion gilt:

$$K = \frac{n_{Gas}}{n_{Ads}} = \frac{Z_{Gas}}{Z_{Ads}} \cdot e^{\frac{E_D}{kT}} \quad (2.23)$$

Da Adsorptions- und Desorptionsrate gleich sind, gilt:

$$r_{ads} = \frac{1}{4} S n_{Gas} \bar{v} = r_{Des} = n_{Ads} k_0 e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (2.24)$$

Dabei stellen  $\bar{v}$  mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen und  $S$  den Haftfaktor dar. Auflösen nach  $k_0$  liefert

$$k_0 = S \bar{v} \cdot \frac{Z_{Gas}}{Z_{Ads}} \quad (2.25)$$

Extrahiert man jetzt noch den translatorischen Anteil aus der Zustandssumme  $Z_{Gas}$ , so erhält man ein Ergebnis, das mit der Transition State Theory übereinstimmt. Folglich sind  $w$  und  $S$  äquivalent. Allerdings ist  $S$  in diesen Rechnungen der Haftfaktor unter Desorptionsbedingungen, also bei einer höheren Temperatur als bei der Adsorption.

### 2.1.6 Zwei-Phasen-Modell

In diesem Abschnitt soll ein Modell vorgestellt werden, das die Desorption aus der Monolage beschreibt. Es wurde von Payne und Kreuzer 1988 aus Nichtgleichgewichtsthermodynamik und Onsager-Näherung entwickelt.

In diesem Modell existieren drei Phasen auf der Oberfläche: eine kondensierte Phase, eine zweidimensionale Gasphase auf dem Substrat und eine zweidimensionale Gasphase auf der kondensierten Phase. Zudem soll Gleichgewicht mit der vierten Phase, der 3D-Gasphase, herrschen (Angleichung der chemischen Potentiale).

Darüber hinaus existieren noch eine Vielzahl weiterer Annahmen, die hier nicht im Detail diskutiert und in [28] nachgelesen werden können. Die verschiedenen Phasen sind noch einmal in Abb. 2.1 dargestellt.

In diesem System sollen nun die in Abb. 2.2 dargestellten Prozesse ablaufen. Dabei sind die  $t_i$  die den Übergängen entsprechenden Zeitkonstanten. Der Übergang aus der 2D-Gasphase ist mit zwei Indizes versehen, wobei  $t_{23}$  für Desorption aus der Gasphase auf dem Substrat und  $t_{23'}$  für Desorption aus der 2D-Gasphase, die sich auf der kondensierten 2D-Phase befindet, das Verhältnis dieser Zeitkonstanten wird durch die von außen vorgegebenen Parameter wie beispielsweise Bedeckung und Temperatur vorgegeben. Im Bereich einer vollen Monolage spielt die direkte Desorption aus der kondensierten 2D-Phase eine wesentlich größere Rolle als bei Bedeckungen, wo ein Austausch der kondensierten 2D-Phase mit der 2D-Gasphase und aus dieser die Desorption stattfindet.

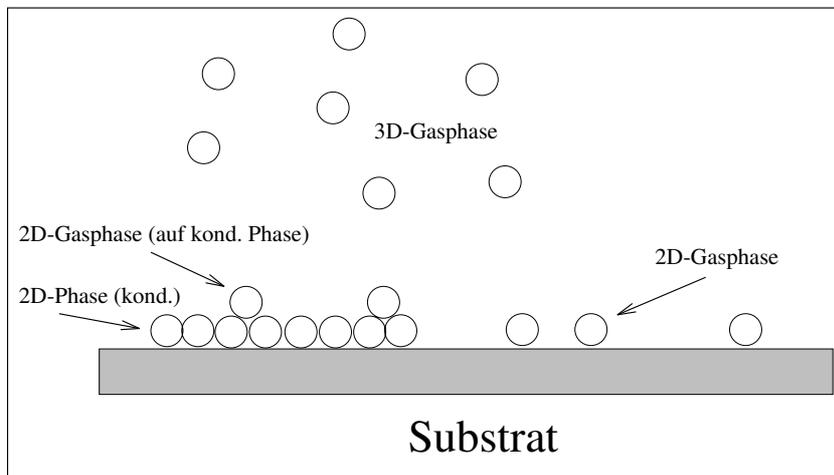


Abbildung 2.1: 2-Phasen-Modell der Monolage

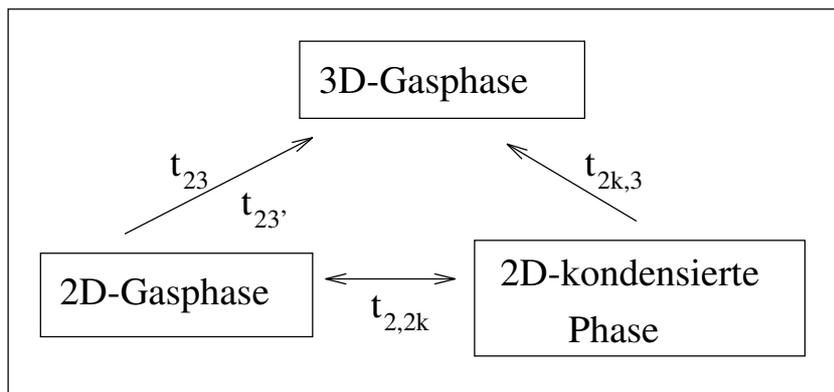


Abbildung 2.2: Desorption im 2-Phasen-Modell

Gilt z.B.  $t_{23} \ll t_{2k,2}$ , so stellt sich Desorption nullter Ordnung ein, da die aus der 2D-Gasphase verdampfenden Teilchen unmittelbar aus der 2D-kondensierten Phase nachgeliefert werden und die Desorption nicht von der Teilchenanzahl abhängt (solange man von einem “unendlichem Teilchenvorrat” ausgeht). Gilt andererseits  $t_{23} \gg t_{2k,2}$ , so hat die Desorption aus der 2D-kondensierten Phase einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der Gesamtdesorption und verlangsamt diese. Geht man davon aus, daß die Teilchen vom Rand kreisförmiger Inseln verdampfen, nimmt die nun bedeckungsabhängige Desorptionsordnung den Wert  $m = 0.5$  an.

Auf die Einzelheiten des Gleichungssystems und dessen Lösung mit Hilfe des Onsager-Ansatzes und der Nichtgleichgewichtsthermodynamik soll hier nicht weiter eingegangen werden, dies kann im Detail in [26, 28] nachgelesen werden. Stattdessen sollen hier die Ergebnisse des oben vorgestellten Modells diskutiert werden.

Unterschieden werden sollen an dieser Stelle gleiche bzw. unterschiedliche Haftkoeffizienten für die kondensierte 2D-Phase und die 2D-Gasphase. Im ersten Fall liegt im Koexistenzbereich der beiden Phasen bedeckungsunabhängige Desorption vor, die Bindungsenergien variieren mit der Bedeckung. Befindet man sich unterhalb des Koexistenzpunktes, d.h. es liegt nur die 2D-Gasphase vor, so bestimmt sich die Bindungsenergie aus der Verdampfung dieser Phase. Oberhalb des Koexistenzpunktes (entspricht ca.  $\Theta > 0.7$ ) wird im Experiment die Desorptionsenergie aus der kondensierten 2D-Phase ermittelt. Innerhalb des Koexistenzgebietes setzt sich die gemessene Bindungsenergie aus den beiden vorher genannten Anteilen zusammen und nimmt somit einen mittleren Wert zwischen Desorptionsenergien aus 2D-Gasphase und kondensierter 2D-Phase an.

Bei ungleichen Haftkoeffizienten ergibt sich eine von Null verschiedene Ordnung, also bedeckungsabhängige Desorption. Je nach Verhältnis der Haftfaktoren von kondensierter 2D-Phase  $s_1$ , 2D-Gasphase  $s_2$  und 2D-Gasphase auf der kondensierten Phase  $s_2'$  können folgende zwei Fälle eintreten: Für  $s_2 < s_1 + s_2'$  steigt die Desorptionsrate mit der Bedeckung, hingegen fällt diese im umgekehrten Fall  $s_2 > s_1 + s_2'$ . Im Koexistenzbereich liegt somit keine Desorption nullter Ordnung mehr vor, was anhand der TDS-Spektren aufgrund des Fehlens einer gemeinsamen ansteigenden Flanke zu erkennen ist. Unabhängig davon steigt jedoch mit zunehmender Startbedeckung die Temperatur, bei der das Desorptionsmaximum liegt, an.

### 2.1.7 Auswertung von TDS-Spektren

Die unten vorgestellten Methoden zur Auswertung von TDS-Spektren geben Aufschluß über Bindungsenergie, Frequenzfaktor und Desorptionsordnung, unter Umständen können auch Aussagen zum Wachstum gemacht werden.

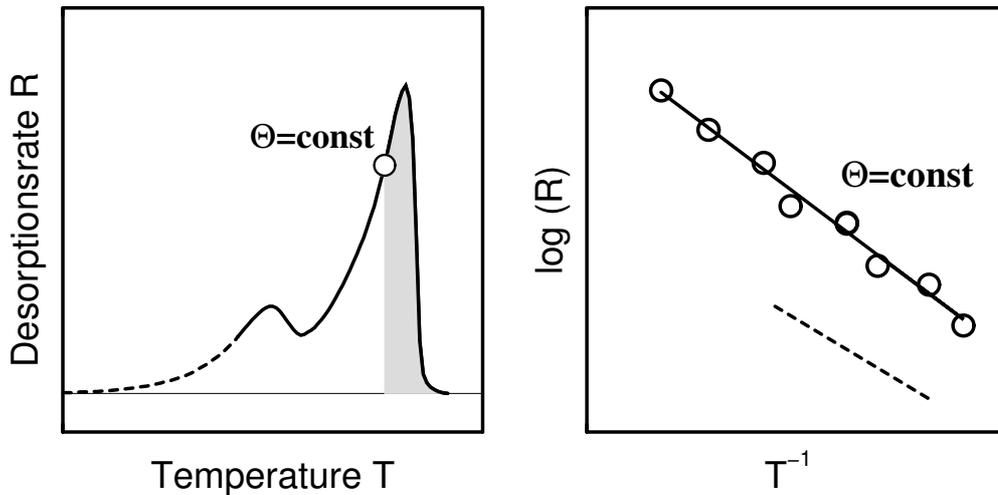


Abbildung 2.3: schematisch: Auswertung von TDS-Spektren (A) Rückwärtsintegration für Isothermenanalyse (*grau* unterlegter Bereich) und Leading Edge (*gestrichelter* Bereich) (B) Arrheniusplot für Isothermen (*Kreise*) und Leading Edge (*gestrichelt*)

### 2.1.7.1 Isothermenanalyse

Einfaches Logarithmieren der PWG liefert sofort folgende Gleichung:

$$\ln\left(-\frac{d\Theta}{dt}\right) = \ln C - \frac{E_D}{kT} \quad (2.26)$$

mit  $C = \Theta^m k_0$ . Die Bindungsenergie  $E_D$  lässt sich direkt aus Gl. (2.26) extrahieren. Dazu trägt man  $\ln(-d\Theta/dt)$  gegen  $1/T$  auf. Aus der so erhaltenen Gerade entnimmt man die Bindungsenergie der Geradensteigung und den (logarithmierten) Vorfaktor  $\ln C$  aus dem Achsenabschnitt. Aus diesem kann bei näherer Kenntnis der Reaktionsordnung auch noch der Frequenzfaktor  $k_0$  ermittelt werden.

Bei der Isothermenanalyse nimmt man eine ganze Serie von Spektren auf, wobei sich die einzelnen Aufnahmen in der Anfangsbedeckung unterscheiden. Für jeden dieser einzelnen Scans integriert man "rückwärts", bis eine feste Restbedeckung erreicht ist (siehe dazu Abb. 2.3 A). Damit erhält man aus jedem TDS-Spektrum ein Wertepaar Temperatur-Desorptionsrate, die in ein  $\log(R)-(1/T)$ -Diagramm (Arrheniusplot, s. Abb. 2.3 B) eingetragen werden. Für jede feste Restbedeckung ergibt sich eine Gerade, deren Steigung der Bindungsenergie entspricht. Voraussetzung ist, daß das für die Isothermenanalyse herangezogene Spektrum einer Bedeckung entspricht, die größer als die Restbedeckung ist, bis zu der integriert werden soll. Dieses Verfahren wird nun für verschiedene Restbedeckungen wiederholt, bei der die dieser Restbedeckung entsprechenden Bindungsenergien ermittelt werden.

Vorteil der Isotherenanalyse ist, daß zur Bestimmung der Bindungsenergie keinerlei Annahmen über Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeiten des Parameters  $C$  gemacht werden muß. Einzige Annahme ist, daß bei fester Restbedeckung der Adsorbatzustand stets der gleiche ist.

### 2.1.7.2 Leading-Edge-Methode

In diesem Fall ist der auszuwertende Teil eines aufgenommenen TDS-Spektrums ein kleiner Teil der ansteigenden Flanke (s. Abb. 2.3 A *gestrichelter Bereich*), da in diesem Bereich der präexponentielle Faktor in der PWG als bedeckungs- und temperaturunabhängig angenommen wird. Die Auswertung ist straight forward: man trägt für den eben beschriebenen Bereich  $\ln(R)$  gegen  $(1/T)$  auf. Wenn die gemachten Annahmen stimmen, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung der Bindungsenergie entspricht (Abb. 2.3 B).

Durch Anwendung dieses Verfahrens auf verschiedene Anfangsbedeckungen läßt sich ein großer Bedeckungsbereich durchlaufen. Das Problem liegt in der hohen Genauigkeit, die bei kleinen Desorptionsraten erforderlich ist, da in diesem Fall der Hintergrunddruck eine verhältnismäßig große Störung darstellt. Für Details zum Untergrundabzug aus diesen Spektren sei hier auf [12, 13] verwiesen.

## 2.2 LEED

Beugung langsamer Elektronen ist seit den ersten Experimenten von Davisson und Germer 1927 [9] zu einer Standardmethode in der Untersuchung von Festkörperoberflächen geworden. Bei einer Elektronenenergie von ca. 20–500 eV liegen die de Broglie-Wellenlänge im Bereich atomarer Abstände und die Eindringtiefe in den Kristall bei ca. 20 Å (ca. 5 Atomlagen), so daß die Methode sowohl oberflächenempfindlich als auch atomar auflösend ist. Um eine exakte Berechnung der Streuintensitäten zu gewährleisten, müssen aufgrund des großen Streuquerschnitts Vielfachstreuprozesse berücksichtigt werden, was im Rahmen der *dynamischen LEED-Theorie* abgehandelt wird. Meist ist jedoch die einfachere *kinematische Näherung* ausreichend genau, weshalb diese kurze Einführung auch auf sie beschränkt sein soll. Mit der kinematischen Beugungstheorie kann aus Ort und Profilform der beobachteten Reflexe auf langreichweitige Ordnungen und Art und Verteilung von Oberflächendefekten geschlossen werden. Weiterführende Literatur ist z.B. in [17, 45] zu finden.

### 2.2.1 Kinematische Streutheorie

Ausgangspunkt ist die Unterteilung der Oberfläche in identische Einheitszellen unter Berücksichtigung tieferer Schichten. Ferner nimmt man an, daß das einfallende Elektron genau einmal an einer solchen Einheitszelle gestreut wird. Die

Streuintensität  $I$  ergibt sich als Quadrat der Streuamplitude  $A$ . Diese wird als Summation über alle Einheitszellen berechnet, wobei  $\vec{R}_n$  den Ortsvektor der Einheitszelle  $n$  bezeichnet :

$$A = \sum_n f_n \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \quad , \quad \vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (2.27)$$

$\vec{K}$  wird *Streuvektor* genannt und ist der Differenzvektor aus einfallender und gestreuter Welle. Den präexponentiellen Faktor  $f_n$  bezeichnet man als *Formfaktor*, der näherungsweise auch Vielfachstreuprozesse innerhalb einer Einheitszelle berücksichtigt. Quadrieren von Gl. (2.27) ergibt die Streuintensität  $I$  :

$$\begin{aligned} I(\vec{K}, \vec{k}_i) = |A|^2 &= \sum_{n,m} f_n f_m^* \cdot e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \\ &= |f(\vec{K}, \vec{k}_i)|^2 \cdot \sum_{n,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_{n+m} - \vec{r}_m)} \\ &=: F \cdot G \end{aligned} \quad (2.28)$$

$F$  und  $G$  nennt man *Formfaktor* und *Gitterfaktor*. Aus Experimenten weiß man, daß der Formfaktor i. allg. stark von der Elektronenenergie, jedoch kaum von der Komponente  $K_{\parallel}$  parallel zur Oberfläche abhängt. Aus diesem Grund bestimmt der Gitterfaktor  $G$  im wesentlichen das Reflexprofil. Aus Analyse dieses Profils ist es also zum einen möglich, die Verteilung der Einheitszellen und deren typische Abstände zu bestimmen, andererseits gibt sie Aufschluß über Art und Verteilung von Defekten.

## 2.2.2 Autokorrelationsfunktion

Die Anordnung der Einheitszellen an der Kristalloberfläche läßt sich beschreiben durch die Gitterfunktion  $g$  in der folgenden Weise :

$$g(\vec{r}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (2.29)$$

mit  $\delta$  als Dirac'scher Deltafunktion. Eingesetzt in den Gitterfaktor ergibt dies

$$G(\vec{K}) = \left| \int d^3r g(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right|^2 = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3r \Phi(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (2.30)$$

mit der *Autokorrelationsfunktion*

$$\Phi(\vec{r}) := (2\pi)^{\frac{3}{2}} \int d^3r' g(\vec{r}') g(\vec{r} + \vec{r}') \quad (2.31)$$

Die Autokorrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, zwei Streuer im Abstand  $\vec{r}$  zu finden. Sie läßt sich also eindeutig aus der Gitterfunktion herleiten und stellt die Fouriertransformierte des Gitterfaktors dar. Aus diesem Grund kann

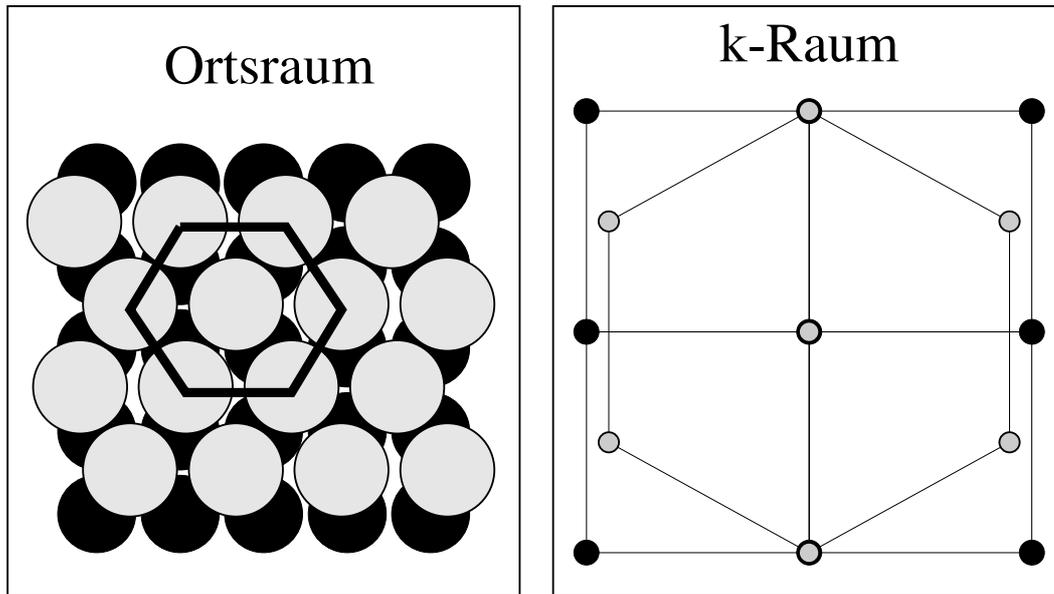


Abbildung 2.4: schematisch: Ortsraum und K-Raum (A) Anordnung der Atome in erster und zweiter Lage im Ortsraum (B) Beugungsbild von (A). Die schwarzen Reflexe gehören zum 4-zähligen Substrat, die grauen zum Adsorbat mit hexagonaler Struktur.

man sie aus der Intensität errechnen und sie ist die umfassendste Information, die das Beugungsexperiment liefern kann.

In Abb. 2.4 sind noch einmal der Ortsraum und das entsprechende Beugungsbild einander gegenübergestellt. Man kann an diesem Beispiel deutlich erkennen, daß vom Beugungsbild (K-Raum) auf die Einheitszelle im Ortsraum geschlossen werden kann, beide gehen durch Fouriertransformation ineinander über. Das Beispiel in Abb. 2.4 entspricht schematisch einer hexagonalen Struktur auf einem vierzähligen Substrat, wie sie für Xe/NaCl(100) gefunden wird (vgl. dazu 4) .

Der reziproke Zusammenhang zwischen Abstand und Breite der Beugungsreflexe mit Größen im Ortsraum wird in Abb. 2.5 veranschaulicht. Aus der Lage der Beugungsreflexe im K-Raum läßt sich die Periodizitätslänge von geordneten Bereichen auf der Oberfläche bestimmen. Dies ist im einfachsten Fall die Gitterkonstante  $a$  vom Substrat oder Adsorbat. Der Abstand zweier Reflexe entspricht dabei (bis auf einen konstanten Faktor) dem reziproken Wert der Gitterkonstante.

Auch aus der Profilform lassen sich viele Eigenschaften der Oberfläche gewinnen, beispielsweise von Defekten, Rauigkeit und Mosaik (siehe dazu [17]). Das einfachste ist hierbei die Profildicke (gemessen auf halber Höhe der vollen Intensität des Reflexes), deren Reziprokes der mittleren Terrassengröße entspricht. D.h., je schärfer die Reflexe, desto größer sind die geordneten Bereiche und desto perfekter ist die Oberfläche. In dieser Arbeit werden lediglich Informationen aus der Position  $k_0$  und der Profildicke benutzt.

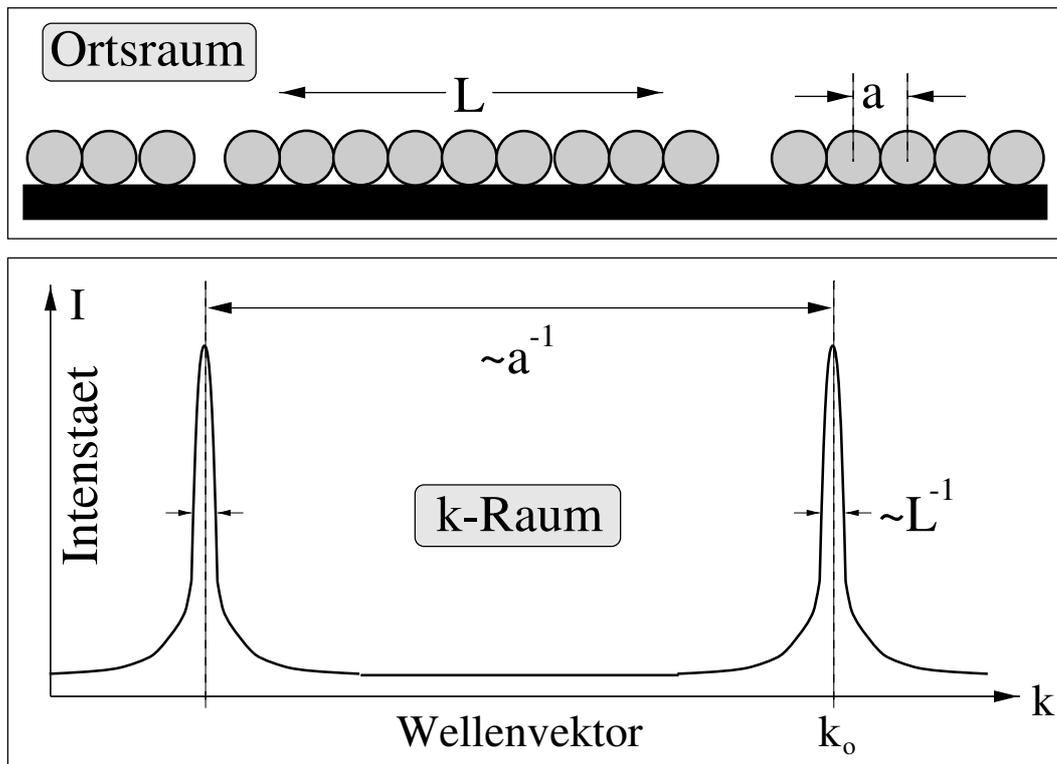


Abbildung 2.5: Verhältnis und Zusammenhang der Größen im Ortsraum und im Beugungsbild

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

### 3.1 Die UHV-Kammer

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an einer zur magnetischen Abschirmung mit  $\mu$ -Metall ausgekleideten Edelstahlkammer durchgeführt.

Zur Vakuumerzeugung war der Rezipient mit einer Ionengetterpumpe, einem Titansublimator (1000 l/sec) und einer Turbomolekularpumpe (180 l/sec, mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe) ausgestattet, in der ein Enddruck von ca.  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht wurde. Die Druckmessung erfolgte mit einem Ionisationsmanometer, welches in einem Druckbereich von  $3 \cdot 10^{-11}$  bis  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar arbeitete.

In Abb. 3.1 sind die einzelnen Meßinstrumente der Hauptkammer dargestellt. Dazu gehören ein SPA-LEED, ein Massenspektrometer zur Kontrolle des Restgases und ein Augerelektronenspektrometer zur Überprüfung der chemischen Reinheit des Substrats. Als weitere wichtige Bestandteile sind noch eine Ionenkanone zur Reinigung (*Sputtern*) des Kristalls und ein NaCl-Verdampfer zur Erzeugung epitaktischer Salzsichten zu nennen. An die Hauptkammer schloß sich über ein Preßluftventil das Dosiersystem an, welches zum Gaseinlaß von Argon, Krypton und Xenon dient und ebenfalls mittels einer Turbomolekularpumpe (60 l/sec) gepumpt wurde. Der Gaseinlaß erfolgt über eine zylindersymmetrische Gasdusche, die sich vor dem SPA-LEED befindet. Damit kann hier lokal ein höherer Druck vor dem Kristall eingestellt werden, als der Druckanstieg in der restlichen Kammer beträgt.

Verwendet wurde ein umgebautes, hochauflösendes SPA-LEED der Firma Leybold. Durch den Umbau ist das Gerät einerseits im Channeltron-Modus zu betreiben, andererseits kann auf optische Detektion mittels eines kleinen Leuchtschirms und einer CCD-Kamera umgeschaltet werden. Eine Beschreibung des normalen Gerätes ist in [38] zu finden. Das umgebaute System wird Kap. 3.6.1 vorgestellt.

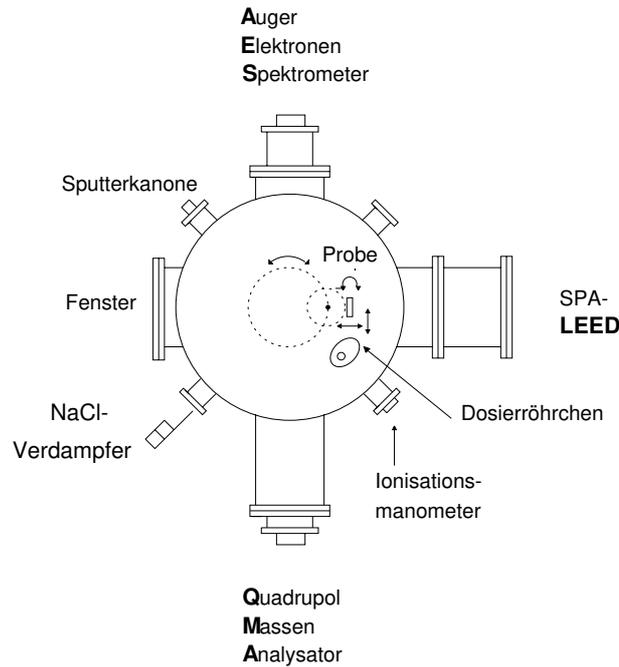


Abbildung 3.1: Schnitt durch die Meßebeene der Hauptkammer

## 3.2 Manipulator und Probenhalterung

Die gesamte Probenhalterung konnte mittels einer zweiachsigen, zweistufig differentiell gepumpten Drehdurchführung gedreht werden, um den Kristall vor das jeweilige Meßinstrument fahren zu können (siehe Abb. 3.1). An dem Manipulator war ein Kupfer-Kryostat montiert, der für Betrieb mit flüssigem Helium und flüssigem Stickstoff ausgelegt ist. Mit dieser Vorrichtung konnte die Probe im l-He-Betrieb auf ca. 20 K, im l-N<sub>2</sub>-Betrieb (für die in-situ Präparation des Kristalls) auf ca. 80 K eingekühlt werden.

Der Germaniumkristall (ca. Ø10mm, 1 mm dick) wurde mittels eines Molybdänrahmens befestigt. Dieser Rahmen bestand aus einer massiven Platte und einem Kreisring, zwischen die der Kristall mit sechs Titanschrauben geklemmt wurde. Die Platte war auf der kristallzugewandten Seite poliert, um eine bessere Wärmeankopplung zu erzielen. Auf der den Filamenten zugewandten Seite wurde auf Polieren verzichtet, um die Wärmereflexion herabzusetzen. Beide Teile des Rahmens wurden vorher mehrere Stunden plangeglüht, um Materialverspannungen soweit wie möglich herabzusetzen.

Diese Vorrichtung wurde dann an den Kryostaten geschraubt und mittels eines Saphirplättchens elektrisch und thermisch isoliert. Geheizt wurde durch zwei Filamente (100 Watt), die sich hinter dem Kristall befanden. Durch den oben erwähnten (elektrisch isolierenden) Saphir sind zwei Arten von Heizung möglich: Strahlungsheizung und Heizen per Elektronenstoß. Für Elektronenstoßheizung

konnte der Kristall auf ein Hochspannungspotential von bis zu 1 kV gelegt werden. Zusätzlich befindet sich zwischen Kryostat und Filamenten ein Reflektor aus Molybdän, der ebenfalls eine unnötige Erwärmung des Kryostaten vermindern sollte.

### 3.3 Ge- und NaCl-Präparation

Die Germaniumprobe wurde aus einem einkristallinen Germaniumblock gesägt, und per Laue-Rückstreuung auf weniger als  $0.2^\circ$  genau orientiert. Anschließend wurde beidseitig geläppt und poliert. Die Rückseite wurde nur bis zur ersten Polierstufe von  $15\mu$  poliert, um eine bessere thermische Ankopplung an die Molybdänplatte zu erzielen. Die eigentliche Oberfläche wurde in sukzessiven Schritten bis zu einer Korngröße von  $0.25\mu$  so lange poliert, bis unter Beleuchtung mit schräg einfallendem Halogenlicht optisch keine Kratzer mehr zu sehen waren. Im hier vorliegenden Fall wurde auf die chemomechanische Politur in Brom-Methanol-Lösung verzichtet, wie sie z.B. aus [51, 10] bekannt ist.

Nach dem Einbau und anschließendem Ausheizen wurde der Kristall mehreren Sputter-Ausheil-Zyklen unterworfen. Gesputtert wurde mit Argonionen, die Beschleunigungsspannung betrug 600 V, der Kristallstrom ca.  $4\mu\text{A}$  und die Sputterdauer 15 min. Da der Kristall zunächst noch starke Kohlenstoffverunreinigungen aufwies, wurde zunächst nur bis ca. 500–600 Grad Celsius ausgeheilt, im Verlauf des Reinigungsprozesses wurde die Ausheiltemperatur auf ca. 700 Grad Celsius gesteigert. Eine höhere Temperatur wurde nicht gewählt, da der Kristall durch diese Art der Behandlung bereits Halbwertsbreiten von unter 1% Brillouinzone (BZ) aufwies (in Gegenphase), und da ansonsten nur unnötige Verspannungen im Kristall und Haltermaterial aufgetreten wären. Zwischen den einzelnen Zyklen wurde stets die Reinheit durch Auger-Elektronen-Spektroskopie überwacht. Gesputtert wurde solange, bis keine Verunreinigungen mehr detektierbar (d.h., Verunreinigungen  $< 0.5\%$ ) waren und der Kristall im LEED gute Halbwertsbreiten zeigte.

Die NaCl-Schichten wurden mittels eines Verdampfers präpariert. Das Herzstück dieses Verdampfers ist ein Keramikröhrchen, das mit hochreinem NaCl gefüllt und mit einem 0.25 mm starken Heizdraht aus Tantal umwickelt ist. Der Heizdraht erhitzt das NaCl auf eine Temperatur von ca.  $400^\circ$  Celsius, bei der es molekular verdampft. Ein Ausglühen des Salzes zum Entfernen des Kristallwassers wurde in der Kammer unter Kontrolle des Wasserpartialdrucks durch das Massenspektrometer solange fortgesetzt, bis kein Anstieg des Wasserpeaks durch Einschalten des Verdampfers mehr erkennbar war. Die Verdampfungsrate kann über einen sich im Molekülstrahl befindlichen Schwingquarz kontrolliert werden, dessen Schwingungsfrequenz sich linear mit seiner Masse ändert. Um unnötige Erwärmung zu vermeiden ist der gesamte Verdampfer wassergekühlt, darüber hinaus wird das Schwingverhalten des Quarzes stabilisiert.

Beim Aufdampfen wurde eine Substrattemperatur von  $T = 200$  K gewählt [43]. Die so erzeugten Schichten einer Dicke von ca. 3 Doppellagen wurden bis zu einer Temperatur von  $T = 550$  K getempert. Der Tempersschritt wurde auch zwischen den Messungen immer wieder wiederholt, um adsorbierte Restgase von der Oberfläche zu entfernen (jedoch nicht nach jeder Messung). Eine so erzeugte Schicht zeigte nach einer typischen Meßzeit von ca. zwei Tagen eine deutliche Verbreiterung der Reflexprofile, so daß nach diesem Zeitraum stets eine neue Schicht hergestellt wurde.

### 3.4 Temperaturmessung und –regelung

Die Messung der Kristalltemperatur erfolgte durch ein an die Molybdänplatte gepunktetes NiCr–Ni–Thermoelement. Die so gemessene Thermospannung wird zunächst über einen thermostatisierten Vorverstärker geführt. Das Ausgangssignal des Vorverstärkers wird vom Rechner eingelesen und mit einer Genauigkeit von  $5 \mu\text{V}$  in einen digitalen Wert umgewandelt. Setzt man einen Thermoelement abhängigen Temperaturkoeffizienten von  $20 \mu\text{V}/\text{K}$  bei einer Temperatur von  $50$  K an, so ergibt dies eine Auflösung von  $2.5$  mK. Eine Absoluteichung der Temperaturmessung ist jedoch erforderlich. Die Eichung wurde hier über TDS–Messungen von Xenon–Multilagen und der Dampfdruckkurve von Xenon vorgenommen.

Die Regelung der Temperatur ist durch ein programmierbares Netzteil realisiert. Nach Einlesen der Ist–Temperatur gibt der Kontrollrechner mittels eines D/A–Wandlers einen der erforderlichen Heizleistung entsprechenden Spannungswert (im Intervall  $[0–10]$  Volt) an die Heizungsendstufe. Hier wird mit einem Analogrechner aus dem Filamentwiderstand die Filamenttemperatur (und damit die abgestrahlte Leistung) berechnet und dementsprechend die Solleistung (in Abhängigkeit des eingegebenen Spannungswertes) eingestellt. Mithilfe der Software des Kontrollrechners können auf diese Weise feste Temperaturen, Heiz– und Kühlrampen realisiert werden. Durch Kombination dieser beiden Möglichkeiten können nahezu beliebige Temperaturprofile erstellt werden.

### 3.5 Aufbau der Gasdusche

Der Einlaß der Adsorbatgase aus dem Dosiersystem erfolgt über ein Preßluftventil, an das sich ein in den Rezipienten mündendes Edelstahlrohr ( $\text{Ø}10\text{mm}$ ) anschließt. Dieses ist hinter dem Durchführungsflansch als Kupferrohr ( $\text{Ø}6\text{mm}$ ) ausgeführt. An dem Kupferrohr befindet sich ein Kupfertank, der als Kryostat mit  $l\text{-N}_2$  betrieben wird. Das Kupferrohr ist eine Mulde am Kryostaten eingeschraubt, um einen möglichst guten Wärmekontakt an den Kryostaten herzustellen. Der Rest der Anordnung inklusive des Duschkopfes sind aus Kupfer gefertigt, um eine effiziente Wärmeleitung bis zur Austrittsöffnung zu gewährleisten.

Das Kupferrohr ist im Vakuum nochmals geflanscht. Dieser Anschluß ist mit einem Saphirplättchen ausgeführt um eine elektrische Isolierung der gesamten Anordnung zu erzielen (darüber hinaus ist Saphir bei den hier relevanten Temperaturen von ca. 100 K ein exzellenter Wärmeleiter). Damit ist das elektrische Potential der Gasdusche frei einstellbar. Ebenfalls elektrisch isoliert ist ein Heizfilament angebracht, mit dem die Gastemperatur frei zwischen ca. 100 und 500 K eingestellt werden kann. Die Temperaturen werden in der Nähe des Gasaustritts mit einem NiCr–Ni–Thermoelement gemessen. Die eigentliche Gasdusche, die sich am Ende des Kupferrohres befindet, ist in Abb. 3.2 dargestellt.

Die Form der Gasdusche entspricht einem ringförmigem Hohlkörper. Eine zylindersymmetrische Fuge (ca. 2 mm lang und 0.2 mm breit) lenkt den Gasstrom in Richtung des Kristalls. Der Hohlraum ist mit sehr feiner „Kupferwatte“ gefüllt, die als Diffusor dient. Die Gasdusche ist zentriert direkt vor der Kristalllinse des SPA–LEED positioniert, eine Abschrägung des inneren Randes der Gasdusche ermöglicht die Beibehaltung des gewohnten Scanbereiches im  $k$ -Raum. Durch diesen Aufbau sind die Fokussiereigenschaften der SPA–LEED–Kristalllinse sehr stark reduziert, da die elektrischen Felder begrenzt werden. Über negative Potentiale auf der Gasdusche (0–10 V) läßt sich jedoch die gleiche Auflösung erreichen. Dies ist eine wesentliche Verbesserung gegenüber den ungekühlten und elektrisch nicht isolierten Gasduschen aus früheren Arbeiten.

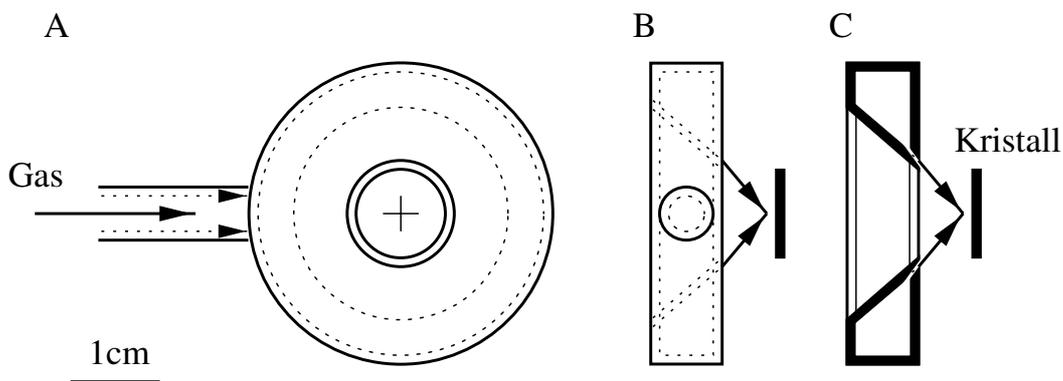


Abbildung 3.2: Prinzipskizze der Gasdusche. A Draufsicht, B Seitenansicht, C Querschnitt

### 3.5.1 Charakterisierung der Gasdusche

Die Druckeichung der Gasdusche vor dem Kristall erfolgte in zwei Schritten. Dazu wurde zunächst der Kristall vor der Gasdusche in einem Abstand von 10mm positioniert. Anschließend wurde dosiert und ein TDS–Spektrum gefahren. Danach wurde der Kristall von der Gasdusche weggeschwenkt und bei gleichem Druck und gleicher Dauer wie oben dosiert, anschließend erfolgte wiederum eine

TDS-Messung. Dies lieferte einen um einen Faktor zehn erhöhten Wert beim Dosieren vor der Gasdusche. Dies wurde in einem weiteren Test sehr gut bestätigt, bei dem über den Hintergrunddruck solange dosiert wurde, bis die Integrale der Spektren wieder identisch waren. Damit können eventuelle Fehler durch Kinetik ausgeschlossen werden. Im zweiten Schritt wurden LEED-Messungen in zwei verschiedenen Dosierpositionen vorgenommen. Dabei war der Kristall einmal in der oben beschriebenen Position (ca. 13mm Abstand von der Gasdusche) und einmal auf Minimalabstand (ca. 3mm) zur Gasdusche eingestellt. Ein Vergleich von LEED-Isobaren lieferte dabei einen Faktor für den Druckunterschied von fünf. Insgesamt kann also die Druckdifferenz von Dosierung über Hintergrund zu Gasdusche mit einem Faktor von ca. fünfzig beziffert werden, was der Größenordnung von in [13] gefundenen Werten entspricht.

Weiterhin wurde die räumliche Homogenität der aufgedampften Schichten untersucht. Es wurde bei maximalem (10mm) und minimalem (3mm) Abstand vor der Gasdusche dosiert, danach wurden sowohl TDS- als auch LEED-Messungen durchgeführt, bei denen der Kristall vor dem Meßgerät hin- und hergefahren wurde (bei festem Abstand). Zunächst wurden TDS-Messungen mit einem Kristallabstand von 3mm vor der Kappe des Massenspektrometers durchgeführt. Dabei wurde der Kristall in verschiedenen Messungen um bis zu 5mm vor der Kappe hin- und herbewegt. Bei einem Dosierabstand von 10mm zur Gasdusche ergab dies Unterschiede in der Bedeckung von der Probenmitte bis zum Rand von ca. 10%. Die TDS-Spektren wiesen jedoch die gleiche Peakform wie die früherer Messungen (bei denen über Hintergrunddruck dosiert wurde) auf, die Ergebnisse konnten sehr gut reproduziert werden. Beim Minimalabstand zur Gasdusche während des Dosierens konnte eine deutliche Peakverbreiterung im TDS beobachtet werden. Eine quantitative Aussage läßt sich jedoch mit TDS nicht machen. Deshalb wurde die gleiche Situation ebenfalls mit LEED untersucht. Gemessen wurde die Peakintensität eines Überstruktureflexes bei konstanter Adsorptionstemperatur, die in diesem Fall proportional zur Bedeckung ist. Beim größeren Abstand (ca. 10mm) konnte die mit TDS gemessene Bedeckungsschwankung von 10% bestätigt werden. Bei einem Abstand von 3mm ergab sich hingegen eine Differenz in der Bedeckung von 50%, gemessen zwischen Probenmitte und -Rand. Innerhalb des Leuchtfleckes des Elektronenstrahls kann jedoch von einer guten Homogenität ausgegangen werden.

### 3.6 Optischer Detektor

Sowohl die NaCl-Schichten [52] als auch die untersuchten Physisorbate [39] sind extrem empfindlich auf den Elektronenstrahl des LEED. Deshalb ist man bestrebt, mit möglichst geringen Dosen zu arbeiten. Im folgenden werden zunächst existierende Geräte beschrieben, im Anschluß wird der in dieser Arbeit durchgeführte Umbau eines SPA-LEED vorgestellt. Dabei wird das Instrument um

einen hochauflösenden optischen Detektor erweitert, dessen Eigenschaften abschließend charakterisiert werden.

Das gewöhnliche SPA-LEED besteht aus einer Elektronenkanone, einer elektrostatischen Ablenkeinheit zum Verschieben des Beugungsbildes, einer Linseneinheit vor dem Kristall und einem Channeltron (Abb. 3.3). Dieses wird im Zählmodus betrieben, was hohe Empfindlichkeit und Dynamik in der Zählrate ergibt. Eine schmale Blende ( $100\mu\text{m}$ ) ermöglicht die hohe Auflösung von  $\sim 2000\text{\AA}$  Transferweite. Die serielle Datenaufnahme durch diese Art der Rasterung macht das Gerät langsam beim Messen von Profilen, insbesondere von 2D-Bildern.

Ein normales optisches LEED kann mit einer CCD-Kamera abfotografiert werden. Damit ist eine schnelle serielle Datenaufnahme möglich. Hingegen ist die Empfindlichkeit des SPA-LEED nicht erreichbar, typisch wird bei einem um einen Faktor hundert größeren Kristallstrom gemessen. Das liegt vor allem am großen Abstand zwischen Leuchtschirm und CCD-Kamera, da sich die Elektronenkanone noch zwischen Schirm und UHV-Fenster befindet. Dadurch geht ein großer Raumwinkel der Lichtintensität verloren.

Der große Vorteil des SPA-LEED liegt in der hohen Auflösung von bis zu  $2000\text{\AA}$  Transferweite. Im optischen LEED werden wegen der verwendeten Gitter mit einer Maschenbreite von  $0.5\text{mm}$ , die als Elektronenlinsen wirken, nur Auflösungen von typisch  $100\text{\AA}$  Transferweite erreicht. Gitter mit kleinerer Maschenbreite können nicht formstabil für große Leuchtschirme montiert werden. Häufig produzieren die Gitter zudem Moiré-Effekte. Ein weiterer Pluspunkt des SPA-LEED liegt in der hohen Dynamik (vgl. Abb. 6.14) von fünf Größenordnungen in der Intensität, hingegen werden für optische LEED nur drei Größenordnungen angegeben. Diese Angabe bezieht sich auf eine feste Belichtungszeit, durch deren Variation ist die Dynamik aber vergrößerbar (vgl. Abschnitt 6.5.7).

### 3.6.1 Umbau des SPA-LEED

Es wurde ein altes SPA-LEED der Firma Leybold<sup>1</sup> umgebaut. Abb. 3.3 zeigt einen schematischen Überblick, die Komponenten wurden bereits erwähnt. Der große Leuchtschirm, der sich im originalen Aufbau an den Oktupol anschließt und Kanone und Channeltrondriftrohr umschließt, wurde durch eine Aluminiumplatte und ein Driftrohr, das bis zum hinteren Flansch reicht, ersetzt (Abb.3.4 *oben*).

Am Ende dieses Driftrohres wird eine kleine Leuchtschirmeinheit montiert, die im folgenden als optischer Detektor bezeichnet wird. Die Montage erfolgt auf einem separaten Flanschring, der zwischen Fenster und SPA-LEED gebaut wird (Abb.3.4 *unten*). Damit sind Reparaturen oder Umbauten weiterhin leicht möglich, z.B. Zugang zur Elektronenkanone für Filamentwechsel. Es kann aber auch ein größerer Durchmesser der optischen Einheit realisiert werden als in dem engen Raum neben der Kanone möglich ist.

---

<sup>1</sup>Der Vertrieb der SPA-LEED-Geräte erfolgt nun durch die Firma Omicron

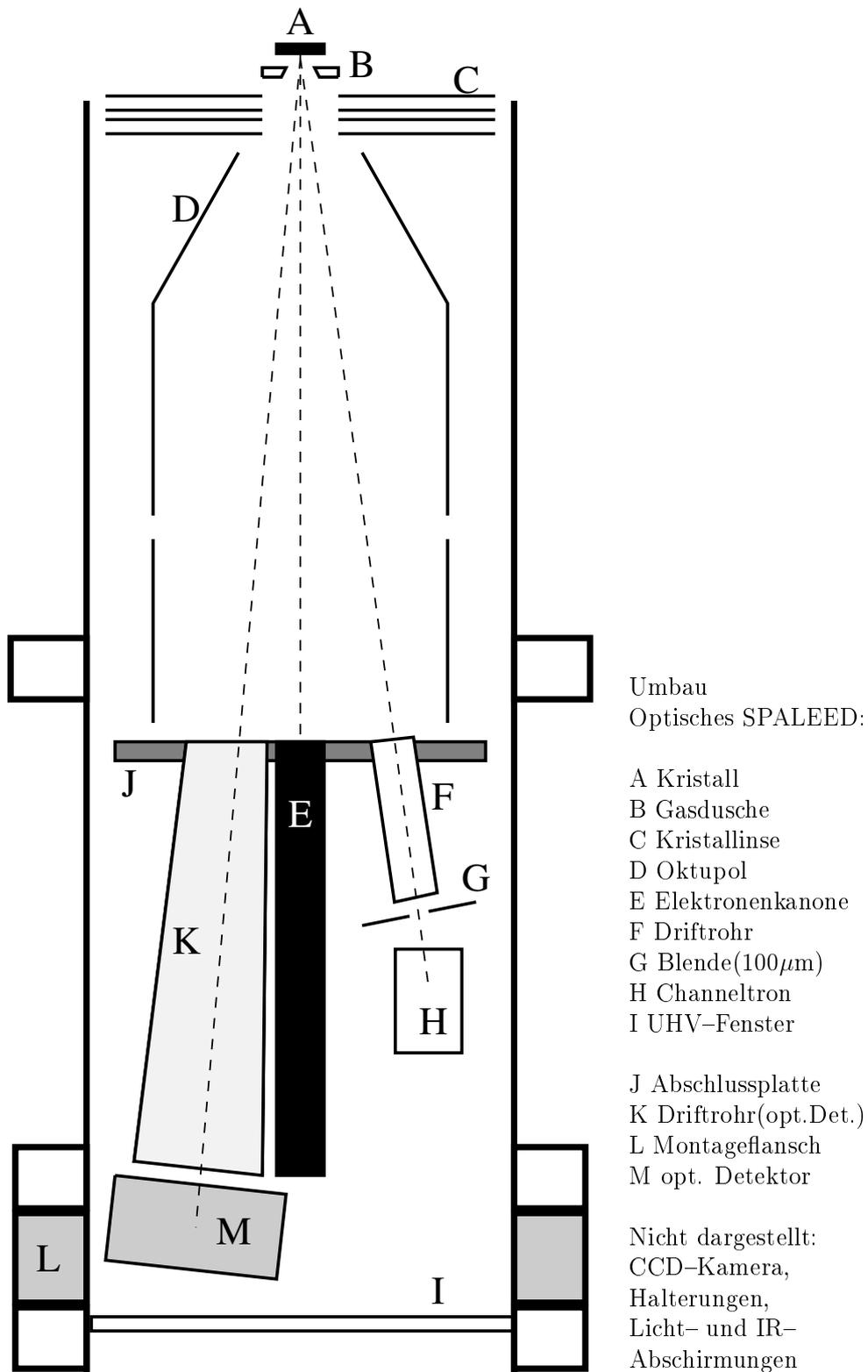


Abbildung 3.3:

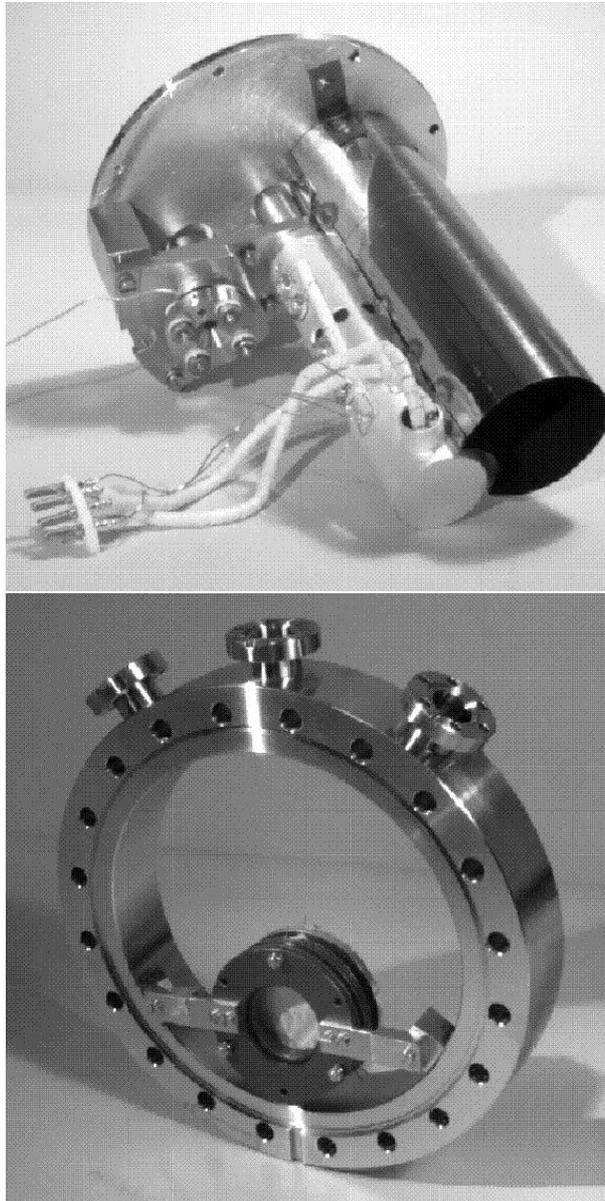


Abbildung 3.4: *Oben:* Abschluß- und Montageplatte (J) mit Elektronenkanone (E), den beiden Driftrohren (F),(K) und der Blende (G). *Unten:* Montageflansch (L) mit eingebautem optischen Detektor (M)

### 3.6.2 Aufbau des optischen Detektors

Ein detaillierter Aufbau des optischen Detektors ist in Abb. 3.5 dargestellt. Auf die Details der Halterung und der Hochspannungsisolierung wird hier nicht eingegangen. Das eingezeichnete Channelplate ist als nächste Erweiterung vorgesehen, um die Empfindlichkeit nochmals um einen Faktor 100–1000 zu steigern. Bisher wurde dieser Betriebsmodus noch nicht getestet, die Konstruktion berücksichtigt aber diesen möglichen Einbau.

Wesentlicher Bestandteil sind die lithografischen Gitter<sup>2</sup> aus Kupfer mit einer Maschenweite von  $75\mu\text{m}$ . Sie haben eine Transmission von 70%. Das erste Gitter liegt auf Massepotential und erzeugt so einen feldfreien Raum, damit ist ein gradliniger Flug der Elektronen im Driftrohr gewährleistet. Das zweite Gitter dient als Repeller, um inelastische Elektronen abzufangen. Es wird typischerweise bei 80% der Elektronenenergie betrieben. Beim Einbau der beiden Gitter wurde darauf geachtet, daß kein Moiré-Effekt auftrat. Der Leuchtschirm ist eine Spezialanfertigung in diese Größe der Firma Photometrics. Die Leuchtstoffschicht auf den Glasscheibchen weist eine besonders feine Körnung von nur  $2\mu\text{m}$  auf und ist  $10\mu\text{m}$  dick. Darauf ist noch eine  $30\text{nm}$  dicke Aluminiumschicht aufgedampft. Die feine Körnung sorgt für eine homogene Empfindlichkeit. Die Al-Schicht erfüllt zwei Funktionen. Erstens kontaktiert sie den Leuchtstoff mit der Hochspannung (5 kV), zweitens dient sie als Reflektor. Die erzeugten Photonen werden zur Seite der CCD-Kamera reflektiert, der Untergrund an Licht- und IR-Strahlung aus der Kammer (Filamente) wird effektiv unter die Nachweisgrenze bei typischen Belichtungszeiten reduziert. In Vergleichsmessungen an Schirmen ohne Alubeschichtungen war beispielsweise keine Messung ohne Abdeckung aller UHV-Fenster möglich, mit Beschichtung dagegen traten keine Probleme auf. Ebenso verhält es sich mit den Heizfilamenten hinter dem Kristall bei 100W Heizleistung (hoher IR-Untergrund).

Die Auflösung wird im benutzten Modus ohne Channelplate durch die Defokussierung der abgebremsten Elektronen in den Maschen des Repellergitters, das wie eine Linse wirkt, bestimmt. Je feiner die Maschenweite, desto geringer ist der Felddurchgriff und damit die Ablenkung der Elektronenbahnen. Die verwendeten  $75\mu\text{m}$ -Gitter sind der Kompromiß zur erwünschten hohen Transmission.

Der optische Detektor wurde in dieser Arbeit für einen Großteil der Messungen benutzt. Die jeweiligen spezifischen Vorteile in den verschiedenen Messungen sind an entsprechender Stelle beschrieben. Insbesondere in Abschnitt 6.5.7 findet sich eine ausführliche Beschreibung. An dieser Stelle sollen ganz allgemein die Eigenschaften beschrieben werden. Eine Zusammenfassung typischer Werte im Vergleich zu LEED und SPA-LEED gibt Tab. 3.1.

---

<sup>2</sup>Die Gitter wurden von Prof. Artamonov, MPI Halle, bezogen.

	SPA-LEED	opt. Detektor	LEED
Auflösung	hoch	hoch	gering
Transferweite	1000–2000 Å	800 Å	ca. 100 Å
Dynamik	$10^5$	$10^3(-10^5)$	$10^3$
typ. Kristallströme	1 nA	1 nA	1 $\mu$ A
typ. Belichtungszeit	100 sec	10 sec	10 sec
e <sup>-</sup> -Dosis	100 nAsec	10 nAsec	10 $\mu$ Asec

Tabelle 3.1: Vergleich der verschiedenen LEED-Ausführungen

Die Transferweite wurde in unabhängigen Experimenten bestimmt:

1. Unter Verwendung einer weiteren Elektronenkanone wurde die Spotbreite auf dem Schirm abhängig von der Energie und der Stärke des Repellerfeldes bestimmt. Aus den Abmessungen wurde zurückgerechnet, welche Strukturen noch auflösbar sind (Beugung am Spalt). Abb. 3.6 zeigt das Ergebnis dieser Auswertung als Funktion von Elektronenenergie und Repellerspannung. Die Abnahme der Transferweite mit der Gegenspannung ( $\hat{=}$  Verbreiterung des Spots) geht mit einer Intensitätsabnahme einher. Wegen des Felddurchgriffs ist auch bei 100% Repellerspannung noch eine Restintensität vorhanden.
2. Auf einem Si(111)-Kristall wurden Testmessungen durchgeführt. Abb. 3.7 zeigt einen exemplarischen Scan, der auch die Begrenzung des k-Raumes zeigt. Für 227 eV werden nur noch ca. 30% BZ mit einem 2D-Bild des Leuchtschirmes abgebildet, für kleinere Energien ist es proportional  $\sqrt{E}$  weniger. Die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes beträgt 0.7% BZ für diese Aufnahme, die beobachtete Dynamik nur ca. 2 Größenordnungen. Beide Werte ergeben sich aber auch im konventionellen SPA-LEED-Modus, so daß von keiner Begrenzung durch den optischen Detektor ausgegangen werden kann.
3. Es stehen die auf der Ge(100)- und NaCl(100)-Schichten gemessenen Daten zur Verfügung. Alle drei Eichungen ergaben gemeinsam eine typische Transferweite von 800 Å. In diesem Wert ist noch ein deutlicher Anteil der Kanone enthalten, da auch im Channeltron-Betrieb keine besseren Werte beobachtet wurden.

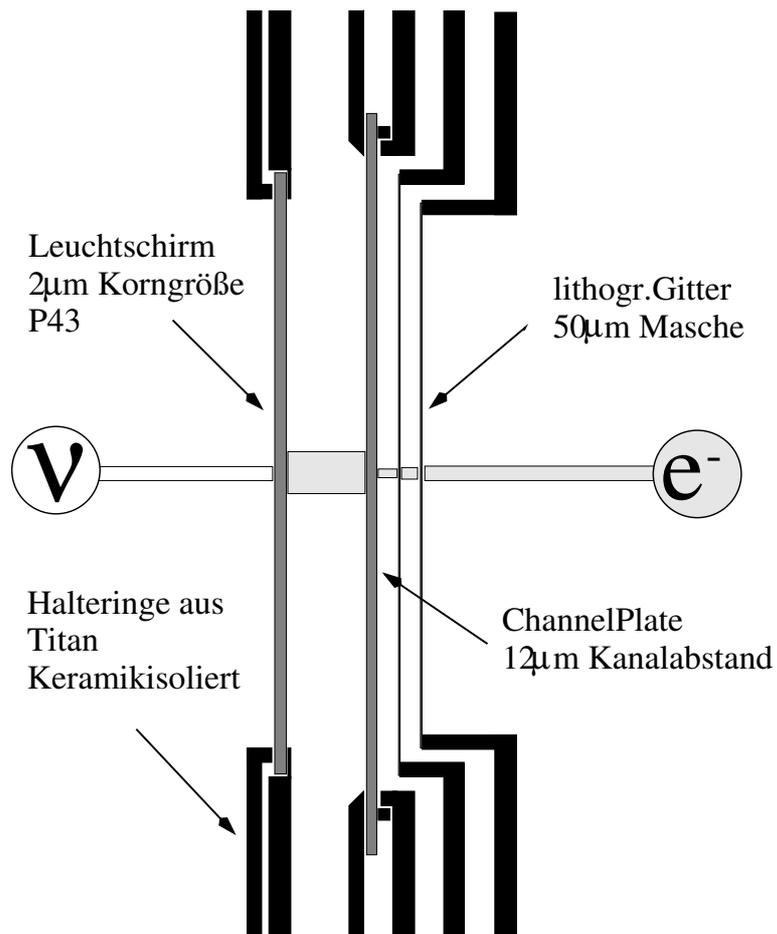


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des optischen Detektors. In dieser Arbeit wurde ohne den Einbau des Channelplate gemessen

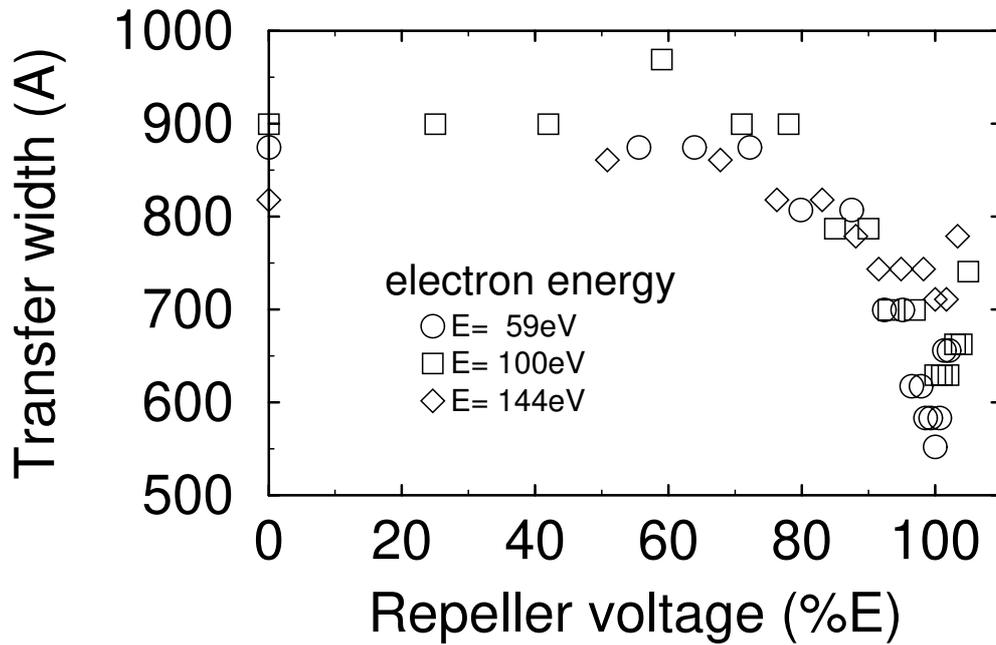


Abbildung 3.6: Testmessung mit dem optischen Detektor, ohne Channelplate, Transferweite aus Spotbreiten als Funktion des Gegenfeldes

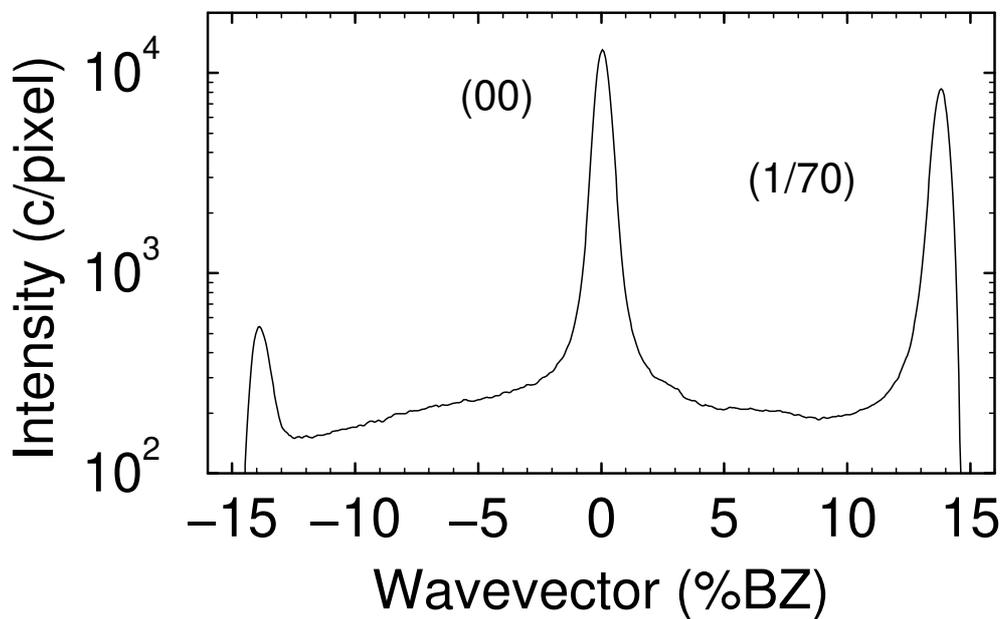


Abbildung 3.7: Testmessung mit dem optischen Detektor, 1D-Scan einer 7x7-Si(111),  $E = 227\text{eV}$ , verdeutlicht Scanbereich und Auflösung. Der Dynamikbereich ist größer als hieraus ersichtlich

# Kapitel 4

## Die reinen Adsorbatsysteme Xe, Kr und Ar / NaCl(100)

### 4.1 Einleitung

Wenn in dieser Arbeit von *reinen*<sup>1</sup> Schichten gesprochen wird, sind damit stets Adsorbatlagen mit nur einer Atomsorte gemeint, die von den ebenfalls untersuchten Mischsystemen zweier verschiedener Edelgase unterschieden werden sollen.

In diesem Kapitel werden die bisherigen Ergebnisse zur Adsorption der reinen Edelgase auf NaCl(100) zusammengefaßt. Die Darstellung ist nicht vollständig bzgl. aller in der Literatur zu findenden Ergebnisse, sondern es werden die für diese Arbeit relevanten Resultate beschrieben. So wird auch nicht auf Arbeiten zur epitaktisch gewachsenen NaCl(100)-Unterlage oder dem darunter befindlichen Germaniumsubstrat eingegangen.

Zunächst werden die einzelnen Systeme getrennt beschrieben. Im Abschnitt zu Xenon wird die verwendete Nomenklatur bei der Bezeichnung der LEED-Reflexe vorgestellt. Im Abschnitt zu Krypton wird es eine ausführliche Diskussion zu widersprüchlichen bisherigen Ergebnissen geben, die wegen bisheriger Nichtveröffentlichung (außer als Dissertation) nicht in der Literatur zu finden ist. Dann wird ein kurzer Vergleich bezüglich der Trends in der Reihe Xe, Kr, Ar vorgenommen. Abschließend erfolgt eine Darstellung und Diskussion eigener neuer Ergebnisse zum reinen Kr-System.

Gemeinsame, vergleichende Untersuchungen an allen drei Systemen liegen von Schimmelpfennig [39] und von Ernst [13] vor. Schimmelpfennig hat mit LEED, TDS und Modell-Rechnungen die Monolagenstruktur untersucht. Ernst hat mit LEED und TDS den Einfluß von Farbzentren auf die Adsorption der drei Edelgase gemessen.

---

<sup>1</sup>Es handelt sich nicht um religiös unbefleckte Oberflächen oder in irgendeiner Form koscher präparierte Systeme. Die Adjektive *pur* oder *ungemischt* erscheinen dem Autor aber noch weniger passend, und *mono-* oder *homoadsorbiert* klingt ihm zu gekünstelt.

## 4.2 Xenon

Strukturelle Untersuchungen zum System Xe/NaCl(100) hat Schwennicke mit SPA-LEED durchgeführt [44],[43]. Für die Monolage findet er eine verzerrte hexagonale Struktur, die in einer Richtung die 2-fache Periodizität des Substrats aufweist. Ein Kugel-Modell ist in Abb. 2.4 *links* dargestellt. Das beobachtete Beugungsbild weist jedoch deutlich mehr Spots auf, als in der einfachen Schemazeichnung in Abb. 2.4 *rechts* angegeben (vgl. unten). Insbesondere treten Überstrukturreflexe auf den Positionen einer  $c(2 \times 11)$ -Struktur auf. Dies kann als Einrasten in der senkrechten Richtung nach 10 Adsorbatatomen verstanden werden, und entspricht dem Unterschied von 9 Prozent in den Gitterkonstanten von Xenon und NaCl(100). Strukturen mit solch großen Einheitszellen werden auch als HOC-Strukturen (High Order Commensurate) bezeichnet[48]. Eine  $c(2 \times 11)$ -Struktur wird auch in HAS-Untersuchungen gesehen [22][21].

Schwennicke weist eine Druck- und Temperatur-Abhängigkeit der Gitterkonstanten in dieser Richtung nach. Daher wählt er eine Beschreibung als 1D-inkommensurable Struktur. Die beobachteten Zusatzreflexe beschreibt er als Zweifachstreuung der Elektronenbeugung [44]. In einem bestimmten Bereich sind sie nicht von einer  $c(2 \times 11)$ -Struktur unterscheidbar. Die Möglichkeit, diese Gitterkonstante im Mittel durch eine Einmischung eines kleineren Atoms zu verändern, werden in Kapitel 6 dieser Arbeit untersucht.

Untersuchungen zum Schichtwachstum und zu den Bindungsenergien haben Gundlach [16] mit TDS und LEED sowie Kleekamp [23] mit XPS, UPS und XAES durchgeführt. Es wird auf die Diskussion bei Gundlach verwiesen. Er beschreibt das Multilagen-Wachstum als Inselwachstum. In seinen TDS-Daten, die in Tabelle 4.1 zusammengefaßt werden, können Mono- und Multilage unterschieden werden.

Abb. 4.1 gibt eine schematische Darstellung des Beugungsbilds mit mehr Details. Die Reflexe des Substrats (*schwarz*) und beider Rotationsdomänen (*grau* und *weiß*) sind eingetragen. Die Bezeichnung der Beugungsreflexe, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist ebenfalls in Abb. 4.1 eingetragen. Es wird insbesondere die Position des Einheitsvektor der reziproken hexagonalen Struktur mit  $(10)_{hex}$  bezeichnet. Die Reflexe der Vielfachstreuung wurden hinzugefügt. Durch die Größe der Kreise wird die Intensität der einzelnen Reflexe angedeutet. Die intensivsten sind die als  $(10)_{hex} + (01)$  darstellbaren Spot. Die für die in dieser Arbeit dargestellten 1D-Scans verwendete  $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist mit Pfeilen markiert.

Beispiele für 2D-LEED-Bilder der Xenon-Struktur finden sich in Abb. 6.12 für die Monolagen- und Abb. 6.11 für die Multilagenstruktur. Die Beschreibung findet sich dort im Text.



turreflexe werden abgeschwächt, bleiben aber sichtbar. Er führt dies auf ein Inselwachstum ab der zweiten Lage zurück.

Für einen Gleichgewichtsdruck von  $p_{Kr} = 10^{-7} \text{ mbar}$  gibt Schimmelpfennig einen Existenzbereich der Monolage von  $43K - 40K$  an. Das Gas hat Raumtemperatur.

Die TDS-Messungen von Schimmelpfennig, von Eichmann und von Ernst sowie die eigenen Messungen dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 6.3.2) ergeben (für verschiedene Heizraten) einen Desorptionsspeak der Monolage bei  $46 - 48K$ . Der Peak für  $2ML$  Bedeckung liegt etwa  $3K$  tiefer. Hier findet sich, wie bei den anderen beiden Edelgasen, eine gute Übereinstimmung der TDS- und LEED-Daten.

Eine HAS-Arbeit von De Kieviet [22] beschreibt ebenfalls eine quadratische  $(1 \times 1)$ -Struktur von  $Kr/NaCl(100)$ . Abweichend wird dort jedoch eine inkommensurable 1.6 größere Gitterkonstante beobachtet, die dem größeren Wert des  $Kr$ -Bulk-Werts<sup>2</sup> entspricht. Diese Struktur wird unterhalb  $39K$  beobachtet und von den Autoren der Monolage zugeordnet. Eine erneute kleine Intensitätsdämpfung bei  $29K$  wird als Bilayer interpretiert. Oberhalb  $39K$  wird eine weitere ungeordnete Phase mit kommensurabler  $(1 \times 1)$ -Struktur beschrieben, die die Autoren einem Gittergas zuordnen. Diese Phase weist aber bei  $43K$  die signifikantesten Intensitätssprünge in allen Hauptstrukturreflexen auf, wenn man von höheren Temperaturen kommt. Die Messungen werden bei einem  $Kr$ -Druck von ungefähr  $p_{Kr} = 10^{-7} \text{ mbar}$  durchgeführt. Das Gas hat jedoch ungefähr die Kristalltemperatur.

Im Vergleich der Ergebnisse wird von einer falschen Zuordnung der Bedeckungen bei de Kieviet ausgegangen. Nach dem Phasendiagramm von Schimmelpfennig müßte für eine Übergangstemperatur von nur  $39K$  ein Druck  $p_{Kr} = 5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$  vor dem Kristall herrschen. Eine geringere Gastemperatur bedeutet aufgrund des erhöhten Haftfaktors [41] sogar einen noch geringeren Wert. Ein solcher geringer  $Kr$ -Druck kann aufgrund der Zeitskala der Adsorption bei de Kieviet ausgeschlossen werden.

Eine Verschiebung der Temperaturskala kommt nicht als Fehlerquelle in Betracht, da damit nicht der mit  $10K$  deutlich größere Existenzbereich der inkommensurablen Phase erklärt werden kann.

Die in HAS beobachteten Phasen sind bei einer anderen Bedeckungszuordnung mit den übrigen Arbeiten wie folgt vereinbar: Der starke Intensitätsabfall bei  $43K$  wird der Adsorption der Monolagen-Phase zugeordnet. Die starke Unordnung der Schicht (Scherschwingung, diffuse Peaks in LEED) führt zu den Intensitätsabnahmen in HAS auf allen Beugungsordnungen. Profile werden in der Arbeit zu dieser Phase nicht gezeigt.

---

<sup>2</sup>De Kieviet vergleicht, abweichend von Schimmelpfennig, die Gitterkonstanten für  $30K$  (Schimmelpfennig bei  $40K$ ) und benutzt Literaturwerte für  $0K$  und  $54K$  zu deren Berechnung.

Bei  $T \leq 39K$  adsorbiert dann die Kr-Multilage. Daß diese abweichend von den anderen Untersuchungen mit eigener Gitterkonstanten wächst, ist leichter zu erklären als für die Monolage: Erstens ist das Substrat ein Spaltkristall. In den LEED-Experimenten wird wegen der elektrischen Aufladung eines Isolators unter Elektronenbeschuß mit epitaktischen Filmen auf Ge(100) gearbeitet. Diese weisen verspannte Bereiche auf. Wegen der unterschiedlichen Stufenhöhe von Ge(100) und NaCl(100) wächst die Salzschrift wie ein Teppich (carpet model [43]). Bereits Schimmelpfennig schlägt ein bevorzugtes Inselwachstum auf den Teilbereichen des Teppichs mit erhöhter Gitterkonstanten vor, um die beobachtete Profilverbreiterung zu erklären. Hier ergibt sich dann Konsistenz. Zweitens ist unklar, wie hoch tatsächlich die Bedeckung in den jeweiligen Multischichten ist. Mit zunehmender Höhe wird eine Relaxation wahrscheinlich. Beide Arbeiten geben eine Abschätzung der mittleren Terrassenbreite der Kr-Strukturen an. Schimmelpfennig den Wert von  $200\text{\AA}$ , de Kieviet von  $125\text{\AA}$ . Wenn man unter Annahme gleicher Wachstumbedingungen hieraus auf eine größere Höhe der Inseln im letzteren Fall schließt, ergibt sich ebenfalls ein konsistentes Bild.

De Kieviet führt zwei weitere Beobachtungen an, die hier abweichend interpretiert werden: Die diffuse Struktur desorbiert wieder, wenn man das Experiment bei dieser Temperatur stoppt und den Kr-Druck abstellt. Die inkommensurable Struktur bleibt erhalten, wenn man bei  $39K$  anhält und  $p_{Kr}$  ausschaltet. De Kieviet behauptet, ersteres sei das Verhalten eines 2D-Gases und letzteres das einer Monolagenschicht. Dem wird hier widersprochen. Da es sich um eine Gleichgewichtsmessung handelt, muß es im Bereich der Monolage beim Ausschalten der Adsorption zur Desorption kommen. Damit wird die hier gegebene Bedeckungseichung unterstützt.

Der beschriebene Phasenübergang bei  $29K$  wird hier nicht als Phasenübergang eingestuft. Erstens ist in der HAS-Arbeit mit einer exponentiell langsamer werdenden Kühlrate gearbeitet worden (Ausschalten der Heizung). Dadurch sieht in einer Auftragung über der Temperatur die Intensitätsänderung bei  $29K$  aus wie eine flache Stufe. In einer Zeitauftragung würde man nur noch einen sehr graduellen Abfall sehen. Zweitens sind für alle Beugungsordnungen nur Intensitätsabnahmen beobachtet worden. Diese sind für alle Spots klein und etwa um den gleichen Faktor. Drittens sind keine strukturellen Veränderungen, nicht einmal kleine Verbreiterungen der Spots in den Daten zu erkennen, was beim Übergang zur inkommensurablen Struktur sehr deutlich war. Das beschriebene Verhalten sieht eher nach einer Zunahme von Defekten beim Wachsen der Multilage aus, wie es im Rahmen der neuen Einordnung der Daten gedeutet wird.

Als letzter Punkt wird noch die in HAS fehlende Beobachtung der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur diskutiert. Es wurden HAS-Scans im  $k$ -Raum unter Winkeln von  $30, 35, 40, 45, 50$  Grad zur  $\langle 110 \rangle$ -Richtung durchgeführt, die aber keine neuen Reflexe zeigten. Diese wurden im Temperaturbereich der inkommensurablen Phase aufgenommen. Damit wurde weder durch einen  $(1\ 1/2)$ -Reflex gemessen noch im richtigen Temperaturbereich. Also konnte die Struktur in HAS nicht di-

rekt gesehen werden. Die starke Intensitätsabnahme aller Spots bei 43K und das folgende konstante Verhalten bis zu 39K werden hier aber als konsistent angesehen.

Es wird hier zusammengefaßt, daß durch eine korrigierte Festlegung der Bedeckungszuordnung zu der Arbeit von de Kieviet [22] hier ein einheitliches Bild der bisherigen Ergebnisse in der Literatur zu Kr/NaCl(100) gegeben werden kann.

## 4.4 Argon

Zur Argonadsorption gibt es LEED- und TDS-Messungen von Gundlach [16] Schimmelpfennig [39] und Ernst [13]. Für die Monolagenschicht wird eine kommensurable (1x1)-Struktur gefunden, die auch in den Modellrechnungen bestätigt wird.

In diesem System kann (als einzigem der drei beschriebenen) in den LEED-Isobaren und in den TDS-Messungen eine 2. Lage (ebenfalls (1x1)) eindeutig von der Multilagenadsorption unterschieden werden. Die Multilage wächst unter deutlicher Reflexverbreiterung mit der Argon-Gitterkonstanten, aber in der Orientierung des Substrats weiter. Es werden (111)-Facetten beobachtet, welche die geringste Oberflächenenergie für fcc-Kristalle aufweisen. Damit ist auch klar, daß ein Inselwachstum stattfindet.

## 4.5 Gemeinsame Betrachtung: Trends

LEED, TDS und Modellrechnungen (sowie andere Untersuchungen) zeigen gleiche Phasen und Strukturen. Während alle drei Edelgase als Festkörper in der fcc-Struktur kristallisieren, findet man auf dem Salzsubstrat mit quadratischer Einheitszelle abweichende 2D-Strukturen. Man findet vereinfacht folgende Tendenz.

Die Reihe Xe, Kr, Ar zeichnet sich im Bezug auf das Substrat NaCl(100) durch eine andere Gitterkonstante von 9% größer (Xe) über etwa gleich (Kr) bis hin zu 6% kleiner (Ar) aus (Abb. 4.2 zeigt grafisch die Größenverhältnisse). Der zweite systematische Trend besteht in der stetigen Abnahme des Verhältnisses der Stärke der Wechselwirkung von Adsorbat-Adsorbat zu Adsorbat-Substrat. Für Xenon sind diese beiden WW in etwa gleich groß, für Krypton und Argon beginnt die Bindung an das Substrat die Verhältnisse zu dominieren. Für Argon wächst sogar die zweite Lage noch mit der Substratgitterkonstanten. Die Zugverspannung der Ar-Schicht wird durch die Ar-NaCl-Wechselwirkung überwogen. Für Xenon ist auch eine verspannte quasihexagonale Phase günstiger als die Bulkstruktur. Krypton nimmt eine ausgesprochene Zwischenstellung ein. Ein wenig unpräzise könnte man dies so formulieren: das Krypton kann sich nicht

	LEED			TDS		
	Lage	Struktur	$E_B$	$E_B$	$\log(k_0)$	$m$
Ar	Monolage	(1x1)	$9.8 \pm 1.3$	$11.6 \pm 0.8$	$14.1 \pm 1.0$	$0.15 \pm .16$
	2. Lage	(1x1)	$9.5 \pm 1.0$	$8.9 \pm 1.0$	$14.3 \pm 1.0$	$0.43 \pm .08$
	Multilage	$(1x1)_{Ar}$	$6.7 \pm 2.5$	$7.8 \pm 0.9$	$13.6 \pm 0.7$	$0.06 \pm .10$
Kr	Monolage	(2x1)	$9.4 \pm 0.7$	$12.6 \pm 0.5$	$12.5 \pm 0.7$	$0.02 \pm .05$
	Multilage	(1x1)	$9.0 \pm 1.2$	$10.7 \pm 0.9$	$12.2 \pm 0.6$	$0.09 \pm .13$
Xe	Monolage	c(11x2)	$17.3 \pm 1.2$	$18.3 \pm 1.1$	$13.2 \pm 0.7$	$0.04 \pm .12$
	Multilage	hex <sub>Xe</sub>	$10.3 \pm 2.2$	$15.7 \pm 1.2$	$12.0 \pm 0.3$	$0.09 \pm .16$

Tabelle 4.1: Vergleich der verschiedenen Parameter für die reinen Adsorbatsysteme Argon, Krypton und Xenon auf NaCl(100)

entscheiden, in welcher Struktur es kondensiert und schwingt zwischen hexagonaler und quadratischer Struktur hin und her. Dabei bildet sich nur im Mittel eine (1x1)-Struktur.

Das Multilagenwachstum wird für alle Systeme vom Substrat mitbestimmt. Bei Argon und Krypton wird die quadratische Struktur beibehalten. Bei Xenon ist die hexagonale Schicht am Substrat ausgerichtet. Das bedeutet, daß Xenon mit seiner eigenen Gitterkonstanten wächst, die hexagonalen Einheitsvektoren orientieren sich hingegen am Substrat.

Alle beobachteten Phasenübergänge sind 1. Art. Für die Monolage wird im TDS stets eine Desorptionsordnung  $m = 0$  gefunden, die mit dem 2-Phasen-Modell (siehe Kap. 2.1.6) erklärt wird. Die Bindungsenergien sind über große Bedeckungsbereiche konstant, die Frequenzfaktoren verhalten sich erwartungsgemäß. Die mit LEED bestimmten Bindungsenergien fallen systematisch kleiner aus, ebenso die in den Modellrechnungen. Tabelle 4.1 faßt die Ergebnisse der Untersuchungen an den reinen Systemen als Übersicht zusammen.

	Argon	Krypton	Xenon
			
$\frac{a}{a_{NaCl}}$	0.945	1.007	1.091
structure on NaCl	square (1x1)	square (1x1)	hexagonal 1d-incommensurate

Abbildung 4.2: Veranschaulichung der Größenverhältnisse von Xe, Kr, Ar

## 4.6 Eigene neue Ergebnisse zu Krypton

### 4.6.1 Adsorption der Monolage in zwei Schritten

Zur Krypton–Monolagen–Adsorption werden in dieser Arbeit neue Ergebnisse gefunden. In Abschnitt 5.4.2 weisen die Isobaren deutliche Hinweise auf eine zweiphasige Adsorption auf. Diese werden in Abschnitt 6.5.5 bei anderen Elektronenenergien nur schwach ausgepägt gesehen. Bei Schimmelpfennig gibt es in der Isobare des  $(11/2)$ –Reflexes ebenfalls einen schwachen Hinweis auf eine weitere Struktur vor Abschluß der Monolagen–Adsorption (Abb 7.35 in [39]).

Ferner zeigen die Isobaren des  $(11/2)$ –Reflexes in der 2D–Messung mit dem optischen Detektor (vgl. Abschnitt 6.5.7 eine druckabhängige Verschiebung des Spots in Richtung des  $(10)$ –Reflexes.

### 4.6.2 Diskussion

Für eine genaue Auswertung fehlt weitere Information aus Profilen der Hauptstruktur–Reflexe. Es soll hier nur kurz eine mögliche Deutung vorgeschlagen werden, die für beide Effekte eine Tendenz zur Inkommensurabilität ergibt. Diese findet sich in den Daten von de Kieviet ebenfalls, allerdings für die Multilage.

Die zweiphasige Adsorption könnte dadurch erklärt werden, daß es für kleinere Kr–Bedeckungen und somit kleinere Inselgrößen eine andere stabile Struktur gibt als die  $(2 \times 1)$ –Einheitszelle. So ist vorstellbar, daß für kleine Inselgrößen eine inkommensurable Struktur bevorzugt wird, da dann die Abweichungen der Atome am Inselrand von den energetisch günstigsten Plätzen noch nicht groß ist. Eine solche Auslenkung hat für eine Scherschwingung nur eine geringe Energie.

Die Verschiebung könnte als eine druckabhängige Erhöhung der mittleren Gitterkonstanten in einer Richtung gedeutet werden. Die  $(2 \times 1)$ –Struktur geht in eine 1D–inkommensurable Struktur über. Das Verhalten wäre aber genau entgegengesetzt dem zu erwartenden, wenn man eine Bedeckungserhöhung durch höheren Druck annimmt. Bei Xenon gibt es eine solche druckabhängige Verringerung der mittleren Gitterkonstanten. Es muß für Krypton also ein sehr ungewöhnlicher Mechanismus vorliegen, der noch nicht verstanden wird.

# Kapitel 5

## Hysterese bei der Monolagen-Adsorption

### 5.1 Einleitung

Die Adsorption einer geordneten Monolagenstruktur einer Adsorbatschicht auf einer Einkristalloberfläche im Gleichgewicht mit einer 3D-Gasphase stellt ein Modellsystem für einen Phasenübergang 1. Ordnung dar. Das Phasendiagramm eines solchen Systems wird meist untersucht, indem man Adsorptionsisobaren der Oberflächenbedeckung mißt, z.B. mit LEED. Experimentell heißt das: Ein konstanter Druck wird vor dem Kristall eingestellt und dann dessen Temperatur variiert. Dieses Experiment läßt sich mit verschiedenen Heiz- und Kühlraten durchführen. Man beobachtet dann unterschiedlich große Hystereseschleifen für die Bedeckung-Temperatur-Kurve. Im folgenden werden Heiz- und Kühlrate gemeinsam mit dem Begriff Heizrate  $\beta$  bezeichnet. Bei der Bestimmung eines Phasendiagramms wählt man einen Kompromiß aus Meßzeit und langsamer Temperaturänderung, also möglichst kleiner Abweichung vom idealen Verlauf. In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit der Hysterese von der Heizrate untersucht werden.

Zunächst soll die Analogie zu magnetischen Systemen und ein einfaches theoretisches Modell von Lyuksyutov [30] vorgestellt werden. Hier zeigt sich die allgemeine Bedeutung dieser Untersuchungen, denn es wird ein universelles Verhalten für alle Phasenübergänge 1. Ordnung vorhergesagt, die die gemachten Voraussetzungen erfüllen. Aus einer einfachen Annahme für den Wachstumsmodus folgt ein allgemeingültiges Potenzgesetz für die Hysteresenbreite als Funktion der Heizrate, unabhängig von den spezifischen Eigenschaften des Systems.

Es folgen Abschnitte mit den LEED-Messungen und Auswertungen zu den Adsorptionssystemen Xenon, Krypton und Argon auf NaCl(100) sowie eine abschließende Diskussion.

## 5.2 Analogie zu magnetischen Systemen

Die Entsprechung von Adsorbatsystemen, die als Gittergas beschrieben werden können, und magnetischen Systemen läßt sich auf zwei Weisen einfach verdeutlichen.

Der erste Weg ist: Ein Gittergas kann über eine einfache mathematische Transformation in ein Spinsystem, das zum Beispiel einen Ferromagneten beschreibt, abgebildet werden. Die Besetzung eines Gitterplatzes  $i$  wird mit der Variablen  $n_i$  beschrieben. Der Wert 1 bedeutet einen belegten, 0 bedeutet einen freien Platz. Die  $z$ -Komponente des zugehörigen Spins  $s_i$  bestimmt sich nach  $s_i = n_i - 1/2$ . Diese Umformung wird zum Beispiel für Monte-Carlo-Simulationen für Adsorbat-Phasendiagramme benutzt. Abb. 5.1 zeigt die Transformation noch einmal bildlich.

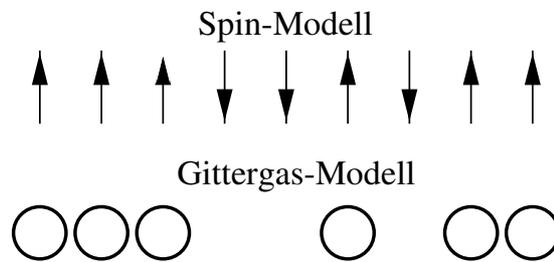


Abbildung 5.1: Veranschaulichung der Transformation  $s_i = n_i - 1/2$ .

Den zweiten Zugang ermöglicht ein Blick auf die Gibbssche freie Energie. Deren totales Differential läßt sich allgemein schreiben

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN - BdH. \tag{5.1}$$

Die intensiven Variablen sind Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , chemisches Potential  $\mu$  und äußeres Magnetfeld  $H$  mit den jeweils konjugierten extensiven Größen Entropie  $S$ , Volumen  $V$ , Teilchenzahl  $N$  und Magnetfeld  $B$ . Man sieht aus der Formel, daß das chemische Potential  $\mu_{Ads}$  einer Adsorbatschicht die Teilchenzahl  $N_{Ads}$  bestimmt. In gleicher Weise sind das äußere Magnetfeld  $H$  und die Magnetisierung  $J = B - H/\mu_0$  verknüpft. Dabei bezeichnet  $\mu_0$  die Vakuum-Permeabilität.

Im magnetischen Fall ist ein typisches Beispiel für Hysterese die Magnetisierung eines Transformator Eisens. Abb. 5.2 (A) zeigt schematisch den Einfluß der Frequenz eines zeitlich sinusförmigen Feldes  $H$  auf die Magnetisierung  $J$ . Die gestrichelt eingezeichnete sog. jungfräuliche Kurve wird nur bei der ersten Magnetisierung durchlaufen. Danach verläuft  $J$  immer auf dem linken Zweig für abnehmendes  $H$ , auf dem rechten für zunehmendes  $H$ . Die äußere Kurve gehört zur größeren Frequenz. Auch für sehr kleine Frequenzen bleibt noch eine Resthysterese, mit einem  $J$ -Achsenabschnitt, der in etwa der Remanenzmagnetisierung beim Ausschalten des äußeren Feldes entspricht.

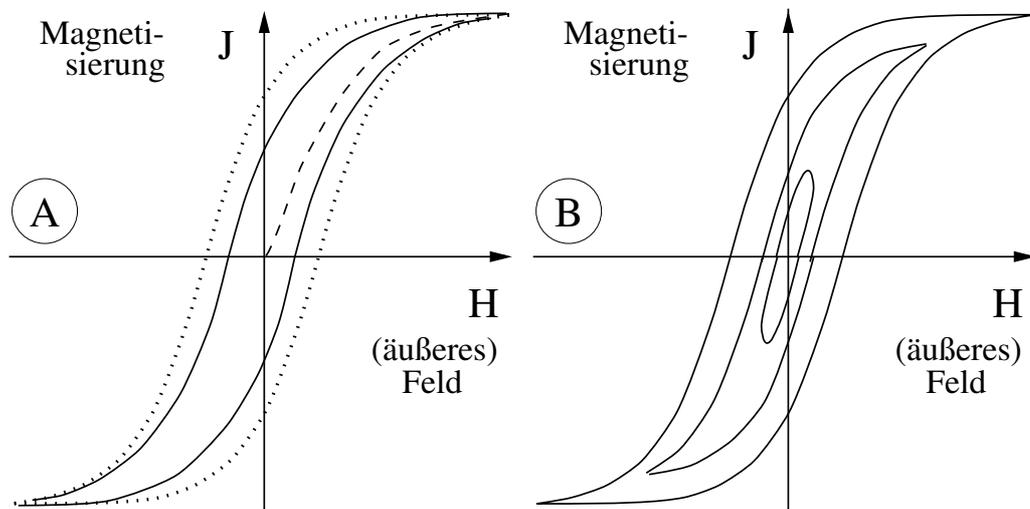


Abbildung 5.2: schematisch: Hysterese der Magnetisierung  $J$  für ein zeitlich sinusförmiges Feld  $H$ . (A) konstante Amplitude, zwei versch. Frequenzen, gestrichelt: jungfräuliche Kurve, (B) konstante Frequenz, drei versch. Amplituden.

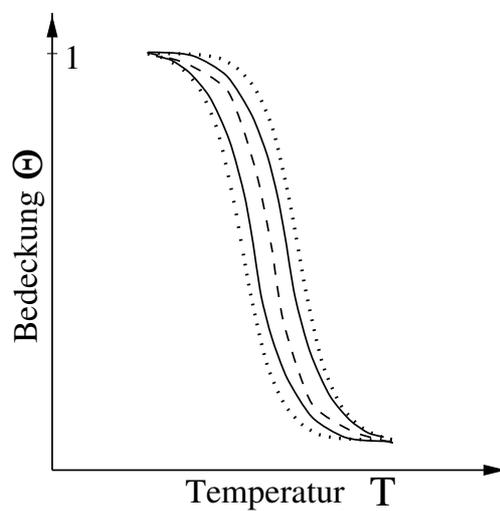


Abbildung 5.3: schematisch: Hysterese der Bedeckung  $\theta$  für ein zeitlich sinusförmiges chemisches Potential  $\mu$  mit konstanter Amplitude, für zwei versch. Frequenzen, gestrichelt: ideale Kurve (unter experimentellen Bedingungen, Theorie: Stufenfunktion).

Das Einmünden der Kurven in ein Plateau entspricht der maximal möglichen Magnetisierung, wenn alle Spins gleich ausgerichtet sind. Nicht dargestellt ist der Fall großer Frequenzen, so daß die Spins nicht mehr schnell genug umklappen und es zu einer Verringerung des Maximalwertes von  $J$  bis schließlich auf 0 kommt.

Der Einfluß der Amplitude eines Wechselfeldes wird in Abb. 5.2 B gezeigt. Technisch wird dies zur Entmagnetisierung ausgenutzt.

Das Hystereseverhalten der Bedeckung  $\theta$  für eine periodische Variation der Temperatur  $T \propto -\mu$  ist schematisch in Abb. 5.3 dargestellt. Für große Temperaturen liegt nur noch eine kleine Bedeckung als 2D-Gas vor, für kleine erreicht man die kondensierte 2D-Phase. Hier kann man bei kleiner Frequenz sehr nahe an den gestrichelt angedeuteten idealen Verlauf herankommen. Dieser wird für die experimentelle Situation gezeigt. Man mißt eine gewisse Verrundung der theoretisch vorhergesagten Stufenfunktion, da man keine völlig defektfreien Schichten präparieren kann. Für noch kleinere Temperaturen schließt sich die Adsorption der Multilage an.

Der kritische Punkt ist für das magnetische System die Curie-Temperatur  $T_C$ , bei der die maximale Magnetisierung 0 wird und der Phasenübergang von Ferro- zu Paramagnetismus auftritt. Für das Adsorbatsystem ist es das Wertepaar  $(p_c, T_c)$ , bei dem sich die Koexistenzlinien von 2D-Gas/2D-Kondensat und 2D-Kondensat/3D-Kondensat schneiden. Bei Adsorption wachsen dann gleich 3D-Inseln. Eine Monolagenphase gibt es nicht mehr.

## 5.3 Modellmäßige Beschreibung der Hysterese

Es wird im folgenden das von Lyuksyutov [30] vorgeschlagene Modell vorgestellt. Die Voraussagen stimmen gut mit den in [30] beschriebenen Monte-Carlo-Simulationen überein.

Es wird angenommen, daß das System sich nahe am Gleichgewicht befindet, d.h. das chemische Potential  $\mu$  variiert langsam. Da sich physikalisch nur Potentialdifferenzen auswirken, wählen wir den Nullpunkt so, daß  $\mu = 0$  für  $\Theta = 0.5$ . Die zeitliche Änderung wird beschrieben mit

$$\mu = \mu_0 \sin(2\pi t/\tau). \quad (5.2)$$

### 5.3.1 Beschreibung der Adsorption

Wir betrachten zunächst die Adsorption. Diese wird in zwei Schritte geteilt. (Die im folgenden genannten Größen werden in Abb. 5.4 *links* veranschaulicht.)

1. Eine Nukleation, die als schnell angenommen wird, mit einer typischen Zeitkonstanten  $\tau_N \ll \tau$ . Auch die Diffusion wird als schnell angenommen und wird nicht im Modell berücksichtigt. Die Monte-Carlo-Simulationen wurden hierzu bei  $T_c$  durchgeführt. Es wird ferner angenommen, daß diese

Keimbildung nicht die Hysterese bestimmt. Der mittlere Abstand  $L_N$  der Keime sei unabhängig von  $\mu_o$  oder  $\tau$ .

2. Ein anschließendes Inselwachstum mit einer Geschwindigkeit  $dL/dt = v(\mu)$ , das unabhängig von der Inselgröße  $L$  ist. Diese Unabhängigkeit wurde mit den Monte-Carlo-Simulationen getestet. Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Inselwachstums vom chemischen Potential wird der einfachste, ein linearer Zusammenhang angenommen:

$$v(\mu) = \Gamma\mu. \tag{5.3}$$

Indem man über die Zeit integriert,  $\cos^2 + \sin^2 = 1$  ausnutzt und als Anfangsbedingung die Inselgröße  $L_o$  zu Beginn des Wachstums einsetzt, erhält man die geschlossene Lösung

$$L(t) = L_o + CL_\tau \left( 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{\mu(t)}{\mu_o} \right)^2} \right). \tag{5.4}$$

Dabei ist  $C$  eine Konstante von der Größe 1 und  $L_\tau = \tau\Gamma\mu_o$  ist die typische Größe der Inseln.

Gl. 5.4 bleibt in geschlossener Form nur gültig, solange die Inseln nicht zusammenwachsen, also  $L_N \gg L_\tau$ . In diesem Fall ändert sich aber auch die Bedeckung nur gering. Es soll nun angenommen werden, daß auch in den Fällen, in denen die Bedeckung den Wert 1 erreicht, das System für  $\Theta < 1$  näherungsweise mit Gl. 5.4 beschrieben wird. Für  $L_N \sim L_\tau$  wird dabei die größtmögliche Hysterese durchlaufen. Mit  $L_N \ll L_\tau$  nimmt dann die Breite ab. Diese Grenzfälle sind in Abb. 5.4 *rechts* dargestellt.

### 5.3.2 Beschreibung der Desorption

In diesem Modell wird die Desorption stark vereinfacht als symmetrisch zur Adsorption beschrieben. Für ein Spinsystem ist der Hamiltonoperator symmetrisch bezüglich  $\Theta = 0.5$ , solange nur Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen betrachtet werden. Für die geschlossene Adsorbatschicht kann man sich vorstellen, daß sich als Keime der Desorption Löcher bilden, die mit konstanter Geschwindigkeit wachsen.

### 5.3.3 Universelles Potenzgesetz für Phasenübergänge 1.Ordnung

Wir betrachten den Fall  $L_N \ll L_\tau$ . Die Bedeckung oszilliert dann zwischen den Maximalwerten 1 für eine geschlossene Schicht und 0 für die unbedeckte Oberfläche, vgl. Abb. 5.4 *rechts*. Eine Änderung der Amplitude  $\mu_o$  oder Frequenz  $1/\tau$

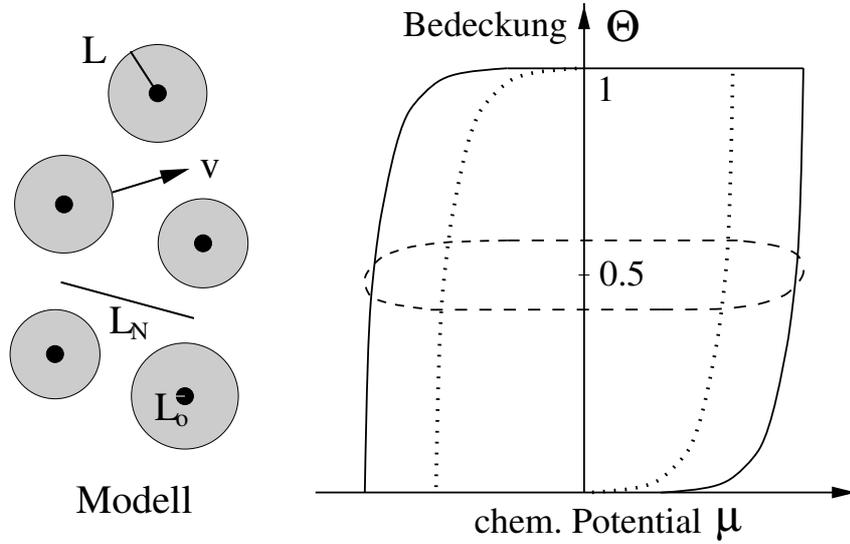


Abbildung 5.4: *links* Veranschaulichung zum Wachstum der Inseln (*grau*) mittlerer Größe  $L$  mit Geschwindigkeit  $v$ ; die Keime (*schwarz*) der Größe  $L_o$  haben den mittleren Abstand  $L_N$ . *rechts* schematisch: Hysterese der Bedeckung  $\theta$  für ein zeitlich sinusförmiges chemisches Potential  $\mu$  für die drei Fälle  $L_N \gg L_\tau$  (gestrichelt),  $L_N \sim L_\tau$  (durchgezogen),  $L_N \ll L_\tau$  (gepunktet).

ergibt verschieden große Hystereseschleifen. Als Maß für die Breite wählen wir  $\mu_{1/2}$ , das chemische Potential bei der halb bedeckten Fläche

$$\mu_{1/2} = \mu(\Theta = 1/2). \quad (5.5)$$

Die Bedingung  $L_N \ll L_\tau$  ist gleichbedeutend mit  $\mu_{1/2} \ll \mu_o$ , vgl. Abb. 5.4 *rechts*. Wir betrachten Gl. 5.4 und nähern

$$L_{1/2} = L(\Theta = 1/2) \sim (\Gamma\tau/\mu_o) (\mu_{1/2})^2. \quad (5.6)$$

Die Inselgröße  $L_{1/2}$  bei halber Bedeckung ist aber vergleichbar mit dem mittleren Abstand der Keime  $L_N$ , der als konstant angenommen wird:

$$L_{1/2} \sim L_N = \text{const.} \quad (5.7)$$

Die Kombination von Gl. 5.6 und Gl. 5.7 ergibt

$$\mu_{1/2} \propto \tau^{-1/2} \quad \text{und} \quad \mu_{1/2} \propto \mu_o^{1/2}. \quad (5.8)$$

Diese Potenzgesetze für den Zusammenhang der Hysteresebreite mit der Heizrate bzw. mit Frequenz und Amplitude der Variation von  $\mu$  geben eine universelle Eigenschaft für Phasenübergänge 1. Ordnung wieder. Es müssen nur die Annahmen über den Wachstumsmodus erfüllt sein, ob es sich nun um Adsorbatinseln oder magnetische Bereiche handelt. Auch die spezifischen Systemeigenschaften

(Adsorbat/Substrat) oder Randbedingungen (Defektkonzentration oder Systemgröße) spielen im Rahmen dieses einfachen Modells keine Rolle.

Der Begriff *universell* wird in diesem Kapitel in dem gerade beschriebenen Sinne verwendet. Für die Beschreibung kontinuierlicher Phasenübergänge ist ein anderer Gebrauch üblich, Mit *universell* wird dort gemeint, daß die Eigenschaften des Phasenübergangs nur von der Symmetrie des Systems und damit des Hamiltonoperators abhängen, nicht von den spezifischen Wechselwirkungen. Man ordnet nach sogenannten *Universalitätsklassen*, für die jeweils bestimmte Sätze von kritischen Exponenten für das Skalenverhalten nahe  $T_c$  gelten, siehe z.B. [8]. Im hier vorgestellten Modell werden aber, wie beschrieben, an den Phasenübergang (wenige) weitere Forderungen gestellt.

In den Monte-Carlo-Simulationen [30] wird für  $T = T_c$  das Verhalten nach Gl. 5.8 sehr gut wiedergegeben. Bei tieferer Temperatur,  $T = 1/2T_c$ , werden jedoch geringere Werte für den Exponenten gefunden, was auf einen zunehmenden Einfluß der Nukleation zurückgeführt wird.

### 5.3.4 Beschreibung mit linearer Heizrate

In den unten vorgestellten Experimenten wird eine lineare Heizrate verwendet.

Einerseits ist dies als Näherung in der obigen Beschreibung bereits enthalten: Gl. 5.6 wurde für den Fall  $\mu_{1/2} \ll \mu_o$  erhalten. D.h. aber, man kann  $\sin(2\pi t/\tau) \sim 2\pi t/\tau$  nähern, was gerade eine umständliche Parametrisierung einer linearen Heizrate darstellt. Oder an Abb. 5.4 *rechts* verdeutlicht: Die Hysteresekurven, die dem Potenzgesetz gehorchen, sind die nahe der  $\Theta$ -Achse. In dem Bereich, wo der  $\sin$  von der linearen Näherung abweicht, ist die Bedeckung bereits  $\Theta \sim 1$ .

Andererseits kann man natürlich auch direkt

$$\mu = \beta t \quad (5.9)$$

ansetzen. Integration liefert

$$L(t) = L_o + \frac{1}{2}\Gamma\beta t^2. \quad (5.10)$$

Für  $\Theta = 0.5$  ergibt sich

$$L_N \sim L_{1/2} \sim \frac{1}{2}\frac{\Gamma}{\beta} (\mu_{1/2})^2. \quad (5.11)$$

Diese Abschätzung beinhaltet wieder automatisch ein Potenzgesetz mit einem universellen Exponenten  $\alpha$

$$\mu_{1/2} \propto \beta^\alpha, \quad \alpha = 1/2. \quad (5.12)$$

Die Bedeckung ist proportional zur mittleren Inselgröße, also zum Quadrat der mittleren Inselgröße. Für nicht zu kleine Zeiten  $t$  erhält man aus Gl. 5.10

$$\Theta(t) \propto \beta^2 t^4 = (\beta t^{1/\alpha})^2. \quad (5.13)$$

## 5.4 Messungen zu Adsorptions-Hysteresen

In diesem Abschnitt werden Messungen an den drei System Xenon, Krypton und Argon auf NaCl(100) vorgestellt. Die Bedeckung wird indirekt mittels LEED gemessen. Es werden LEED-Intensitätsänderungen bei der Adsorption der Monolage beobachtet. Alle Messungen zu einem System sind jeweils bei einer Druckeinstellung und mit konstanter Gastemperatur  $T_{3D-Gas} \neq T_{Kristall}$  durchgeführt. Somit liegt nur ein Quasi-Gleichgewicht vor. Im folgenden ist mit Temperatur  $T$  immer die Kristalltemperatur  $T_{Kristall}$  gemeint.

Die Temperatur, und damit das chemische Potential, wird linear geändert. Eine Sinusmodulation ist im Regelprogramm nicht vorgesehen. Sie würde auch eine sehr genaue Festlegung der Übergangstemperatur für jede Messung erfordern. Vor dem Start der Heizrampen wird jeweils die Temperatur konstant im Monolagenbereich gehalten. Dies ist wichtig für die schnellen Raten. Zum einen läuft die Kühllampe eventuell bis zu tiefen Temperaturen, bei denen schon die Multilage adsorbiert. Die muß dann vor dem Starten der Heizrampe erst wieder desorbieren. Zum anderen ist die Temperaturregelung exakter beim Neustarten einer Rampe als beim sprunghaften Umschalten auf Heizen mit den aktuellen Regelparametern fürs Kühlen. Daher werden auch Kühllampen von einer zuvor fix geregelten Temperatur im Bereich des 2D-Gases gestartet.

Für Xenon wird ein Überstrukturefflex der verzerrt-hexagonalen Einheitszelle gemessen. Die Proportionalität zwischen Intensität und Bedeckung ist mittels TDS getestet worden. Diese Hysteresemessungen werden mit dem optischen Detektor durchgeführt. Somit steht auch die integrale Intensität des Reflexes als direkte Meßgröße zur Verfügung. Für Xenon werden zwei Drücke untersucht. Die Messungen werden direkt nacheinander auf derselben Schicht durchgeführt.

Bei Krypton und Argon ist man mangels (intensiver) Überstruktur auf die Beobachtung von Hauptstrukturefflexen beschränkt, vgl. Kap. 4. In diesem Fall ist die Intensitätsänderung nicht linear mit der Bedeckung. Das Vorzeichen kann sich für verschiedene Reflexe unterscheiden, je nachdem wie die Adsorption den Formfaktor der Einheitszelle ändert. Für den (1 1)-Reflex beobachtet man bei den gewählten Energien z.B. jeweils eine Abschwächung. Die Messungen werden im normalen SPA-LEED-Modus mit dem Channeltron durchgeführt. Es werden also die Spitzenintensitäten gemessen. Diese werden jeweils für alle gezeigten Spots simultan während einer Rampe aufgenommen. Simultan soll heißen: nacheinander im schnellen Wechsel der Oktupolspannungen. Es handelt sich um dieselbe Messung für die verschiedenen Spots.

Im folgenden sind alle Intensitätswerte jeweils auf eine willkürliche Skala normiert. Es werden keine Untergrundabzüge vorgenommen, so daß auch die Minimalwerte stets echten Meßwerten entsprechen.

Es werden bei allen Daten gemittelte Kurven gezeigt. Die Mittelung wird sowohl für die Intensitäten als auch für die Temperaturen durchgeführt. Der zweite Schritt ist erforderlich, um einen genaueren Temperaturwert zu erhalten.

Der Meßrechner mißt nur mit einer Temporaufösung von  $0.1K$ , während die Regelung mit  $0.001K$  arbeitet. Typisch schwankt der Istwert um  $< 0.02K$  um den Sollwert. Die Punkteanzahl der Mittelung ist für jede Messung umgekehrt proportional zur Heizrate gewählt. Dabei wurde die Weite so gewählt, daß der Intensitätsverlauf nicht verrundet wird.

Heizraten  $xK/s < 0.01K/s$  können nur mit einem Trick auf dem Regelrechner realisiert werden. Man fixiert die Temperatur auf feste Werte mit Abstand  $0.1K$  für eine Dauer von  $10x$  Sekunden. Diese langsamen Rampen werden nur für Xenon benutzt. Mit zwei Größenordnungen weisen diese Messungen daher den größten Wertebereich für die Heizrate auf.

### 5.4.1 Xenon

Die Hysterese-messungen für Xenon werden mit Gastemperatur bei RT, also ohne die Gasdusche einzukühlen, durchgeführt. Es liegen Datensätze für die zwei Xenon-Partialdrücke  $10^{-7}mbar$  und  $10^{-6}mbar$  vor. Die Heizrate wird zwischen  $0.001K/s$  und  $0.1K/s$  variiert. Allgemeine Angaben zum Experiment sind bereits weiter oben gemacht.

Gemessen wird im Prinzip der  $(10)_{hex}$  Überstruktureflex mit einer Elektronenenergie von  $40eV$ . Genau gesprochen wird jedoch auf der Position der Vielfachstreuung nahe  $(1/21/11)$  gemessen, da hier eine Unterscheidung von der Multilage durch einen Intensitätsabfall möglich ist. Die  $(10)_{hex}$ -Reflexintensität steigt in der Multilagenadsorption weiter an. Der Filamentstrom hat mit  $2.20A$  einen sehr geringen Wert, um elektronen-stimulierte Desorption oder Unordnung gering zu halten. Die Belichtungszeit pro Einzelbild ist 1 Sekunde. Durch Binning des CCD-Chips, d.h. in diesem Fall werden jeweils  $4 \times 4$  Pixel aufsummiert, ist genügend Dynamik in der Intensität. Die Auflösung bleibt hoch genug, um Peakintensität und integrale Intensität separat zu messen.

Abb. 5.5 oben zeigt beispielhaft Isobaren der Peakintensität für den kleineren Druck. Jeweils zusammengehörige Adsorptions- und Desorptionsisobaren gleicher Heiz- bzw. Kühlrate haben die gleiche Linienart. Das Minimum der Intensitäten ist der gemessene Untergrund der Beugungselektronen plus einen konstanten Offset der CCD-Elektronik. Das Maximum der Intensitäten entspricht der Monolagenstruktur. Für die beiden linken Adsorptionskurven erreicht man bereits den Temperaturbereich der Multilage. Man sieht den Beginn eines Intensitätsabfalls. Das Maximum ist nur sehr wenig geringer als der Startwert der zugehörigen Desorptionskurve. Daraus wird geschlossen, daß die Monolage tatsächlich noch fast geschlossen wird, bevor eine wesentliche Adsorption in der Multilage geschieht.

Der Unterschied in der Maximalintensität zwischen den einzelnen Kurven wird auf eine Zunahme von Defekten an der Oberfläche zurückgeführt. Die Messung mit höchster Intensität ist die erste auf einer frisch präparierten Schicht. Mit der Zeit entstehen Farbzentren oder andere Störstellen im Substrat. Und es kommt

zur Adsorption aus dem Restgas. Unten wird diskutiert, daß die Zahl dieser Defekte gering ist. Der Einfluß auf die LEED-Intensität ist zwar deutlich, aber der auf die Bedeckungshysterese vernachlässigbar. Auf Tempern bei hohen Temperaturen ist bei diesen Messungen verzichtet worden.

Anders als bei den schematischen Darstellungen oben führt eine höhere Heizrate nicht nur zu einer Verschiebung der Kurven, sondern auch zu einer deutlichen Verflachung. Auffällig ist eine Asymmetrie der Kurvenform für die beiden höheren Raten, die aber auch schon bei kleinem  $\beta$  zu erkennen ist: Die Desorption ist steiler als die Adsorption.

Die Kurven für die integrale Intensität und für die Messung bei dem höheren Druck sehen sehr ähnlich aus und werden hier nicht gezeigt.

Der ausgewählte Bereich für die Heizraten ist gleichzeitig auch der (für diesen Druck) experimentell maximal sinnvoll zugängliche. Bei noch kleineren Raten wird die Meßzeit zu lang und die Regelung der Temperatur wird zu ungenau. Größere Geschwindigkeiten führen bei den Adsorptionskurven zu schnell in den Bereich der Multilage.

Auch beim Druck ist keine viel größere Variation sinnvoll. Bei noch höheren Werten ergeben sich Probleme mit der Gasreinheit bzw. dem Hintergrunddruck. Kleinere Drücke verlangsamen die Prozesse und führen wiederum zum Problem der Meßzeit. Zudem wird die Diffusion durch die dann geringere Temperatur des Phasenübergangs herabgesetzt.

Insgesamt zeigen die Xenon-Hysteresen das erwartete Verhalten. Die Breite nimmt stark mit der Heizrate zu. Die Form bleibt sehr ähnlich. Maximal- und Minimalwert werden erreicht.

### 5.4.2 Krypton

Die im folgenden beschriebenen Hysteresemessungen für Krypton sind mit eingekühlter Gasdusche durchgeführt worden. Die Gastemperatur beträgt ungefähr  $T_{Gas} = 100K$ . Es liegen Datensätze für die zwei Krypton-Partialdrücke  $10^{-7}mbar$  und  $10^{-6}mbar$  vor. Die Heizrate wird zwischen  $0.01K/s$  und  $0.2K/s$  variiert. Gemessen werden gleichzeitig die Peakintensität der Hauptstrukturefle (11), (10) und (00) im normalen SPA-LEED Modus (Channeltron). Auch die Intensität des (11/2) wird simultan gemessen. Wegen zu schlechter Statistik kann letztere nicht ausgewertet werden und wird hier nicht präsentiert. Die Elektronenenergie beträgt  $40eV$  und der Filamentstrom  $2.25A$ . Allgemeine Angaben zum Experiment sind bereits weiter oben gemacht.

Daten für Gas mit Raumtemperatur sind ebenfalls gemessen worden. Bei diesen Messungen ist bei den kleinen Heizraten direkt zwischen Heizen und Kühlen umgeschaltet worden. Dabei ist aber eine zu geringe Temperaturweite der Rampe gewählt worden. Die Hysteresen für kleine  $\beta$  sind zu klein und die Breite verhält sich unsystematisch. Für die großen Heizraten konnten keine wesentlichen Abweichungen der Hysterese zu den Messungen mit gekühltem Gas festgestellt werden.

Auf eine Darstellung wird hier verzichtet. Es werden nur die Messungen mit  $T_{Gas} = 100K$  vorgestellt.

Isobaren der Peakintensität der (11), (10) und (00) Reflexe für den kleineren Druck werden in Abb. 5.5 *unten* und Abb. 5.6 gezeigt. Aus letzterer erkennt man deutlich, daß die Adsorption der Monolage in zwei Schritten erfolgt. Die Adsorptionskurve der (10)-Intensität durchläuft ein lokales Minimum und Maximum, bevor es zu einem abgesenkten Plateau für die Monolage kommt. Im (00)-Reflex beobachtet man zwei Wechsel in der Steigung, bevor ein konstanter Intensitätslevel erreicht wird. Der (11)-Spot zeigt die geringste Änderung durch die erste Phase. Es tritt ein kaum erkennbares lokales Minimum gefolgt von einem Maximum auf, bevor eine große Signalabsenkung zur Monolage führt. Die strukturelle Bedeutung dieser Intensitätswechsel wird in Abschnitt 4.6 diskutiert.

Adsorptions- und Desorptionskurven sind in den Abbildungen bei tiefen Temperaturen verbunden. Dies entspricht nicht dem Verlauf der Messung, sondern die Meßpunkte sind für die Bildverarbeitung in einem Datensatz abgelegt worden. Die Meßkurven sind bei tieferen und höheren Temperaturen abgeschnitten.

Auf den ersten Blick scheint es eine Verschiebung der mittleren Temperatur der Hysteresen zu geben, siehe z.B. Abb. 5.6. Dies kann aber auch wieder durch eine Asymmetrie zwischen Adsorption und Desorption erklärt werden. Für den (00)-Reflex schieben die Hysteresen kaum.

Tatsächlich ist aber auch der im Dosiersystem eingestellte Druck während dieser Meßserie um fünf Prozent gesunken. Die Reihenfolge der Legende in den Abbildungen entspricht nicht der Reihenfolge der Messungen. Die Verschiebungen lassen sich anhand der Druckänderungen erklären. Da das chemische Potential nur logarithmisch vom Druck abhängt, werden die Abweichungen in der Auswertung vernachlässigt.

Intensitätsänderungen zwischen den Kurven sind wieder auf eine Zunahme der Defektanzahl zurückführbar. Diese ist aber unkritisch für die Hysterese. Kleine Änderungen ergeben sich auch, wenn der Spot leicht wandert. Man mißt nicht mehr auf dem Peakmaximum. Bei 2D-Scans wie mit der CCD-Kamera kann man diese Fehlerquelle ausschließen. Ein Grund für solches Wandern kann elektrische Aufladung sein, z.B. von Adsorbat-Multischichten an kälteren Teilen des Kristallhalters. Oder eine kleine Drehung des Kristallhalters durch Spannungen, wenn sich bei unterschiedlicher Kühlleistung des Kryostaten die Temperatur des Halters ändert.

Insgesamt zeigen auch die Krypton-Hysteresen das erwartete Verhalten. Die Breite nimmt stark mit der Heizrate zu. Die Form, die auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich verläuft, bleibt sehr ähnlich erhalten. Maximal- und Minimalwert werden erreicht.

### 5.4.3 Argon

Für Argon liegt nur eine Hystereseemessung mit eingekühlter Gasdusche vor. Die Gastemperatur beträgt etwa  $T_{Gas} = 100K$ , der Argon-Partialdruck beträgt  $10^{-7}mbar$ . Die Heizrate wird zwischen  $0.01K/s$  und  $0.2K/s$  variiert. Gemessen wird gleichzeitig die Peakintensität der Hauptstrukturreflexe (11) und (10) im normalen SPA-LEED Modus (Channeltron). Die Elektronenenergie beträgt  $63.7eV$  und der Filamentstrom  $2.20A$ . Allgemeine Angaben zum Experiment sind bereits weiter oben gemacht.

In Abb. 5.7 werden die Isobaren der Peakintensität der (10) und (11) Reflexe dargestellt. Beide Spots verhalten sich bei dieser Elektronenenergie genau entgegengesetzt während der Adsorption der Monolage. Die Intensität des (10) nimmt zu, die des (11) ab. Die kleinen Intensitätsunterschiede zwischen den Kurven werden wie oben erklärt.

Es scheint so, als finde der Phasenübergang für den (10)-Spot bei einer tieferen Temperatur als beim (11)-Reflex statt. Das täuscht, da der (10)-Spot bei höherer Temperatur noch durch ein flaches Minimum läuft.

Das beschriebene Verhalten der beiden Hauptstrukturreflexe verdeutlicht von allen dargestellten Hysteresen am besten, daß eine Intensitätsänderung zwischen den Niveaus für 2D-Gas und Monolage nicht direkt proportional zur Bedeckung ist. Es handelt sich um die Interferenz der Beugung von bedeckten und unbedeckten Bereichen.

Insgesamt zeigen die Argon-Hysteresen das erwartete Verhalten. Die Breite nimmt stark mit der Heizrate zu. Die Form bleibt sehr ähnlich erhalten. Maximal- und Minimalwert werden erreicht.

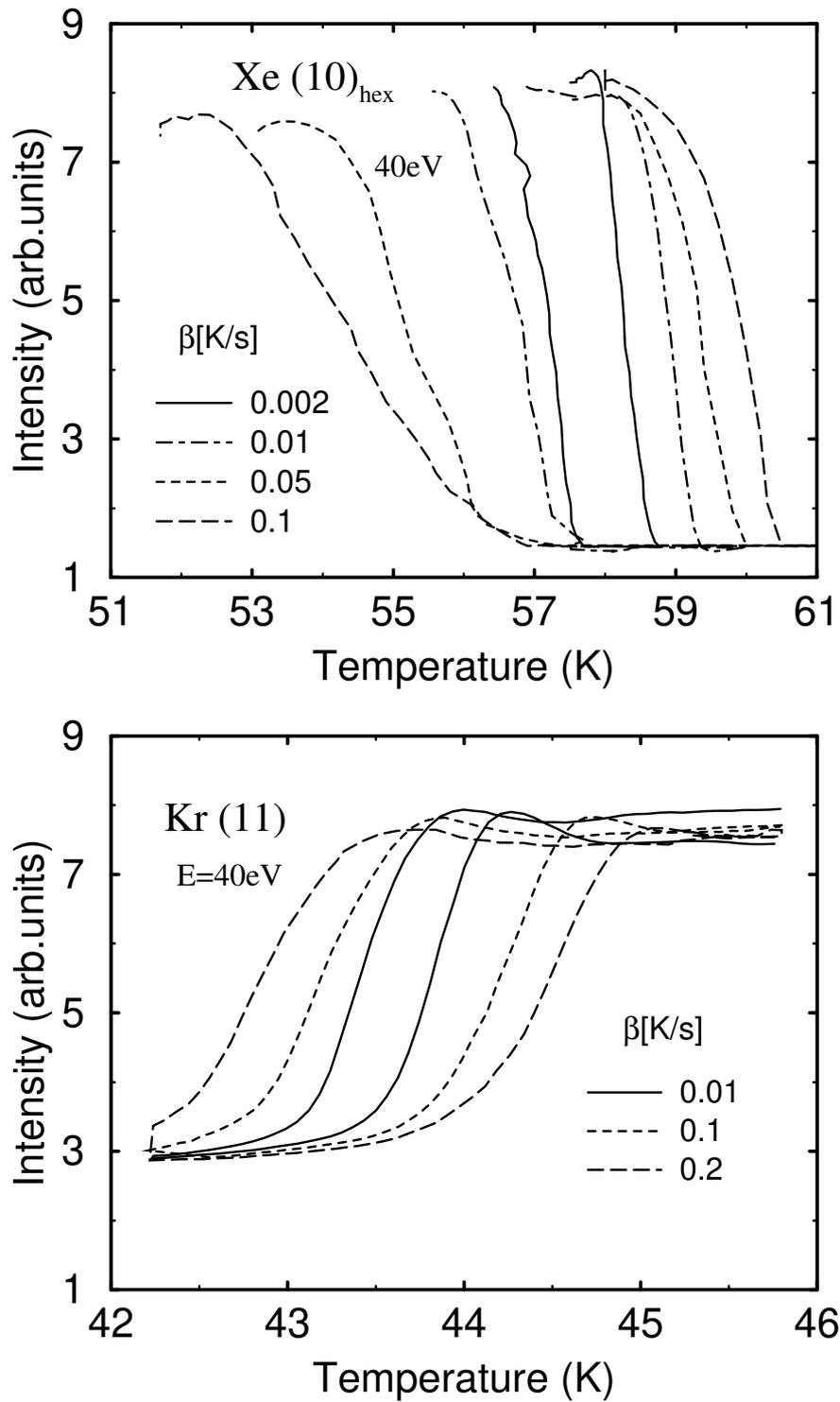


Abbildung 5.5: LEED-Isobare für *oben* Xenon (10)<sub>hex</sub>, *unten* Krypton (11), jeweils mit  $p_{Gas} = 10^{-7}\text{mbar}$  und bei  $E = 40\text{eV}$ , Erläuterungen im Text.

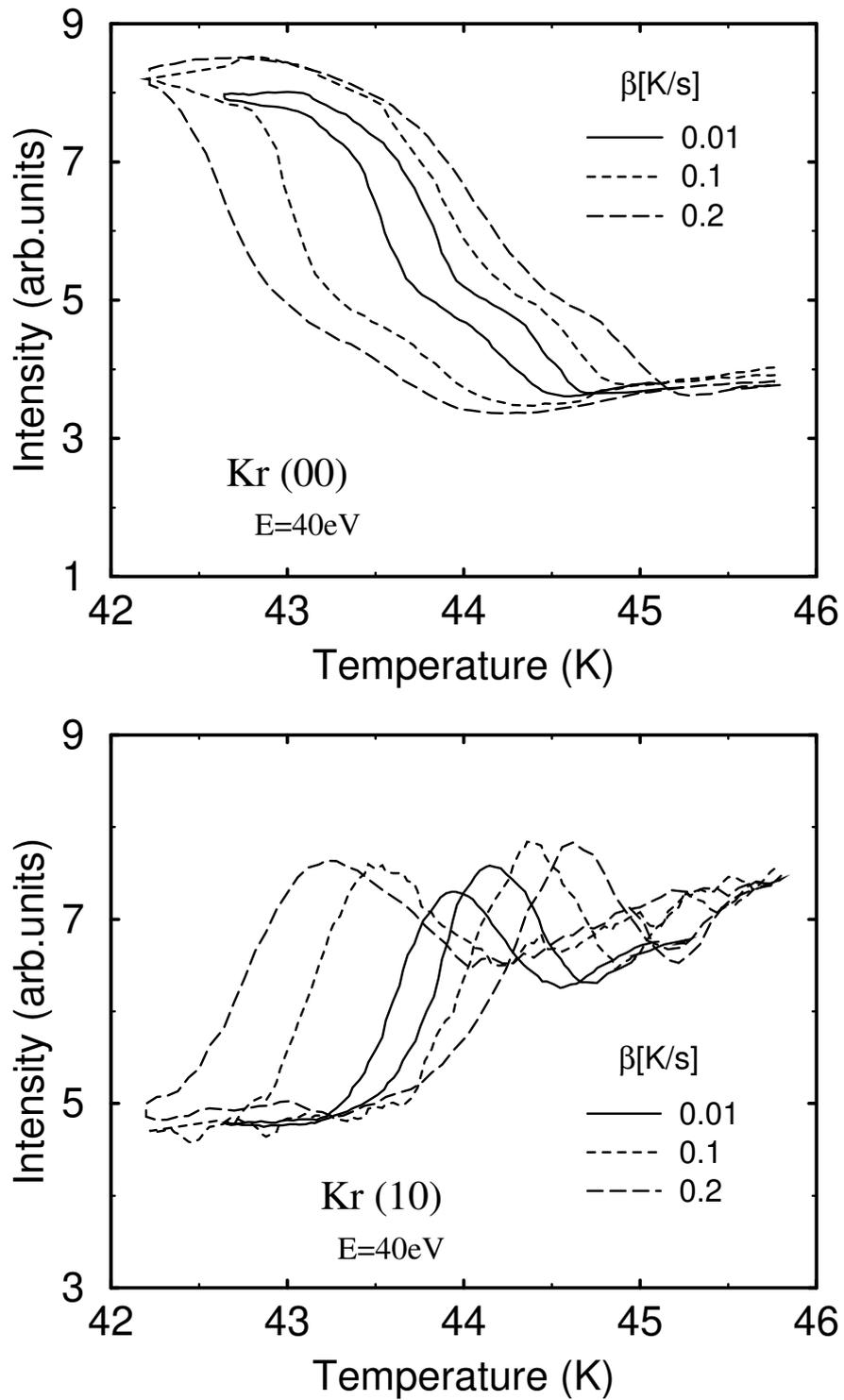


Abbildung 5.6: LEED-Isobare für *oben* Krypton (00), *unten* Krypton (10), jeweils mit  $E = 40\text{eV}$  und  $p_{\text{Kr}} = 10^{-7}\text{mbar}$ , Erläuterungen im Text.

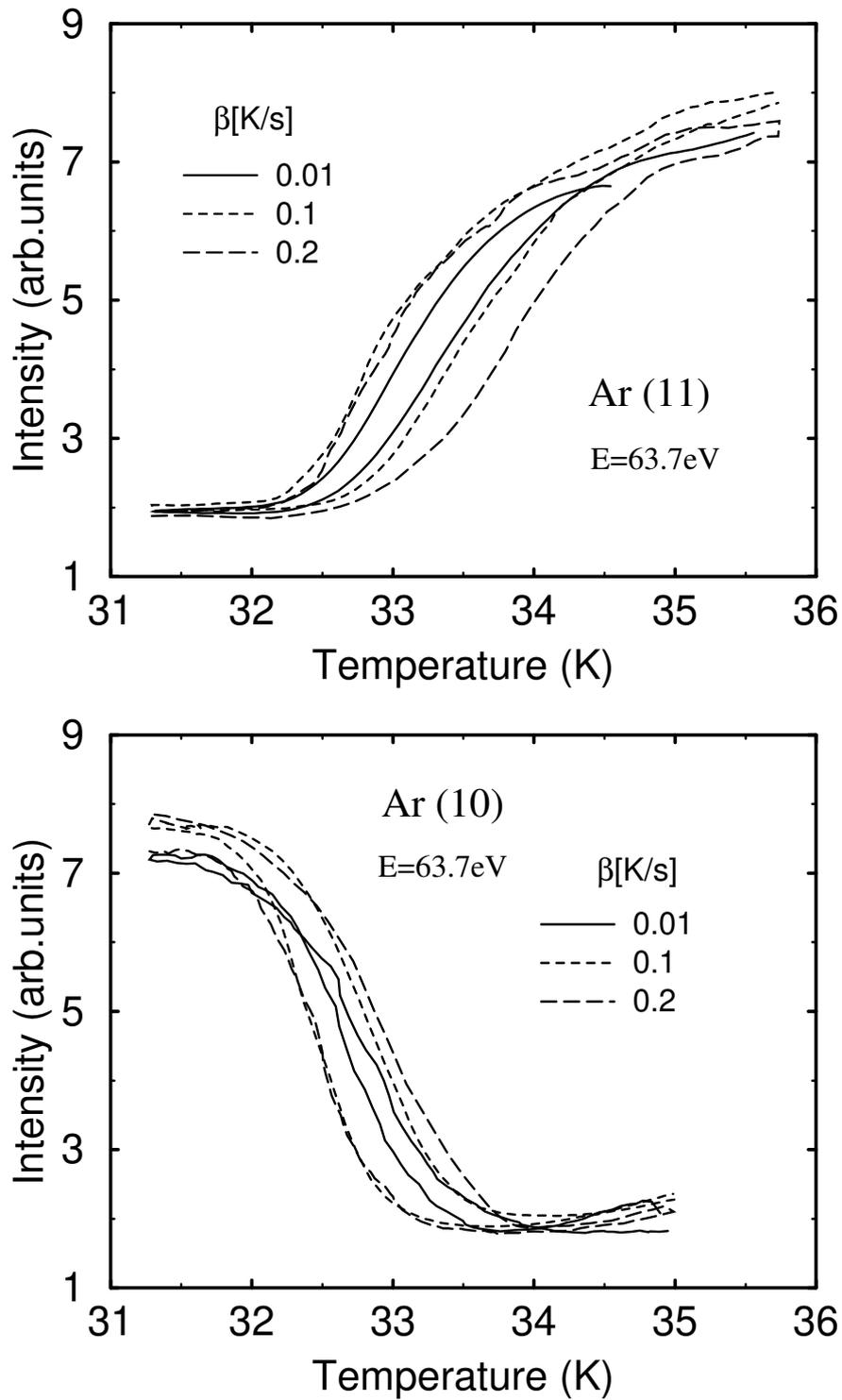


Abbildung 5.7: LEED-Isobare für *oben* Argon (11), *unten* Argon (10), jeweils mit  $E = 63.7\text{eV}$  und  $p_{\text{Ar}} = 10^{-7}\text{mbar}$ , Erläuterungen im Text.

## 5.5 Auswertung

### 5.5.1 Bestimmung des Exponenten $\alpha$

Alle Meßkurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf für die verschiedenen Spots. Lokale Maxima und Minima treten in gleicher Weise auf. Daraus wird geschlossen, daß für verschiedene Heizraten gleiche Peakintensitäten  $I$  nach gleicher Vorgeschichte auch gleiche Bedeckungen  $\Theta$  bedeuten. Ein linearer Zusammenhang kann nur für den Xenon-Überstruktureflex angenommen werden.

Die Breite wird für jede Hysterese bei der Hälfte der maximalen Intensitätsänderung bestimmt. Für Krypton wird jeweils die Teilhysterese bei der tieferen Temperatur genommen. Beim Krypton-(00)-Spot erfolgt die Bestimmung bei etwa  $3/4$  der Maximalintensität.

Mit dieser Wahl wird für verschiedene Spots der gleichen Messung eine andere konstante Bedeckung gewählt. Somit können unterschiedliche Werte der Hysteresenbreite für eine Heizrate zustande kommen. Außer für Xenon kann die Auswertung nicht exakt bei der Bedeckung  $\Theta = 0.5$  durchgeführt werden, da dieser Punkt nicht bekannt ist. Die betrachteten Bedeckungen werden aber noch nahe bei  $\Theta = 0.5$  vermutet, so daß mit den gewonnenen Daten die Vorhersage getestet werden soll.

Die so erhaltenen Breiten werden in einem doppelt logarithmischen Plot aufgetragen. Dies ist in den Abbildungen 5.8 und 5.9 für die verschiedenen Messungen an den drei Systemen gezeigt. Der Exponent  $\alpha$  ergibt sich als Steigung einer Regressionsgeraden. Die verschiedenen Werte sind in den Abbildungen angegeben. Sie werden in der Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Der Fehler  $\Delta\alpha$  ist die Standardabweichung des Fits.

Beim Xenon-System (Abb. 5.8) werden die Datenpunkte excellent durch eine Gerade beschrieben. Beide Drücke ergeben die gleiche Steigung. Der dargestellte Bereich ist größer als in Abb. 5.9. Aber beide Achsen sind um den gleichen Faktor gestreckt. Man kann die Steigungen direkt miteinander vergleichen.

Für Argon (Abb. 5.9 *unten*) erhält man nahezu den gleichen  $\alpha$ -Wert. Hier ist der große Unterschied im Achsenabschnitt zwischen den beiden Spots auffällig. Man hat anscheinend zwei stark unterschiedliche Bedeckungen ausgewertet. Dies paßt zu den scheinbar unterschiedlichen Übergangstemperaturen, die man den beiden Spots bei halber maximaler Intensitätsänderung zuordnen würde.

Auch für Krypton (Abb. 5.9 *oben*) stellt man eine kleine Verschiebung zwischen verschiedenen Spots fest. Betrachten wir zunächst die Daten für den kleineren Druck. Die drei Spots lassen sich mit einem gemeinsamen Fit beschreiben, wie dargestellt. Die Einzelregressionen sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Der ermittelte Exponent ist deutlich größer als bei Xenon und Argon.

Die Qualität der Fits für Krypton ist schlechter als bei den anderen Systemen. Dies ist mit bloßem Auge schon zu sehen. Die Punkte liegen auf einer gekrümmten Kurve. Die oberen Punkte lassen eine noch steilere Steigung ver-

muten. (Hier liegen übereinstimmende Werte für Gastemperatur bei RT vor. Bei jenen Datensätzen streuen aber die Werte bei kleinem  $\beta$ , was zu Exponenten  $0.3 < \alpha < 0.8$ . führt.) Die dargestellten Daten lassen für kleine Heizraten eher eine flache Steigung in gleicher Größe wie bei Argon und Xenon zu.

Für den höheren Krypton-Druck stößt man an eine experimentelle Grenze. Bei den gemessenen Heizraten ist die Hysterese so klein, daß der relative Fehler beim Bestimmen der Breite groß wird. Ferner führen kleine Verschiebungen des Phasentübergangs während eines Zyklus schon zu einem merklichen Fehler. Oben ist erwähnt, daß der Druck im Dosiersystem im Prozentbereich driftet. Auf diese Einflüsse wird die in Abb. 5.9 oben gezeigte Streuung der Meßpunkte für den hohen Druck zurückgeführt. Die eingezeichnete Steigung für zwei  $\beta$ -Werte und sechs Datenpunkte hat also einen großen Fehlerbalken. Sie ist nicht als gleichwertiges Ergebnis, sondern nur als Test, welcher Wert ungefähr passen würde, anzusehen. Die drei ausgelassenen Punkte gehören zu der Kurve mit der längsten Meßzeit. Weitere Meßwerte, insbesondere für größere Heizraten, liegen nicht vor.

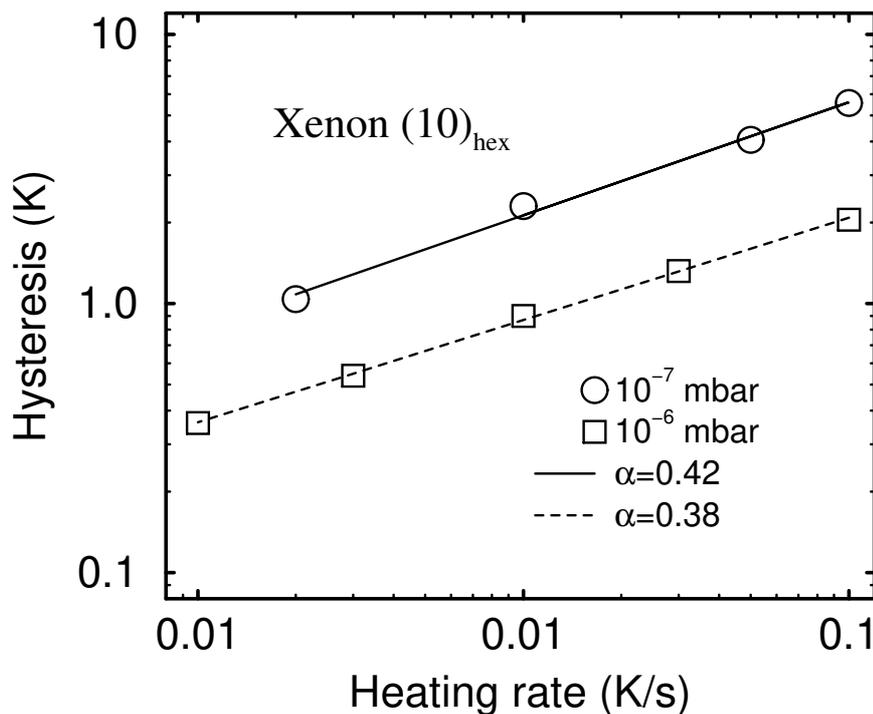


Abbildung 5.8: Bestimmung des Exponenten  $\alpha$  für Xenon, Erläuterungen im Text.

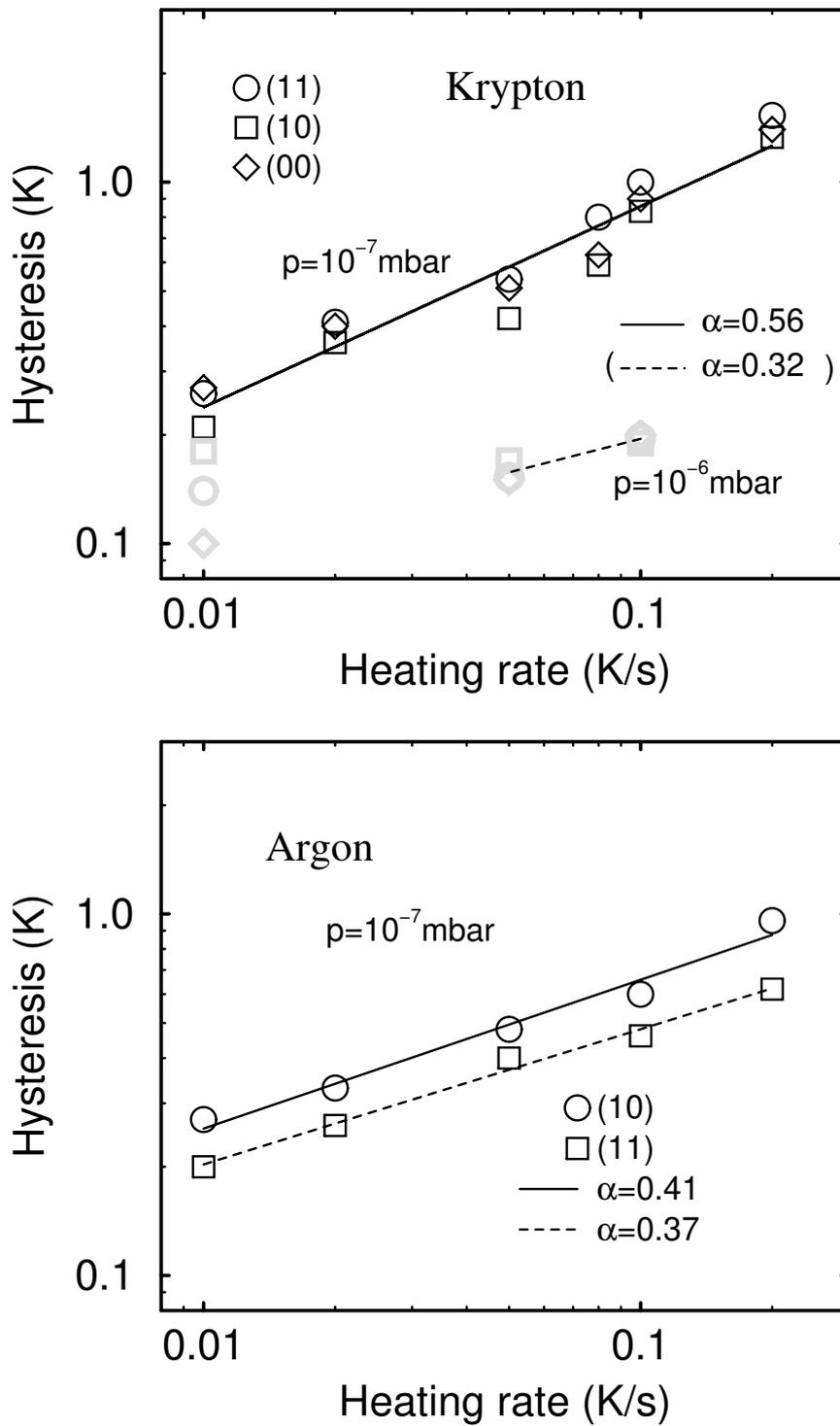


Abbildung 5.9: Bestimmung des Exponenten  $\alpha$  für *oben* Krypton, *unten* Argon, Erläuterungen im Text.

Adsorbat	$T_{Gas}$	$p[mbar]$	Spot	$\alpha$	$\Delta\alpha$
Xenon	RT	$10^{-7}$	$(10)_{hex}$	0.42	0.02
		$10^{-6}$	$(10)_{hex}$	0.38	0.02
Krypton	100K	$10^{-7}$	(00)	0.52	0.06
			(10)	0.58	0.08
			(11)	0.57	0.04
		$10^{-6}$	alle 3 gem.	0.32	0.07
Argon	100K	$10^{-7}$	(10)	0.41	0.03
			(11)	0.37	0.02

Tabelle 5.1: Werte des Exponenten  $\alpha$  für die verschiedenen Hysterese-Messungen

### 5.5.2 Analyse der zeitlichen Intensitätsentwicklung

Das vorgestellte einfache Modell sagt eine Entwicklung der Bedeckung mit der vierten Potenz der Zeit voraus. Für den Xenon-Überstruktureffekt ist eine lineare Abhängigkeit der Intensität von der Bedeckung gegeben. An ihm soll das  $t^4$ -Verhalten überprüft werden.

Dazu werden die Adsorptionsisobaren aus Abb. 5.5 *oben* nochmals aufbereitet. Für den Beginn der Adsorption führt die oben beschriebene Mittelung zu einer Verschmierung, die in linearer Darstellung nicht zu sehen ist. Sie ist für die vorherige Auswertung ohne Belang. In diesem Abschnitt werden aber die kleinen Intensitäten betrachtet. In einer logarithmischen Darstellung fallen die Abweichungen auf.

Die Rohdaten werden diesmal getrennt für Temperatur und Intensität behandelt. Die Zählrate wird über einen kleineren Punktebereich gemittelt. Ein Untergrundwert wird für jede Heizrate bestimmt und abgezogen. Auf einheitliche Amplitude wird normiert. Die höheren Intensitäten für  $\Theta \geq 0.5$  werden abgeschnitten. Die Temperatur wird aus der mitgeschriebenen Zeit und der Heizrate berechnet. (Ein Fit von Temperatur über Meßpunktnummer funktioniert auch.) Die Übergangstemperatur  $57.7K$  wird abgezogen. Für  $\beta = 0.05K/s$  wird  $57.5K$  benutzt, da die Isobaren verschoben sind. Es wird weiterhin die Temperatur- und nicht die Zeitachse zur Darstellung verwendet. Das ermöglicht den Vergleich mit Abb. 5.5 *oben*.

Die so erhaltenen vier Kurven für Intensität ( $\propto$  Bedeckung) über Temperaturänderung ( $\propto$  Zeit) sind in Abb. 5.10 in linearer und doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt. Ferner wird ein  $t^4$ -Verlauf in *grau* gezeigt. Die drei weiteren *grauen* Kurven sind die Daten mit den schnelleren Heizraten, bezüglich einer umskalierten Zeitachse aufgetragen. Die Zeitskalierung erfolgt analog zu Gl. 5.13 nach der Formel

$$\Delta T' = (0.002/\beta)^\alpha \Delta T. \quad (5.14)$$

Die Kurven in Abb. 5.10 enden ungefähr bei  $\Theta = 0.5$ . Die zugehörigen  $\Delta T$  entsprechen in etwa den halben in Abb. 5.8 gezeigten Hysteresebreiten. Der Faktor  $1/2$  ergibt sich, da zur Hysteresebreite auch der Abstand der Desorptionskurve zu  $T_c$  gehört. Wegen der Asymmetrie ist es nicht exakt der Wert  $1/2$ .

Wie zu erwarten, kann man aus der linearen Darstellung nicht viel neues lernen. Man sieht, die Kurven sind alle ähnlich. Für große Zeiten sind sie nicht steil genug für  $t^4$ . Die logarithmische Auftragung bestätigt dies. Man erkennt, daß für einen mittleren Bedeckungsbereich die Steigung mit  $t^4$  konsistent ist. Insgesamt sind die Kurven aber über den ganzen Bereich gekrümmt. Für kleine Bedeckungen ergibt sich ungefähr  $t^5$ . Das entspricht wiederum einem  $\alpha = 0.4$ , was nahe dem gemessenen Wert liegt. Trotz der vom theoretischen Modell abweichenden Form sind die Kurven über den ganzen Bedeckungsbereich ähnlich.

Natürlich ist die Steigung für kleine Bedeckungen sehr empfindlich auf die Festlegung der Zeitachse und des Untergrunds. Eine Verschiebung um  $0.3K$  ergibt bereits  $t^4$  für die größte Heizrate, für die kleinste ist sogar nur ein Offset von  $0.05K$  notwendig. Das liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Allerdings bedeutet dies einen systematischen Fehler bei der Festlegung von  $T_c$ , der etwas unwahrscheinlich erscheint. Den Untergrund müßte man um einen Wert von  $0.04$  in den Einheiten der Abbildung geringer ansetzen, um die Steigung  $4$  zu erhalten. Dies liegt außerhalb des statistischen Fehlerbalkens der Untergrundbestimmung, der mit  $0.01$  anzugeben ist. Ein systematischer Fehler in dieser Richtung und von dieser Größe kann aber leicht vorliegen, da für diese kleinen Bedeckungen ( $\Theta \leq 0.004$ ) die Intensität nicht mehr linear mit der Bedeckung zusammenhängen muß. Kleine Inseln streuen diffuser in den  $k$ -Raum (kleinerer, breiterer Peak), was noch in kinematischer Näherung beschrieben werden kann. Aber auch dynamische Effekte werden bedeutsam. Das Zahlenverhältnis der Rand- zu den Flächenatomen erhöht sich. Diese haben aber einen anderen Formfaktor. Ebenso können Verzerrungen der Xenon-Struktur nahe einem heterogenem Keim die Intensität verringern.

Die Skalierung der Zeitachse bezüglich  $\beta$  bildet die Kurven gut aufeinander ab. Vor allem die Daten für die drei kleinen Heizraten, die die geringere Asymmetrie zwischen Adsorption und Desorption aufweisen, fallen in einem großen Bereich exakt aufeinander. (Die vierte Kurve läßt sich mit  $\alpha \sim 0.5$  abbilden.) Dies bedeutet, der Exponent  $\alpha$  ist nicht nur aussagekräftig für die Bedeckung, bei der er bestimmt wurde. Er gilt für einen großen Wertebereich, über mehr als eine Größenordnung.

Dies rechtfertigt nochmal experimentell die Auswertung im vorigen Abschnitt. Für die Hauptstruktureffekte kann ruhig bei anderen Werten als  $\Theta = 0.5$  die Hysterese vermessen werden.

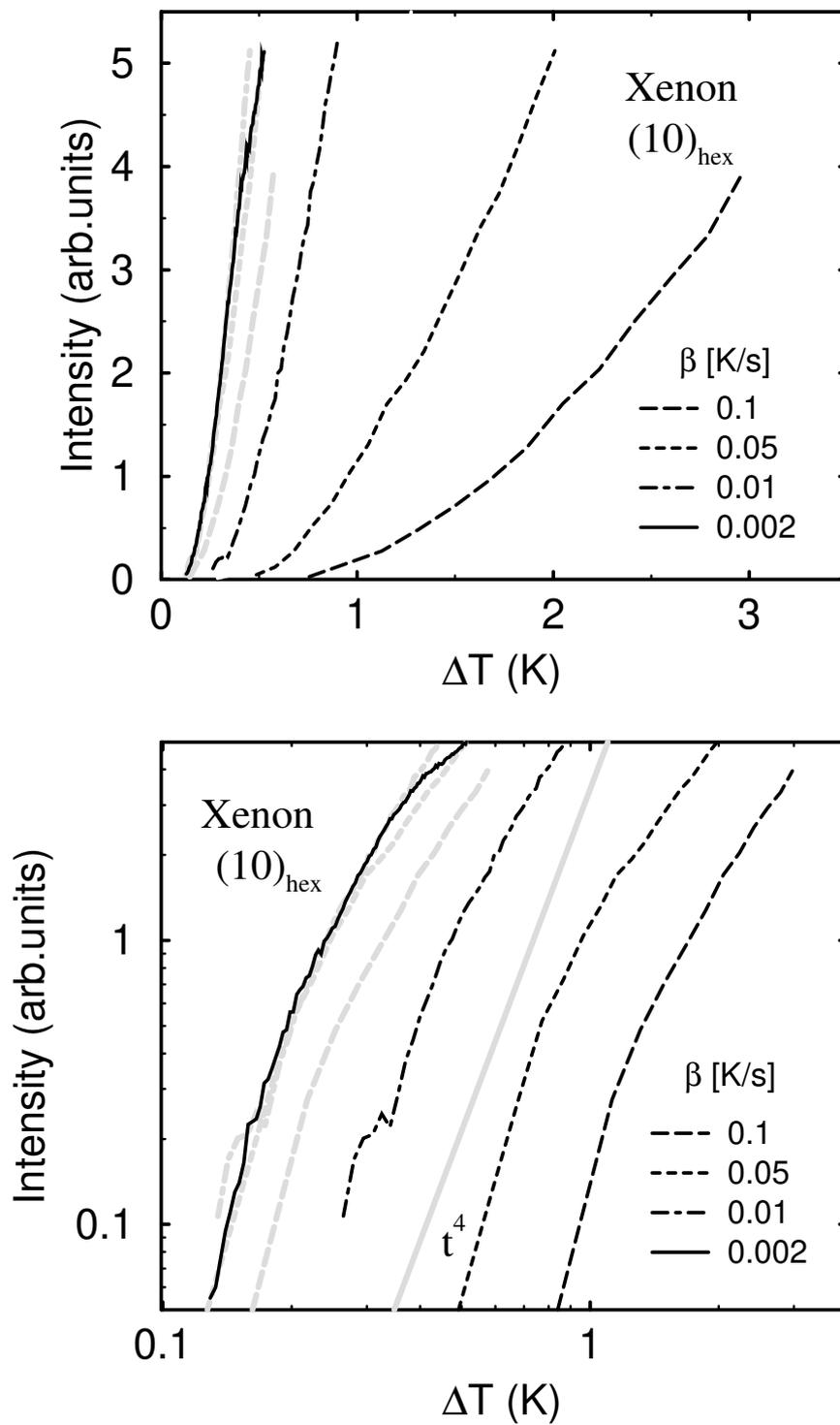


Abbildung 5.10: zeitliche Entwicklung der Xenon-Peakintensität in *oben* linearer und *unten* doppelt logarithmischer Auftragung, Erläuterungen im Text.

## 5.6 Zusammenfassung und Diskussion

### 5.6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Alle drei Adsorbatsysteme ergeben ein Potenzgesetz für den Zusammenhang zwischen Hysteresebreite und Heizrate. Diese Voraussage des Modells wird sehr gut erfüllt. Die Variation von  $\beta$  erstreckt sich über mehr als eine Größenordnung. Beim Xenon-System sind es sogar zwei. Deshalb ist die Potenzabhängigkeit als gesichert zu betrachten.

Das Verhalten zeigt sich nicht nur beim Wechsel zwischen den verschiedenen Adsorbaten. Auch für verschiedene Gasdrücke und Temperaturen ergeben sich keine Abweichungen. Selbst eine Zunahme von Defekten (vgl. Diskussion unten) während der Meßzeit hat keinen Einfluß. Man findet also eine weitreichende Unabhängigkeit von den Details des jeweiligen Phasenübergangs. Ob dies die vom Modell vorhergesagte Universalität (im Sinne von Abschnitt 5.3.3) ist, muß durch eine genaue Prüfung der Modellannahmen entschieden werden.

Die Krypton-Messungen fügen sich nicht ganz in dieses Bild. Die Datenpunkte in Abb. 5.9 *oben* liegen nicht so gut auf einer Geraden wie für die anderen Experimente. Diese Steigung ist steiler und die Streuung der übrigen Werte von  $\alpha$  größer als bei den anderen Systemen. Vielleicht liegt dies an dem zweiphasigen Übergang zur Monolage. Das ist zunächst der auffälligste Unterschied zu den anderen beiden Adsorbaten. Unten wird noch auf einen weiteren Unterschied eingegangen: der geringere Misfit. Der Mittelwert von  $\alpha$  für die beiden Drücke liegt nahe dem der anderen Systeme.

Die gefundenen Werte für den Exponenten liegen bei  $\alpha \sim 0.4$ . Das ist deutlich kleiner als die Vorhersage  $\alpha = 0.5$  des Modells. Lyuksyutov [30] hat in Monte-Carlo-Simulationen bei  $T = 1/2T_c$  einen Wert von  $\alpha \sim 0.2$  gefunden. Er erklärt dies mit einem zunehmenden Einfluß des Nukleationsprozesses auf das Inselwachstum. Wird die Keimbildung dominierend, zeigt eine andere Studie [18] logarithmisches Verhalten. Das entspricht  $\alpha = 0$ .

Aus den Wechselwirkungsenergien kann man für die drei Adsorbate ebenfalls ein ähnliches Verhältnis  $T/T_c$  abschätzen. Dennoch beobachtet man einen deutlich größeren Exponenten als  $\alpha \sim 0.2$ . Bevor eine Erklärung gegeben wird, sollen die Annahmen des Modells überprüft werden.

Die Auswertung der zeitlichen Entwicklung der Bedeckung ermöglicht einen Konsistenzcheck der  $\alpha$ -Auswertung. Die Kurven liegen nach Umskalieren der Zeitachse gut aufeinander. Nur für große Bedeckungen zeigen sie eine Abweichung sowohl vom erwarteten  $t^4$ -Verlauf als auch von der  $\alpha \sim 0.4$  entsprechenden  $t^5$ -Abhängigkeit. Wie bereits oben diskutiert, sind für kleine Bedeckungen beide Potenzgesetze mit den Daten konsistent. Danach werden die Kurven flacher. Anhand dieser Kurven können auch direkt die im Modell gemachten Annahmen geprüft werden.

### 5.6.2 Diskussion der Nukleation

Bei der Herleitung der  $t^4$ -Abhängigkeit in Gln. 5.10 und 5.13 vernachlässigen wir die Startbedeckung in den Keimen. Es ist also zu prüfen, ob sie im Experiment klein ist. Ferner muß getestet werden, ob die Keimdichte konstant ist.

Wäre die Startbedeckung groß, sollte dies die Kurven in Abb. 5.10 aber gerade in die entgegengesetzte Richtung krümmen. Das ist nicht der Fall. Daher folgern wir, daß die Startbedeckung tatsächlich vernachlässigbar ist. Das heißt, der Abstand zwischen den Keimen ist groß. Also sind Nukleation und Diffusion schnell. Damit ist eine wesentliche Annahme des Modells erfüllt.

Daß das Wachstum von Xenon mit großen Inseln beginnt, hat bereits Schwenicke [44] berichtet. Er konnte beim Beginn der Adsorption keine Verbreiterung in den SPA-LEED-Profilen sehen.

Es soll noch betont werden: Die hier diskutierte Startbedeckung ist die in der kondensierten Phase. Es geht nicht um die Bedeckung im 2D-Gas. Letztere ist zum Beispiel über eine Intensitätsminderung der Hauptstrukturreflexe oder einen Untergrundanstieg gegenüber der reinen NaCl-Fläche meßbar.

Die zeitliche Intensitätsentwicklung ist für alle Heizraten auch bei kleinen Bedeckungen völlig ähnlich. Die Kurven lassen sich aufeinander skalieren. Daraus wird gefolgert, daß die Nukleation unabhängig von  $\beta$  ist.

Dieses Verhalten ist für eine homogene Keimbildung nicht zu erwarten. In Epitaxie-Experimenten auf Halbleitern findet man typische Beispiele, daß die Inseldichte zu Beginn des Wachstums von der (konstanten) Temperatur abhängt. Es ist also nach möglichen Ursachen für eine heterogene Keimbildung auf der NaCl-Fläche zu fragen.

Eine frische NaCl-Schicht weist bereits eine deutlich meßbare Defektdichte auf. Zielasek [52] hat die Defekte mit ELS charakterisiert. Daß die Edelgasadsorption an diesen Defekten beginnt, hat Ernst [13] für mit Elektronenbeschuß erzeugte Farbzentren und Eichmann [12] für neutrale Defekte, die schon in der unbestrahlten Fläche vorhanden sind [52], mit TDS gezeigt. Somit stehen genügend heterogene Keime zur Verfügung.

Daß die Adsorption tatsächlich an diesen Defekten beginnt, kann z.B. Ernst anhand seiner TDS-Daten zeigen. Die geschädigten Oberflächen weisen im TDS für kleinere Bedeckungen deutliche Bindungsenergieerhöhungen auf.

Es wird nun diskutiert, ob die im Experiment beobachteten Intensitätsabnahmen eine deutliche Veränderung dieser Dichte bedeuten. Dann kann nicht von einer konstanten Keimdichte ausgegangen werden.

Ernst kann die maximale mit Elektronenbeschuß erzielbare Defektdichte auf etwa 15 Prozent abschätzen, Zielasek auf rund zwanzig Prozent. Aus allen drei Arbeiten ist ersichtlich, daß bereits eine Schädigung im Prozentbereich einen

Abfall der LEED-Intensität um eine Größenordnung hervorruft. Die beobachteten Intensitätsabnahmen im Laufe der Hysterese-Messungen liegen im Bereich von zehn Prozent. Sollte dies auf eine Schädigung durch den Meßstrahl zurückzuführen sein, so können die hinzugekommenen Defekte als vernachlässigbar und im Promillebereich abgeschätzt werden.

Für Adsorption aus dem Restgas kommt vor allem Wasser in Frage. Aber auch Wasser adsorbiert zunächst an den Defekten [32]. Dieser Adsorbat-Defekt steht dann aber auch weiterhin als ein anderer Kondensationskeim zur Verfügung. Somit nimmt die Keimdichte nicht zu. Damit wird erklärt, daß die Hysterese sich nicht ändert. Die LEED-Intensität kann sich signifikant ändern, da das Adsorbat als Defekt einen ganz anderen Formfaktor hat.

Die Modellannahme der schnellen Nukleation mit konstanter Keimdichte kann also für die untersuchten Systeme bestätigt werden. Eine heterogene Keimbildung an den Defekten der Salzsicht ist die Begründung dafür.

### 5.6.3 Diskussion des Inselwachstums

Nun wird der zweite Kernpunkt des Modells betrachtet: das Inselwachstum. Da keine strenge  $t^4$ -Abhängigkeit gefunden wird, ist die Annahme, daß die Wachstumsgeschwindigkeit  $v = dL/dt$  unabhängig von der Inselgröße  $L$  ist, in Frage zu stellen. Wegen  $d\Theta/dt \propto LdL/dt$  ist die Annahme äquivalent zu  $d\Theta/dt \propto \Theta^{1/2}$ .

Dieser Punkt bedarf sowieso noch der Diskussion, da gegenüber den Spinsystemen auch der Einfluß der Diffusion auf das Wachstum betrachtet werden muß. Ferner soll diskutiert werden, warum die Werte für  $\alpha$  bei diesen Temperaturen  $T = 1/2T_c$  so deutlich größer als das Ergebnis der MC-Simulation sind, d.h. warum das Wachstum schneller als für die Spinsysteme abläuft.

Das gerade Gesagte läuft auf die auf den ersten Blick widersprüchlichen zwei Fragestellungen heraus: Wie erkläre ich ein Verhalten  $t^4$ ? Wie erkläre ich sogar ein schnelleres Zeitverhalten?

Zum Vergleich betrachten wir zunächst das Wachstum bei einer tiefen, konstanten Temperatur, bei der Desorption vernachlässigbar wird. Die Oberfläche ist dann nicht mehr im Gleichgewicht mit dem 3D-Gas. Auf der Oberfläche nehmen wir weiterhin eine schnelle Diffusion an. Alle Teilchen, die die Oberfläche treffen, mögen adsorbieren (Haftfaktor  $s = 1$ ) und genügend Zeit haben, um bis zu einem Inselrand zu gelangen. In diesem Fall wächst  $\Theta$  linear mit der Zeit und  $v \propto \Theta^{-1/2}$ .

Liegt für höhere Temperatur ein langsames Gleichgewicht zwischen 2D-Gas und 2D-Kondensat, aber ein schneller Austausch zwischen 2D-Gas und 3D-Gas vor, erhält man für den Fall kreisförmiger Inseln tatsächlicher  $d\Theta/dt \propto \Theta^{1/2}$  und  $v$  unabhängig von der Inselgröße. Bei der Desorption ist dieser Fall das Paradebeispiel für eine Reaktionsordnung  $m = 1/2$ , vgl. Abschnitt 2.1.6. Das gemachte Modell ist also mit einer Adsorption via 2D-Gas konsistent. Abweichungen von

einer kreisrunden bzw. kompakten Inselnform machen  $v$  von  $L$  abhängig. Ebenso ergeben sich Änderungen, wenn die Desorption vom Inselrand zunimmt. In diesem Fall kann es auch zu anderen Kurvenverläufen kommen, ohne daß der Nukleationsprozeß eine Bedeutung hat. Voraussagen über die Auswirkungen auf  $\alpha$  sind aber nicht möglich.

Das langsamere Inselwachstum bei großer Bedeckung ist sehr leicht mit einem zunehmenden Zusammenwachsen von Inseln zu deuten. Wenn zwei Inseln aneinanderstoßen, verringert sich beim weiteren Wachstum die mittlere Geschwindigkeit, da ein Teil des Randes gar nicht weiterwächst. Ab welcher Bedeckung dieser Prozeß relevant wird, hängt davon ab, wie gleichmäßig die Keime verteilt sind. Für eine strenge Äquidistanz würden die Inseln sich erst bei  $\Theta = \pi/4$  berühren. Für statistisch verteilte Keime kann das Zusammentreffen von Inseln durchaus ab  $\Theta \sim 0.1$  von Bedeutung sein. Etwa ab diesem Wert bleibt das Wachstum der Xenon-Inseln hinter dem  $t^4$ -Verhalten zurück. Mit diesem Erklärungsansatz kann die Modellannahme einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  des Inselrandes beibehalten werden. Hier wäre ein Vergleich mit der zeitlichen Entwicklung der Spin- Magnetisierung in den Monte-Carlo-Simulationen ein erster Check. Allerdings könnte das verwendete Gitter zu klein für diese Überprüfung sein.

Man kann über einen unterschiedlichen Haftfaktor auf den Inseln und dem Substrat nachdenken. Auf den Inseln ist er größer, da die Atome durch einen Stoß mit einem Atom gleicher Masse besser ihre thermische Energie dissipieren können. Andererseits ist die Desorptionswahrscheinlichkeit auch größer, da die Bindungsenergie geringer ist. Der Teilchenstrom zum Inselrand setzt sich zusammen aus dem von der Inselnfläche und dem vom umgebenden Substrat. Für die Edelgase ist es möglich, daß der erste dominiert. Dies ist konsistent mit der starken Bedeckungsabhängigkeit des Haftfaktors [27], [49]. Für eine konstante tiefe Temperatur, ohne Desorption, wächst eine Insel proportional zu ihrer Fläche, also  $d\Theta/dt \propto (\Theta)$  und  $v \propto L$ . Das ergibt ein exponentielles Wachstum und ist so nicht mit dem Modell konsistent. Für höhere Temperaturen kann keine einfache Formel angegeben werden.

Die Betrachtung der Adsorbatschicht in der zweiten Lage ist wichtig. Sie bietet die gerade beschriebene Möglichkeit, daß sogar ein schnelleres Wachstum auftreten kann, als es in den Spinsystemen erhalten wird.

Die Desorption der drei Adsorbatsysteme ist ebenfalls intensiv mit TDS untersucht, vgl. Abschnitt 4.5. In allen Fällen wird Desorption nullter Ordnung beobachtet, was eine exponentielle Abnahme der Bedeckung mit der Temperatur bedeutet. Die TDS-Experimente geschehen unter den gleichen Bedingungen wie die Messung der Desorptionsisobaren, lediglich bei etwa einer Größenordnung höherer Heizrate. Der zweite Unterschied ist, daß es keine Adsorption gibt. Das spielt für die Auswertung als TDS-Spektrum keine Rolle, es wird weiterhin ein Verlauf nahe am Gleichgewicht betrachtet und die Raten sind die gleichen. Hier

bedeutet es den Unterschied zwischen exponentieller und  $t^4$ -Abhängigkeit der Bedeckungsabnahme.

Die TDS-Messungen geben aber einen weiteren Hinweis auf die entscheidende Bedeutung der Phase in der zweiten Lage. Nur wenn diese einen merklichen Beitrag zur Desorption liefert, ergibt sich wirklich die Desorptionsordnung null. Somit zeigen die TDS-Ergebnisse auch einen Weg, eine schnellere Desorption (das ist gleich einem schnelleren Wachsen von Löchern) als mit  $t^4$  zu erklären.

Es wird zusammengefaßt: Die Abweichung zwischen den hier gefundenen Werten  $\alpha \sim 0.4$  und dem Simulationsergebnis  $\alpha \sim 0.2$  kann über die Diffusion und die Adsorption in der zweiten Lage erklärt werden. Sie werden dafür verantwortlich gemacht, daß für die Adsorbatschichten ein im Vergleich zu den Spinsystemen so schnelles Inselwachstum für Temperaturen  $T = 1/2T_c$  gefunden wird.

Wenn die Diffusion diese Bedeutung hat, kann damit eine physikalische Interpretation für die Abweichung beim Krypton versucht werden. Diese Schicht ist im Gegensatz zu Argon und Xenon kaum verspannt, da der Misfit der Gitterkonstanten nur 0.5 Prozent beträgt. Das kann aber zur Folge haben, daß die Diffusion in der zweiten Lage eine andere Rolle spielt. Ob sie relativ schneller oder langsamer ist, ist schwer abzuschätzen. Im Vergleich zu Argon kann man z.B. schnellere Diffusion damit begründen, daß ein Argonatom der zweiten Lage tiefer in die Mulde eingebettet wird. Oder man motiviert die Annahme durch das Verhältnis der Bindungsenergien für die erste und zweite Lage. Dieses Verhältnis ist für Krypton am größten. Die einfache Annahme, eine möglichst kommensurable Struktur bietet die besten Bindungsplätze, führt hingegen zu einer langsameren Diffusion. Wie dem auch sei, eine veränderte Bedeutung der Diffusion kann zu dem gekrümmten Verlauf im doppeltlogarithmischen Plot in Abb. 5.9 *oben* führen. Auffällig ist, daß die Meßpunkte, die näher am Gleichgewicht liegen, also für kleinere Heizraten oder höheren Druck, auch diejenigen mit der kleineren Steigung sind.

#### 5.6.4 Vergleich mit magnetischen Systemen

Abschließend wird ein Vergleich mit ultradünnen magnetischen Schichten gezogen. Einen Überblick findet man in dem Artikel von Suen und Erskine [19]. Alle Schichten zeigen ein entsprechendes Potenzgesetz für die Hysterese. Für verschiedene Materialien findet man aber deutlich unterschiedliche kritische Exponenten. Sie weichen zudem stark von numerischen Simulationen und analytischen Studien ab. Sie sind viel kleiner als die hier beobachteten Werte, etwa eine Größenordnung.

Folgende grundlegende Unterschiede liegen zwischen Adsorbatlagen und magnetischen Schichten: Für die Magnete wird auch für langsame Frequenzen noch eine Hysterese beobachtet, die vergleichbar oder größer als die erreichbaren Ände-

rungen sind. Man kann nicht nahe an die jungfräuliche Kurve gelangen. Für die Adsorbate lassen sich die idealen Kurven fast erreichen und die Breite der Hysterese stark verändern.

Ferner kann man den Adsorbatsystemen scharfe Domänenwände zuschreiben. Bei den magnetischen Schichten erstrecken sie sich über viele Gitterkonstanten und bedeuten eine sanfte Änderung der Spinrichtung. Ausgedehnte Wände bedeuten aber eine höhere Wahrscheinlichkeit, Defekte in der Wand einzubauen. Dies scheint magnetische Bereiche zu pinnen und zu den großen Resthysteresen zu führen.

Unter diesen Gesichtspunkten sind Adsorbatschichten als Modellsysteme besser geeignet. SPA-LEED erweist sich erneut als geeignete Meßmethode beim Studium von Phasenübergängen. Der neu entwickelte optische Detektor kann ebenfalls benutzt werden.

### 5.6.5 Zusammenfassung der Diskussion

Es läßt sich zusammenfassen, daß das einfache Modell die wesentlichen Ergebnisse der Experimente gut beschreibt: Potenzgesetze bestimmen die Hysterese und die Adsorptionsisobaren lassen sich mit dem gefundenen Exponenten aufeinander abbilden. Das Verhalten von Phasenübergängen 1.Ordnung läßt sich bei Adsorbatschichten an deutlich ausgeprägteren Effekten als in magnetischen Experimenten untersuchen. Die gemessenen Exponenten  $\alpha$  haben nicht den exakten theoretischen Wert, die beobachteten Abweichungen können aber plausibel erklärt werden. Die zentralen Modellannahmen beschreiben den Grundmechanismus gut. Die heterogene Keimbildung bedeutet eine konstante Keimdichte. Der Adsorption in der zweiten Lage wird eine wichtige Bedeutung für das beobachtete schnelle Wachstum gegeben.

# Kapitel 6

## Das Mischsystem Kr+Xe/NaCl(100)

### 6.1 Einleitung

Erste Untersuchungen zum Mischsystem Krypton und Xenon / NaCl(100) hat Eichmann mit TDS durchgeführt[12]. Er hat TDS-Spektren für verschiedene Xe-Vorbedeckungen  $\Theta \leq 1ML$  gemessen und ausgewertet. Die Interpretation seiner Daten bleibt ohne strukturelle Informationen aber sehr unsicher. In dieser Arbeit werden zum einen die TDS-Messungen erweitert, zum anderen werden umfangreiche Messungen mit SPA-LEED durchgeführt. Das System ist für voradsorbierte Xe-Bedeckungen im Gleichgewicht mit 3D-Krypton-Drücken (isobar) mit LEED untersucht worden. Es liegt eine Fülle von verschiedenen Informationen vor: Peak- und integrale Intensitäten zu Haupt- und Überstruktureflexen sowie ein- und zweidimensionale Profile sind gemessen und ausgewertet worden. Das System weist aber auch ein sehr komplexes Verhalten auf, so daß für ein Verständnis so viele Informationen notwendig sind.

In diesem Kapitel soll zunächst ein Überblick über die Begriffe Mischung, Mischungslücke und mittlere Gitterkonstante gegeben werden.

Dann werden nacheinander die TDS- und die LEED-Messungen vorgestellt und diskutiert. Durch die Trennung sollen die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen ausgedrückt werden: Im Desorptionsexperiment verringert sich die Kr-Bedeckung im Laufe des Spektrums. Man erhält die Information zu verschiedenen  $\Theta_{Kr}$  (und  $\Theta_{Xe}$ ). Im isobaren LEED-Experiment kommt es zu einem (mehr oder weniger) scharfen Phasenübergang bei der Kondensation einer Kr-2D-Schicht. Der überwiegende Teil der Information bezieht sich auf eine noch näher zu untersuchende Monolagenschicht.

Die Darstellung der LEED-Daten ist wiederum unterteilt in verschiedene Informationen aus der Beugung. Nach einem Überblick mit Hilfe von 2D- und 1D-Scans wird die systematische Untersuchung des Systems beschrieben. Dabei

wird stückweise ein Modell für das Gesamtsystem entwickelt und diskutiert.

Der Einsatz des neu entwickelten optischen Detektors wird als letzter Daten-Abschnitt beschrieben. Eine gemeinsame Diskussion von TDS- und LEED-Daten schließt das Kapitel ab.

## 6.2 Mischung, Mischungslücke und mittlere Gitterkonstante

Eine Mischung zweier Stoffe kann auf unterschiedlicher Größenskala geschehen. Es kann zu einer Durchmischung auf atomarer Ebene kommen, oder aber kleine Einheiten der beiden Spezies bleiben erhalten und setzen sich neu zusammen. Metallurgen bezeichnen dies für 3D-Festkörper mit den Begriffen Legierung und Gefüge. Für Flüssigkeiten sind Lösung und Emulsion der Vergleich. Es kann auch zu einer teilweisen atomaren Durchmischung mit nur geringen Konzentrationen einer Sorte in der jeweils anderen kommen. Betrachtet man ein Diagramm der auftretenden Konzentrationen bei verschiedenen Gesamtverhältnissen, erkennt man in diesem Fall, daß bestimmte Werte nicht auftreten. Dieser Bereich wird Mischungslücke genannt.

Einige verschiedene Möglichkeiten für die Mischung der beiden Edelgase auf der Salzoberfläche sind in Abb. 6.1 schematisch dargestellt. Bei atomarer Durchmischung kann es insbesondere zur Bildung neuer geordneter Strukturen kommen. Diese würden im LEED-Bild durch neue Überstruktureflexe zu identifizieren sein.

Für den hier untersuchten Fall der Mischung von Xenon und Krypton ergibt sich die interessante Fragestellung, ob man die Gitterkonstante in der inkommensurablen Richtung *tunen* kann. Abb. 6.2 zeigt schematisch, wie sich die mittlere Gitterkonstante durch Einmischen von Krypton in die Atomreihen verringert.

Der Zusammenhang zwischen der mittlere Gitterkonstanten  $a_{XeKr}$  und der Kr-Konzentration  $c_{Kr}$  beschreibt Vegards Regel:

$$a_{XeKr} = (1 - c_{Kr})a_{Xe} + c_{Kr}a_{Kr}. \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnen  $a_{Xe} = 1.09 \cdot a_{NaCl(100)}$  und  $a_{Kr} = 1.00 \cdot a_{NaCl(100)}$  die Gitterkonstanten der reinen Schichten. Durch Vertauschen aller Indizes kann man die Gleichung für die Xe-Konzentration  $c_{Xe}$  umschreiben:

$$a_{KrXe} = (1 - c_{Xe})a_{Kr} + c_{Xe}a_{Xe}. \quad (6.2)$$

Um die Umrechnung der unten gemessenen Verschiebungen der Peakposition  $k_o$  des  $(10)_{hex}$ -Reflexes in gelöste Kr-Konzentrationen zu vereinfachen, ist in Abb. 6.3 der Zusammenhang dargestellt.

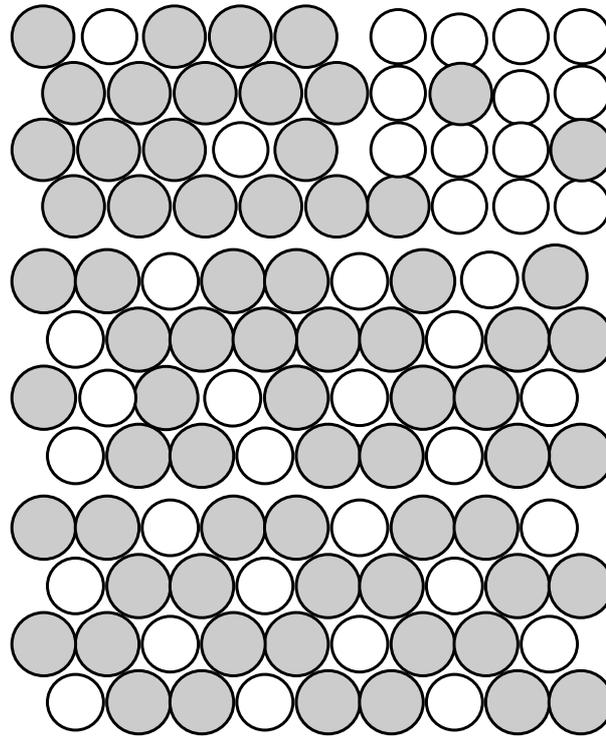


Abbildung 6.1: Mögliche Formen der Mischung von Xenon und Krypton auf der Oberfläche: *oben* Entmischung in Xenon- und Krypton-reiche-Inseln, was eine Mischungslücke bedeutet, *mitte* homogene Mischung, *unten* Beispiel einer geordneten Struktur.

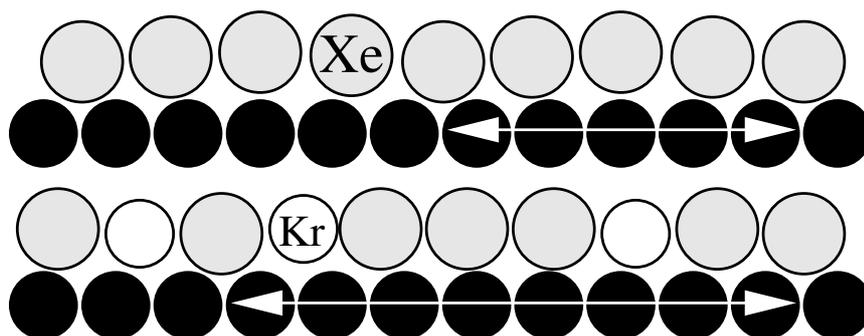


Abbildung 6.2: Verringerung des mittleren Xenonabstands durch Einmischung von Krypton-Atomen. Das Substrat ist nur schematisch dargestellt. Der Pfeil gibt den Abstand des mittleren Einrastens an. Damit können die Vielfachstreureflexe als hochkommensurable Struktur gedeutet werden.

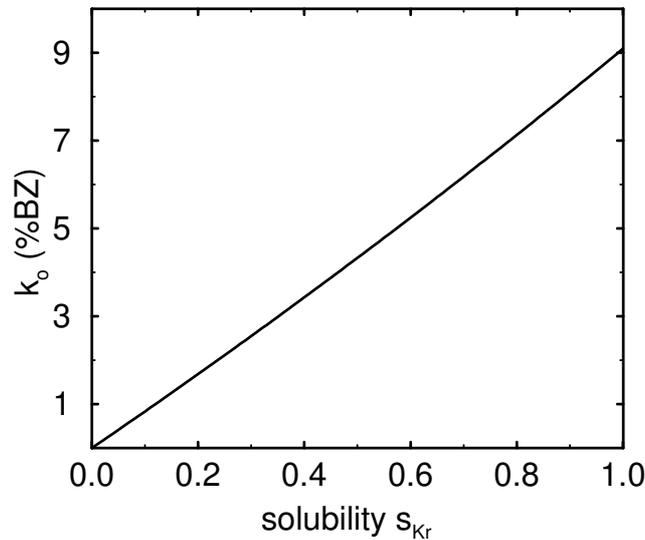


Abbildung 6.3: Zusammenhang der Peakverschiebung  $k_o$  des  $(10)_{hex}$ -Reflexes und der Konzentration  $c_{Kr}$  berechnet nach Vegards Gesetz (Gl. 6.1), Erläuterungen im Text.

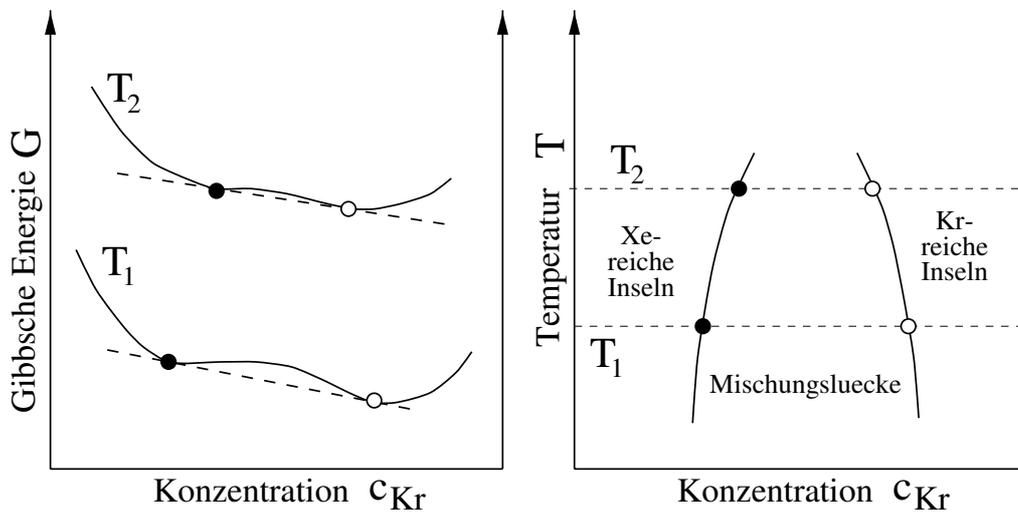


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Herleitung eines Phasendiagramms mit Mischungslücke aus der Gibbsschen Energie. *Links* Doppeltangentenkonstruktion zur Bestimmung der Konfiguration minimaler Gesamtenergie für mittlere Konzentrationen  $c_{Kr}$  beispielhaft für zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , *rechts* Konstruktion der Phasengrenzen durch Eintragen der gewonnenen  $T$ - $c_{Kr}$ -Paare

Die physikalischen Ursachen für eine Mischung mit oder ohne Mischungslücke liegen in dem Wechselspiel von innerer Energie des Systems bestimmt durch die Teilchenwechselwirkungen und Entropiegewinn durch die Mischung. Zu vergleichen sind der Energieaufwand  $E_o$  für eine energetisch ungünstigere Mischung zweier Komponenten A und B

$$E_o = 1/2(E_{AA} + E_{BB}) - E_{AB} \quad (6.3)$$

mit der gewonnenen entropischen Mischungsenergie

$$E_{Entropie} = -c_A \ln(c_A) - c_B \ln(c_B). \quad (6.4)$$

Im Fall der isobaren LEED-Experimente kommt das chemische Potential als weitere thermodynamische Größe hinzu.

Das System wird als Gesamtzustand denjenigen mit der geringsten Gibbschen freien Energie annehmen. Die prinzipielle Konstruktion eines Phasendiagramms aus der Gibbschen freien Energie zeigt Abb.6.4. Bei konvexen Kurvenverläufen bestimmt die sogenannte Doppeltangentenkonstruktion das Minimum der Gesamtenergie bei Zerfallen in zwei unterschiedliche Phasen verschiedener Löslichkeiten für die jeweils andere Atomsorte. In diesem Fall tritt eine Mischungslücke auf.

Betrachtet man die WW-Energien für freie Atome (nicht auf einer Oberfläche) Kr-Kr 1.68, Kr-Xe 1.91 und Xe-Xe 2.44 kJ/mol [29], [4], so ergibt sich ein Energieaufwand von  $E_o = 0.15 \text{ kJ/mol}$  für die Mischung. Somit kann die Mischung für 3D-Kristalle nur durch entropische Energie zustande kommen und ist auf kleine Konzentrationen beschränkt.

Auf der NaCl(100) Oberfläche müssen jedoch die Wechselwirkungen mit dem Substrat und die unterschiedlichen Strukturen der beiden Adsorbate berücksichtigt werden. Zudem kommen Verspannungsterme mit ins Spiel. Das erschwert eine einfache Abschätzung.

### 6.3 TDS-Daten

Erste Untersuchungen zum Mischsystem Kr+Xe/NaCl(100) hat Eichmann in seiner Diplomarbeit [12] durchgeführt. Er hat TDS-Spektren für Xe-Vorbedeckungen 0.1, 0.2, 0.5 und 1ML gemessen und ausgewertet. Das TDS-Signal wird für beide Edelgasmassen simultan (schnell alternierend) mit dem von Gundlach entwickelten Meßprogramm [16] aufgenommen. Xenon desorbiert bei etwa 10K höheren Temperaturen als Krypton. Die Xenon-Spektren sehen erwartungsgemäß unverändert gegenüber dem reinen System aus. Sie werden jedoch stets mitgeschrieben, um eine Bedeckungsmessung für Xenon zu haben.

In dieser Arbeit sind Bedeckungsangaben immer relativ zum TDS-Signal der Monolage einer reinen Adsorbatschicht angegeben. Eine Alternative wäre ein Bezug auf die Anzahl der Substratplätze. Das ist für die 1D-inkommensurable Struk-

tur des Xenon aber wenig sinnvoll. Es wird auf die abweichenden Bedeckungsangaben in der Arbeit von Eichmann hingewiesen. Dort wird für die Mischsysteme jeweils eine *neue* Monolageneinheit definiert, so daß zu der Kryptonmenge in einer gefüllten Schicht stets der Wert  $\Theta_{Kr} = 1ML$  gehört. Dies erschwert die Vergleichbarkeit und macht für Bedeckungsangaben in der zweiten Lage keinen Sinn. Mit der hier gewählten Definition hat die Summe aus Krypton- und Xenon-Bedeckung für eine geschlossene Schicht den Wert  $\Theta_{Kr} + \Theta_{Xe} = 1ML$ . (Unter der Annahme von gleichen mittleren Atomabständen wie in den reinen Phasen.)

### 6.3.1 Messungen von Eichmann

Beispielhafte Spektren aus Eichmanns Arbeit sind in Abb. 6.5 dargestellt. *Oben* sind Messungen für die reine Krypton-Schicht und *unten* für die mit  $0.5ML$  Xenon vorbedeckte Fläche zu sehen. Bei den *grau* gezeichneten Kurven wächst jeweils ein weiterer Peak aus der Anstiegsflanke heraus. Dies zeigt den Beginn der Desorption aus der nächsten Lage an. Die Heizrate beträgt  $0.5K/s$ . Variiert wird die Anfangsbedeckung.

Die TDS-Daten des reinen Systems weisen im Monolagenbereich eine gemeinsame Anstiegsflanke (leading edge) auf. Die Peakform ist stark asymmetrisch. Das Desorptionsmaximum verschiebt sich mit größerer Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen. Man beobachtet also alle Merkmale einer Desorption nullter Ordnung. Tatsächlich ergibt Eichmanns Auswertung auch den Wert  $m \sim 0$ .

Für die gemischten Systeme verliert man die gemeinsame Flanke. Die Form der Spektren wird zunehmend symmetrischer mit steigender Vorbedeckung. Für den dargestellten Fall  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$  schließlich ist die Peakposition nahezu konstant mit der Krypton-Anfangsbedeckung. Das beschriebene Verhalten entspricht einer Entwicklung hin zu einer Desorptionsordnung eins.

Eine Angabe von  $m$  ist nicht mehr sinnvoll, da Bindungsenergie und Frequenzfaktor nun bedeckungsabhängig sind. Formal erhält Eichmann 0.1, 0.2 und 0.4 für die drei kleinen Xenon-Vorbedeckungen.

Eichmann hat die Daten mit den Methoden der leading-edge-Auswertung sowie der Isothermen-Analyse ausgewertet. Die Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefaßt werden. Die Bindungsenergie  $E_B(\Theta_{Kr})$  nimmt für kleine Bedeckungen  $\Theta_{Kr}$  mit der Vorbedeckung  $\Theta_{Xe}$  zu. Der größte Anstieg um  $4kJ/mol$  ist für  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$  und  $\Theta_{Kr} \rightarrow 0ML$  zu finden. Der Energiewert fällt monoton mit  $\Theta_{Kr}$  ab. Bereits ab  $\Theta_{Kr} = 0.2ML$  wird der Wert der ungemischten Schicht,  $E_B \sim 12kJ/mol$  erhalten. Der Frequenzfaktor wird mit zunehmendem  $\Theta_{Xe}$  für den ganzen Bereich von  $\Theta_{Kr}$  erhöht, von  $\log(k_o) = 12$  für die reine Krypton-Schicht auf  $\log(k_o) = 13$  für  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$ . In dem Bedeckungsbereich, in welchem die Energie eine Abhängigkeit  $E_B(\Theta_{Kr})$  aufweist, zeigt auch der Frequenzfaktor einen Anstieg um vier weitere Größenordnungen mit  $\Theta_{Kr} \rightarrow 0ML$ .

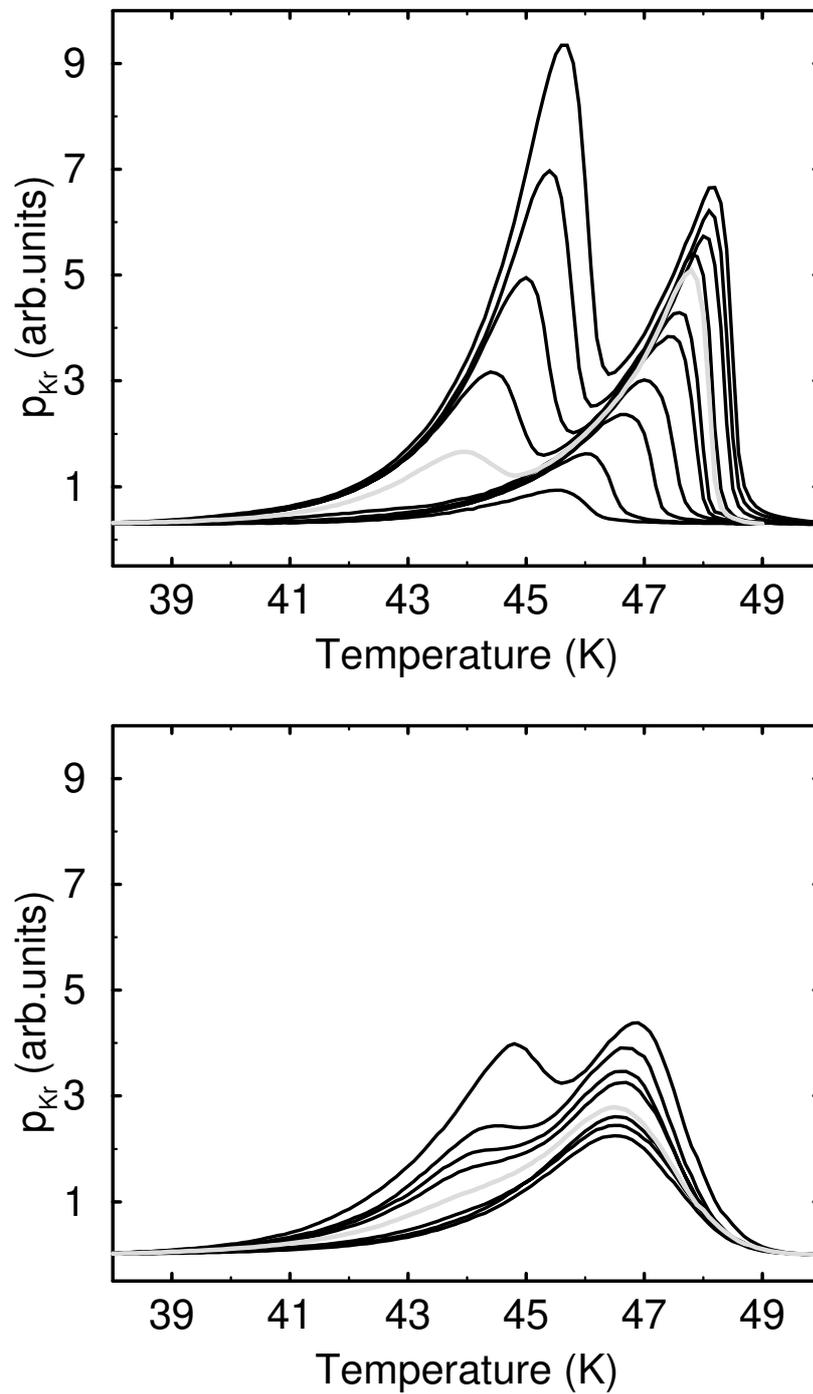


Abbildung 6.5: TDS-Spektren zur Mischung von Xenon und Krypton aus [12], *oben* reines Krypton, *unten* 0.5ML Xenon voradsorbiert, Variation der Krypton-Startbedeckung, Heizrate  $\beta = 0.5\text{K/s}$ , *graue* Kurven zeigen den Beginn der Desorption aus der nächsten Lage bei 1 bzw. 0.5ML Krypton; Erläuterungen im Text.

Da die Auswertung des Frequenzfaktors für die Messungen zu  $\Theta_{Xe}$  in der Arbeit von Eichmann fehlt, wird sie an dieser Stelle nachgeholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die allgemeine Beschreibung ist bereits im vorigen Absatz erfolgt. Abweichend von der Auswertung der reinen Schicht wurde  $m = 1$  für die Berechnung von  $\log(k_o)$  verwendet. Das führt zu Werten, die bei kleinen  $\Theta_{Kr}$  um etwa 1 größer sind als bei Benutzung von  $m = 0$ .

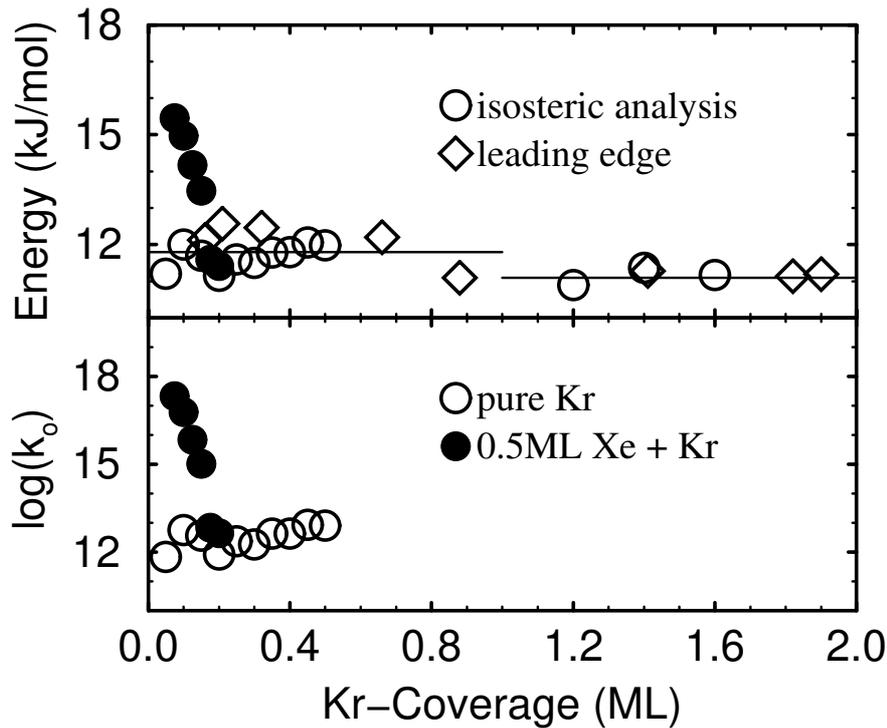


Abbildung 6.6: *oben* Bindungsenergie und *unten* Frequenzfaktor in Abhängigkeit von der Krypton- und Xenon-Bedeckung aus TDS-Spektren von Eichmann [12], Erläuterungen im Text.

Für eine Vorbedeckung von einer geschlossenen, geordneten Xenon-Monolage beobachtet Eichmann TDS-Spektren, die den oben beschriebenen Trend in Richtung Desorption erster Ordnung fortsetzen. Er erhält eine formale Desorptionsordnung von  $m = 0.64$ . Die Spektren sind um etwa  $2K$  zu geringerer Temperatur verschoben. Ein zweiter Desorptionsspeak beginnt sich ab einer Bedeckung von  $\Theta_{Kr} = 0.5ML$  herauszubilden. Diese Angabe wurde für die in dieser Arbeit benutzte Eichung neu bestimmt.

Für  $\Theta_{Kr} \leq 0.2ML$  findet Eichmann ein sehr ungewöhnliches Verhalten. Die Bindungsenergie nimmt ab für  $\Theta_{Kr} \rightarrow 0ML$ . Den Frequenzfaktor stellt er nicht dar, aber an den Isosteren, die er abbildet, erkennt man, daß der Wert stark abnimmt.

Für  $\Theta_{Kr} > 0.2ML$  ergibt Eichmanns Auswertung mit  $E \sim 11kJ/mol$  eine leicht geringere Bindungsenergie als für die reine Krypton-Schicht. Der Frequenzfaktor ist jedoch deutlich erhöht auf  $\log(k_o) = 15$ . Für den zweiten Peak ist ein Anstieg im Frequenzfaktor um zwei Größenordnungen charakteristisch, während die Energie nur um ein halbes  $kJ/mol$  ansteigt. Im Rahmen des Fehlers ist dies die gleiche wie für die Desorption aus der reinen Krypton-Multilage.

### 6.3.2 Eigene Messungen

Die eigenen TDS-Messungen sollen vor allem folgende Fragen beantworten:

1. Können die Daten von Eichmann reproduziert werden? Er hat jede Meßserie nur einmal durchgeführt. Vor allem für  $\Theta_{Xe} \leq 0.5ML$  wirken die Daten aber durch den systematischen Trend zuverlässig.
2. Was passiert im Übergangsbereich  $0.5ML < \Theta_{Kr} \leq 1ML$ ? Dies ist insbesondere interessant, um die Messung von Eichmann zu  $\Theta_{Xe} = 1ML$  zu verstehen.

Die Messungen von Eichmann zu verschiedenen  $\Theta_{Xe}$  stammen von verschiedenen Meßtagen. Dabei können Temperaturabweichungen im Bereich von 1–2 Kelvin durch Driften der Meßelektronik auftreten. Dies wird normalerweise routinemäßig mit dem Regelrechner korrigiert, ist aber möglicherweise vergessen worden.

Diesmal werden die TDS-Spektren für verschiedene Xenon-Vorbedeckungen an einem Tag und auf derselben Schicht aufgenommen. Es werden keine kompletten Serien mit Variation der Krypton-Anfangsbedeckung gemessen, sondern immer nur wenige Spektren, bei denen gerade der zweite Peak herauswächst. Beispiele für diese Daten sind in Abbildung 6.7 *oben* dargestellt. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Offset gegeneinander verschoben. Die Heizrate beträgt  $0.1K/s$ . Dadurch liegen die Peaks bei geringfügig tieferen Temperaturen als in den Messungen von Eichmann. Ein genauer Temperaturvergleich ist nicht möglich.

Man findet das oben beschriebene Verhalten wieder. Die Spektren werden zunehmend symmetrisch und ändern ihre Form in Richtung Desorption erster Ordnung. Insbesondere ergeben sich die gleichen Richtungen der Temperaturverschiebung der Peakpositionen, die Eichmanns Daten zeigen: Für  $\Theta_{Xe} \leq 0.5ML$  schieben die Maxima zu höherer Temperatur, für  $\Theta_{Xe} \rightarrow 1ML$  wieder zu geringerer. Die Weite der Verschiebung fällt geringer aus, da eine kleinere Heizrate benutzt wird. Im Übergangsbereich zu  $\Theta_{Xe} \rightarrow 1ML$  wird für sehr kleine Krypton-Bedeckungen keine Unterscheidung in zwei Peaks gefunden. Statt dessen tritt der zweite Peak bei  $\Theta_{Kr} \sim 0.5ML$  auf.

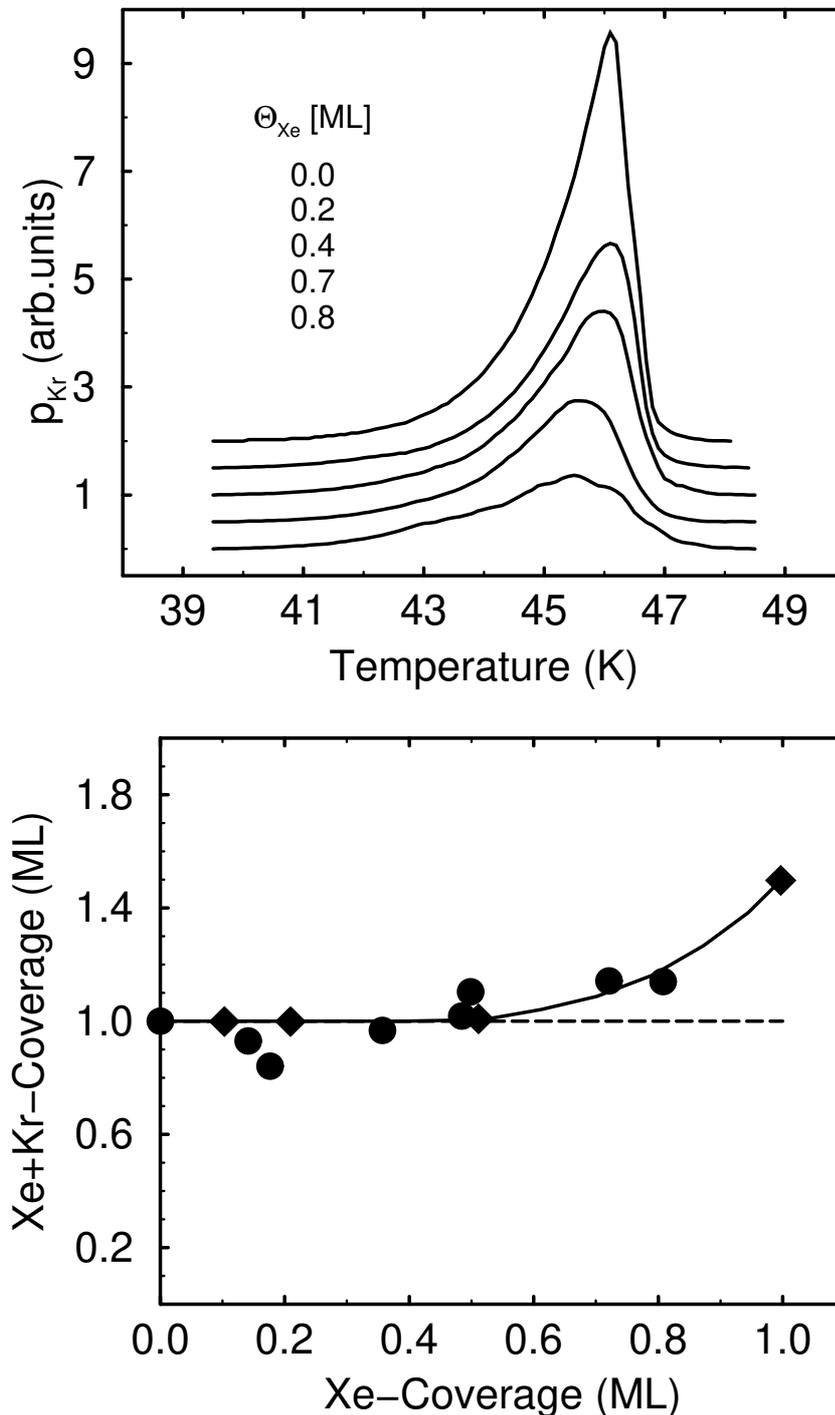


Abbildung 6.7: *oben* TDS-Spektren zur Mischung von Xenon und Krypton für versch.  $\Theta_{Xe}$ , jeweils beim Beginn der Desorption aus der nächsten Lage, Heizrate  $\beta = 0.1K/s$ , *unten* Bestimmung der zugehörigen Gesamtbedeckung, (*Kreise*) eigene Daten (*Rauten*) Werte aus [12], Erläuterungen im Text.

Die Auswertung der integralen Bedeckung in den TDS-Spektren ist in Abb. 6.7 unten dargestellt. Aufgetragen ist die Summe aus Krypton- und Xenon-Bedeckung für die eigenen Messungen (Kreise) und die Ergebnisse aus Eichmanns Meßdaten (Rauten). Gestrichelt eingezeichnet ist der konstante Verlauf, der für ein einfaches Auffüllen der Fläche bis zu einer geschlossenen ersten Lage erwartet wird. Die Meßdaten beschreibt aber eher eine Kurve wie die durchgezogene. Für  $\Theta_{Xe} > 0.5ML$  wird bereits eine Mischstruktur gebildet, die wesentliche Bedeckung in einer zweiten Lage aufweist. Bei einer Vorbedeckung von  $\Theta_{Xe} = 1ML$  wird der Beginn des neuen Peaks bereits mit  $\Theta_{Kr} = 0.5ML$  begonnen. Für die Bindungsenergie wird bei dieser Bedeckung der Übergang vom Wert der reinen Kr-Monolage zum Wert der reinen Kr-Multilage festgestellt.

Mit einer Kompression der Schicht sind so große Mengen nicht in einer Lage unterzubringen. Unten wird ein erklärendes Modell diskutiert.

Es wird zusammengefaßt, daß die Ergebnisse von Eichmann bestätigt werden. Die zweite Lage muß in einem Erklärungsansatz berücksichtigt werden.

## 6.4 Diskussion der TDS-Daten

### 6.4.1 Diskussion der qualitativen Ergebnisse

Die Diskussion der TDS-Messungen zu den Mischschichten ist in der Arbeit von Eichmann nur unvollständig. Deshalb soll hier noch einmal ausführlich auf die Ergebnisse eingegangen werden. Der Vergleich mit den Ergebnissen von Schimmelpfennig zur reinen Schicht ist bei Eichmann zu finden und wird hier nicht wiederholt.

Eine Diskussion mit Schwerpunkt auf die Struktur der Mischschicht soll erst nach der Beschreibung der LEED-Messungen erfolgen. Insbesondere die Messungen zur Monolage Xenon werden erst später diskutiert.

Hier wird nur auf TDS-spezifische Punkte eingegangen. Dabei werden in diesem Abschnitt die qualitativen Ergebnisse besprochen. Die quantitativen werden im folgenden diskutiert.

Die bedeckungsunabhängige Desorption (Ordnung  $m = 0$ ) aus einer Monolagenschicht kann modellmäßig mit einem Gleichgewicht zwischen 2D-Inseln und 2D-Gas auf der Oberfläche beschrieben werden, vgl. Abschnitt 2.1.6. Die Desorption dominiert aus dem 2D-Gas, da die einzelnen Atome schwächer gebunden sind als diejenigen in den Inseln. Erst im Grenzfall kleiner Bedeckungen erfolgt eine Änderung im Desorptionsmechanismus. Liegt schließlich nur noch das Gittergas vor, ist die Ordnung  $m = 1$ .

Die TDS-Kurven der reinen Krypton-Schicht zeigen dieses Verhalten. Die Beschreibung zu  $m = 0$  ist oben geschehen. Das Umschwenken in Richtung  $m = 1$  ist an folgenden Merkmalen zu sehen. Es kommt nicht zu einem abrupten Abfall

des TDS-Signals nach dem Maximum, sondern zu einem verzögerten, dennoch steilen Absinken. Vor dem Maximum verlassen die Kurven bereits die gemeinsame Flanke. Für sehr kleine Startbedeckungen liegen sie darunter und sind symmetrischer.

Bereits in anderen Arbeiten wurde dieses Verhalten mit diesem Modell gedeutet. Gundlach [16] hat die Desorption von Ar/NaCl(100) und Xe/NaCl(100) damit beschrieben. Schimmelpfennig [39] und Eichmann [12] benutzen diese Erklärung für Kr/NaCl(100). Ernst [13] hat alle drei Edelgase auf NaCl(100) untersucht. Für andere Substrate sei als Beispiel die Desorption verschiedener Edelgase von Ru(0001) genannt [40].

Modellmäßig ist auch leicht ein unterschiedlich schneller Teilchenaustausch zwischen den Inseln und dem Gittergas zu untersuchen [28]. Wird die Desorption vom Inselrand in die 2D-Gasphase der zeitbestimmende Schritt, erhält man eine höhere Desorptionsordnung. Für kreisförmige Inseln ergibt sich  $m = 0.5$ .

Die Spektren der Mischsysteme weisen die oben beschriebenen Abweichungen vom Desorptionsverhalten nullter Ordnung auf. Diese werden im folgenden mit einer Durchmischung der beiden Adsorbate erklärt. Dabei kann an dieser Stelle noch nicht unterschieden werden, ob die Mischung wirklich auf atomarer Ebene stattfindet, oder ob viele kleine Mikrocluster einer Spezies eingebettet in eine Matrix der anderen entstehen. Nur die vollständige Entmischung in große Inseln aus reinen Spezies kann ausgeschlossen werden, da dann die Krypton-Desorption nicht beeinflusst wird.

Zunächst wird festgestellt, daß jede dieser Mischungen bedeutet, daß es keine ungestörte 2D-Gasphase mehr gibt. Die Mobilität der Kryptonatome wird stark reduziert. Die Desorption geschieht dann von Inselrändern oder von allen Plätzen. Dieser einfache Erklärungsansatz ist in Abb. 6.8 grafisch dargestellt. Krypton- und Xenon-Adsorbataatome sind in Grauwerten und Größen unterschieden.

Mit diesem einfachen Modell kann schon ein erhöhter Frequenzfaktor mit einer stärkeren Lokalisierung der Atome erklärt werden. Eine höhere Bindungsenergie wird auf eine größere Wechselwirkungsenergie mit Xenon-Atomen zurückgeführt. Da zunächst die schwächer gebundenen Atome desorbieren, beobachtet man diese Erhöhung erst bei kleineren Bedeckungen.

Jedes zitierte Beispiel sowie auch dieser einfache erste Erklärungsansatz beschreibt die Desorptionsordnung korrekt. Jedoch stimmen die quantitativen Ergebnisse für Bindungsenergie und Frequenzfaktor nicht mit den Modellannahmen überein. Man mißt die Energie eines Atoms in einer Insel und nicht die eines einzelnen freien Atoms auf der Oberfläche. Der Frequenzfaktor ist häufig höher als der für ein Atom im 2D-Gittergas berechnete.

Die Desorption für eine geschlossene Schicht muß außerdem mit einem anderen Mechanismus starten. Dieser läßt sich experimentell aber nicht (oder nicht mit hinreichender Genauigkeit) studieren, da häufig schon das Wachsen der zweiten Lage beginnt, bevor man die erste Lage völlig schließt. Dies zeigt z.B. auch die

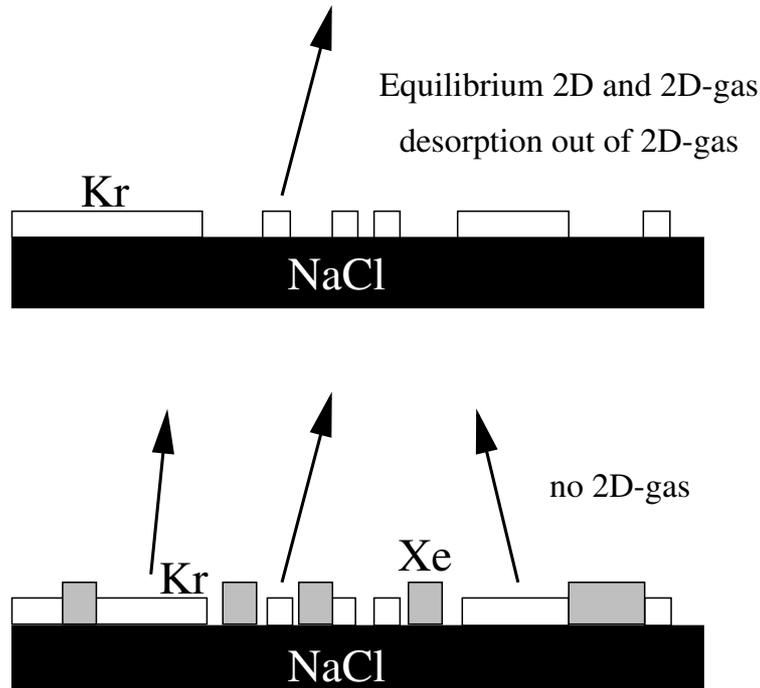


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung zum Wechsel zwischen Desorption *oben* nullter Ordnung für die reine Krypton-Schicht hin zu *unten* erster Ordnung für die Mischung aus Xenon und Krypton. Erläuterungen im Text.

Festlegung der Kurve für  $\Theta_{Kr} = 1ML$  in Abb. 6.5 *oben*. Zumindest haben die Autoren der oben zitierten Arbeiten dieses Verhalten so gedeutet. Vielleicht stellt dies aber auch gerade den Mechanismus zum Start der Desorption für  $\Theta = 1ML$  dar. Für die eigenen Messungen wurde eine geringe Heizrate von  $0.1K/s$  gewählt, um die Bedeckung in der zweiten Lage Krypton auf Krypton gering zu erhalten. Die TDS-Spektren von Ernst [13] für die reine Krypton-Schicht zeigen bereits bei  $0.25K/s$  ein Schließen der ersten Lage.

Ein noch verbessertes Modell muß also diese Eigenschaften kombinieren. Hier wird nur auf die Diskrepanzen hingewiesen. Ein passender Vorschlag kann nicht gemacht werden.

#### 6.4.2 Qualitativer Vergleich zu TDS-Messungen mit Defekten

Ein Vergleich mit den TDS-Messungen von Ernst [13] an Elektronenstrahl-gestörten NaCl-Schichten ist sehr hilfreich zum Verständnis. Ernst hat die Defektdichte von Oberflächen-Farbzentren systematisch erhöht. Diese versucht er dann mit

verschiedenen Gasen (Argon, Krypton, Xenon, Kohlendioxid) zu titrieren. Dazu sind sowohl für verschiedene konstante Fehlstellen-Konzentrationen ganze TDS-Serien aufgenommen, als auch mit konstanter Startbedeckung die Entwicklung der TDS-Spektren mit der Störstellendichte beobachtet worden.

Die Unterschiede zu den hier vorgestellten Messungen sind folgende: Für die gestörten Flächen mit Farbzentrendichten von etwa 15 Prozent können bei kleinen Startbedeckungen zwei separate Peaks im Spektrum erkannt werden. Dies ist als Funktion der Bedeckung bis etwa  $0.3ML$  schön zu verfolgen. Die Auswertung von Bindungsenergie und Frequenzfaktor ergibt einen deutlichen Anstieg, der einer lokalisierten Adsorption mit stärkerer Bindung an den Störstellen entspricht.

Interessant sind die Gemeinsamkeiten, die die Spektren für den übrigen Bedeckungsbereich mit den Mischsystemen aufweisen: Das Verhalten ist in Richtung erste Ordnung verändert. Die gemeinsame Anstiegsflanke ist verloren, die Form relativ symmetrisch und das Peakmaximum schiebt nur gering. Man erhält aber die gleichen Bindungsenergien und Frequenzfaktoren wie für die ungestörte Fläche. Die formale Desorptionsordnung ergibt größere Zahlenwerte.

Der Vergleich zeigt die Bedeutung der Mobilität für das TDS-Verhalten. Da alle Fehlstellen schon abgesättigt sind, tragen sie nicht direkt zu einer Änderung der Bindungsverhältnisse der Atome mit größerem Abstand bei. Dennoch beeinflussen sie die Beweglichkeit jener Atome und haben einen dramatischen Einfluß auf die Form der TDS-Spektren.

Einen ähnlichen Einfluß auf die Spektren findet man, wenn man die Terrassenbreiten des Substrats verringert. Kreuzer et al. [34] haben dies durch Vergleich der Xenon-Desorption von einer ungestuften und einer vicinalen Platinoberfläche getan: Pt(111) und Pt(997).

Es läßt sich damit zusammenfassen, daß hier ein sehr grundlegender Effekt sichtbar wird. Krypton plus Xenon zeigt ein qualitativ ein gleiches Verhalten wie die Messungen zu Edelgas plus Defekte.

### 6.4.3 Diskussion der quantitativen Ergebnisse

Für die Vorbedeckung  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$  erhält man bereits ab  $\Theta_{Kr} \geq 0.2ML$  nahezu die Bindungsenergie für die reine Schicht. Das paßt nicht mit einer statistisch gleichmäßigen Verteilung der beiden Spezies auf der Oberfläche zusammen. Dann sollten bei allen Krypton-Bedeckungen höhere Bindungsenergien beobachtet werden. Also muß es zu einer mindestens teilweisen Entmischung in Xenon-reiche und Krypton-reiche Inseln kommen. Die stärker gebundenen Kryptonatome können dann entweder solche sein, die (A) als Minorität aus Xenon-reichen Inseln desorbieren. Oder solche, die (B) in einer Krypton-reichen Insel neben einem Xenon-Atom gebunden sind. Oder schließlich solche, die (C) an einem Rand einer Xenon-Insel angelagert sind.

Gegen (B) spricht, daß für die kleineren Xenon-Vorbedeckungen kein Energieanstieg beobachtet wird. In diesem Fall müßte es aber noch mehr gelöste Xenon-Atome geben, da die Fläche der Krypton-reichen Inseln größer ist.

Für den Fall (C) würde man auch bei der Messung zu  $\Theta_{Xe} = 0.2ML$  noch Einflüsse erwarten. Aus der veringerten Mobilität wurde oben bereits auf viele kleine Xenon-Inseln geschlossen. In diesem Fall ist aber auch die Zahl der Plätze an den Inselrändern groß. Somit wird auch (C) ausgeschlossen.

Fall (A) ist konsistent mit den kleineren Xenon-Vorbedeckungen. Die Anzahl gelöster Kr-Atome ist kleiner und nicht mehr so leicht nachweisbar. Man erhält die beobachteten unveränderten Bindungsenergien. Eine Erhöhung des Frequenzfaktors ist konsistent damit, daß ein einzelnes Krypton-Atom in einer Xenon-Umgebung stark lokalisiert ist. Damit wird dieses Modell gestützt.

Krypton-Atome, die von einem Xenon-Atom benachbart sind, werden stärker gebunden als die in Krypton-Krypton-Paaren. Die Xe-Kr-Paarwechselwirkung beträgt  $\sim 1.91kJ/mol$ [29]. Das ist um 15 Prozent größer als diejenige von Kr-Kr mit einem Wert von  $\sim 1.68kJ/mol$ [4]. Der zugehörige Abstand der Heterobindung ( $4.18\text{\AA}$ ) ist aber auch um 4 Prozent größer als der Abstand des Kr-Kr-Potentialminimums ( $4.01\text{\AA}$ ). Zusammenstellungen zu verschiedenen Wechselwirkungspotentialen finden sich in [25], [24] oder [31].

Die Werte stellen nur eine Abschätzung dar, da die lateralen Abstände auf der Oberfläche durch das Substrat ( $a_{NaCl(100)} = 3.98\text{\AA}$ ) bestimmt werden. Durch unterschiedliche horizontale Abstände kann sich aber wahrscheinlich ein Abstand nahe dem Potentialminimum der Paarwechselwirkung einstellen. Mehrkörperwechselwirkungen ergeben weitere kleine Abweichungen.

Umfangreiche Potentialrechnungen hat Schimmelpfennig [39] zu den reinen Edeltgassystemen auf NaCl(100) durchgeführt. Daraus sind die Anteile der Substrat- und der lateralen Wechselwirkung an der Bindungsenergie bekannt. Er gibt die beiden Werte für Krypton mit  $7.1$  und  $4.2kJ/mol$  pro Atom an. Die Bindung an das Substrat dominiert also. Verteilt man die  $4.2kJ/mol$  auf vier nächste Nachbarn, ergibt sich mit  $2.1kJ/mol$  eine deutlich größere Wechselwirkungsenergie pro Paar als die oben zitierte Paarbindungsenergie. Das liegt an weiteren im Potential berücksichtigten Termen.

Qualitativ läßt sich also eine Zunahme der Bindungsenergie leicht erklären. Kr-Atome sind neben Xenon-Atomen stärker gebunden. Diese Spezies wird im TDS als letzte desorbieren. Quantitativ stößt das Modell an eine Grenze. Die maximale beobachtete Erhöhung der Bindungsenergie für kleine  $\Theta_{Kr}$  bei Zugabe von  $0.5ML$  Xenon beträgt  $4kJ/mol$ . Der Wert ist viel zu groß, um allein durch Xe-Kr-Wechselwirkungen erklärt zu werden. In der hexagonalen Struktur mit 6 nächsten Nachbarn ergibt sich nur eine um 6 mal  $0.23kJ/mol = 1.38kJ/mol$  größere Bindungsenergie. Dabei ist schon die gesamte Energie auf das Krypton angerechnet. Eventuell abweichende Abstände sind vernachlässigt. Einen etwa 20 Prozent größeren Wert kann man noch aufgrund der weiteren Potentialterme,

die Schimmelpfennig berücksichtigt hat, erwarten. Dann liegt man immer noch unter dem experimentellen Ergebnis. Die restlichen gut  $2kJ/mol$  könnten aus der Relaxation der verspannten hexagonalen Xenon-Struktur beim Einbau des kleineren Krypton stammen.

Andererseits muß an dieser Stelle auch der mögliche Fehler betrachtet werden. Der statistische Fehler beträgt für die übrigen Energiebestimmungen typisch  $\Delta E \sim 1kJ/mol$ . Für die kleinen Bedeckungen kommt eine zusätzliche Unsicherheit aufgrund des Untergrundabzuges bei der Auswertung der Spektren hinzu. Hier kann ein systematischer Fehler entstehen. Aber gerade in der Arbeit von Eichmann wurde auf die Qualität der Spektren und auf den Untergrundabzug großen Wert gelegt, um den Vergleich zu den Messungen von Schimmelpfennig durchzuführen. Deshalb wird hier kein wesentlich größerer Fehler vermutet.

Mit den energetischen Überlegungen soll eine obere Grenze für die Löslichkeit von einzelnen Xenon-Atomen in Krypton-Inseln abgeschätzt werden. Die Idee ist die folgende. Es gibt eine Nachweisgenauigkeit für die Bindungsenergie. Und es gibt eine typische Zunahme der Bindungsenergie eines Kr-Atoms mit jedem Xenon-Atom als nächsten Nachbarn. Es wird nun abgeschätzt, welche maximale Xenon-Konzentration noch mit der beobachteten Konstanz der Bindungsenergien übereinstimmt. Man macht bei dieser Überlegung schon prinzipiell einen Fehler, da während der Desorption sich das Gleichgewicht ständig neu einstellt. Sie soll trotzdem ausgeführt werden, da sie als die einzig praktikable Methode erscheint, überhaupt aus den Kr-TDS-Daten eine Abschätzung für den Xenon-Löslichkeit zu erhalten.

Es wird eine weitgehende Übereinstimmung der gemessenen Bindungsenergien der Mischschichten mit denen der reinen Schicht im Rahmen des Fehlers gefunden. Die Bindungsenergie eines Krypton-Atoms mit einem Xenon-Atom als nächsten Nachbarn (Xe-NN) anstatt eines anderen Krypton-Atoms ändert sich nur um  $0.23kJ/mol$ . Das liegt unter der Nachweisgenauigkeit, insbesondere wenn bei geringer Anzahl nur für  $\Theta_{Kr} \rightarrow 0ML$  Änderungen der Energie auftreten.

Man überlegt sich nun, ab welcher Löslichkeit es wahrscheinlich ist, daß viele Krypton-Atome zwei Xenon-Atome als nächste Nachbarn (Xe-NN) haben. Dies sollte in der Bindungsenergie nachweisbar sein. Dabei werden der Einfachheit halber geordnete Schichten betrachtet. Bei einer Löslichkeit von  $1/4$  könnte sich eine  $2 \times 2$ -Struktur bilden. Dann hätten 50 Prozent der Krypton-Atome zwei Xe-NN. Eine geordnete  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ -Einheitszelle ist die kleinste Überstruktur, in der kein Krypton-Atom zwei Xe-NN hat. Dies ist in Abb. 6.9 verdeutlicht. Hieraus wird für die Löslichkeit von Xenon in Krypton als obere Grenze ein Wert von 20 Prozent abgeschätzt.

Die Löslichkeit von Krypton in Xenon wird aus der Bindungsenergieerhöhung im Spektrum zu  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$  auf einen Wert von ebenfalls maximal 20 Prozent abgeschätzt. Dies entspricht der halben Kr-Bedeckung, bis zu der in der Messung zu  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$  eine höhere Bindungsenergie beobachtet wird.

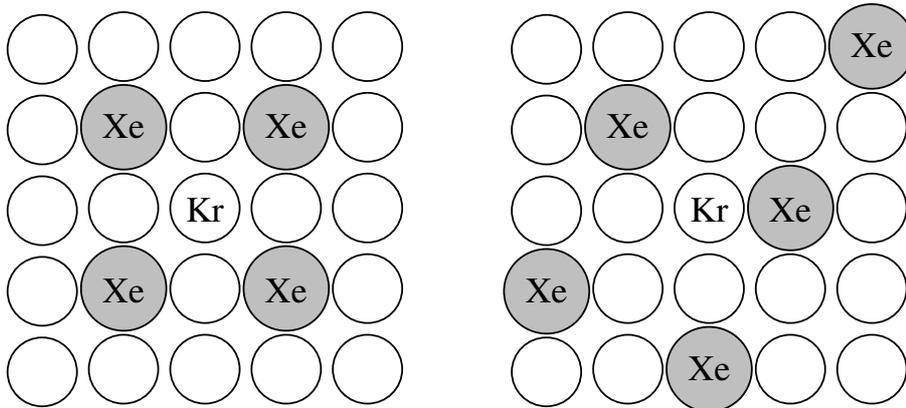


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung zur Abschätzung der maximalen Löslichkeit von Xenon in Krypton aus den TDS-Daten, *links* 2x2-Struktur zu  $\Theta_{Xe} = 0.25ML$ , *rechts*  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ -Struktur zu  $\Theta_{Xe} = 0.2ML$ , *rechts* findet man keine Kr-Atome mit 2 Xe-NN, Erläuterungen im Text.

Der Einfluß gelösten Xenons auf die Mobilität und damit auf den Frequenzfaktor ist größer als auf die Energie, da alle Krypton-Bedeckungen betroffen sind. Hier kann in den Daten ein Anstieg gefunden werden, der im Rahmen des Fehlers bleibt, aber systematisch mit  $\Theta_{Xe}$  geht.

Der Frequenzfaktor-Anstieg in der Messung zu  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$  ist allein mit einer starken Lokalisierung der Krypton-Atome nicht erklärbar. Abschätzungen nach Formel 2.17 ergeben Werte bis maximal  $\log(k_o) = 15$ . Es muß von einer deutlichen Verringerung der zur Verfügung stehenden Plätze ausgegangen werden, um einen höheren Wert zu erklären. Der einzige Weg scheint zu sein, sehr kleine verbleibende Xenon-Inseln auf der Oberfläche anzunehmen. Dann gibt es jeweils nur wenige stark lokalisiert Plätze genau in der Mitte dieser Inseln.

#### 6.4.4 Quantitativer Vergleich zu TDS-Messungen mit Defekten

Vergleicht man die Energieänderungen mit den Arbeiten von Ernst [13] zur Adsorption an Farbzentren, sind folgende Punkte herauszustellen.

Dort ist die Bindungsenergie eines Krypton-Atoms an einem Defekt in der gleichen Größe wie der hier beobachtete Anstieg. Die Auswertung ergibt eine Zunahme von etwa  $2.5kJ/mol$ .

Ernst simuliert Spektren zu Xenon an Farbzentren, die zeigen, daß diese Werte um bis zu 30 Prozent zu groß sind. Dies wird einer systematischen Überschätzung in der Auswertung zugeschrieben, die auch einen zu hohen Frequenzfaktor liefert, der in dieser Größenordnung unphysikalisch ist. Man muß aber bedenken, daß Ernst Schwierigkeiten mit dem Untergrundabzug für kleine Bedeckungen hat, da

seine zusätzlichen Peaks bei höheren Temperaturen auftreten. Dort ist der TDS-Untergrund vom Probenhalter deutlich größer. Diese Probleme treten in dieser Arbeit nicht auf.

Auffällig ist auch, daß Ernst keine Stufenfunktion für die Bindungsenergie und den Frequenzfaktor findet, sondern eine kontinuierliche Funktion. Dies stimmt mit den Beobachtungen an der Mischschicht überein. Es bedeutet, es liegt kein einzelner Zustand mit einer scharf definierten Bindungsenergie vor, sondern man beobachtet einen mittleren Wert unterschiedlicher Konfigurationen gewichtet mit der Desorptionswahrscheinlichkeit. Dies ist einfach vorzustellen, da es verschiedenen Möglichkeiten von NN-Konfigurationen gibt. Als einfachstes Beispiel könnten Zweier- und dann Dreier-Cluster in Krypton angegeben werden.

#### 6.4.5 Modell für $\Theta_{Xe} = 1ML$

Die Messung zu  $\Theta_{Xe} = 1ML$  weist eine Verringerung der Bindungsenergie für kleine Krypton-Bedeckungen auf. Hier wird ein Modell vorgeschlagen, das dieses Verhalten erklärt.

Die TDS-Messungen zu  $\Theta_{Xe} > 0.5ML$  zeigen, daß es hier zu einem Zusammenspiel mehrerer Lagen kommt. Xenon-Atome müssen bei der Krypton-Adsorption in die zweite Lage verdrängt worden sein. Dort sind sie aber schwächer gebunden als auf der NaCl-Fläche. Es wird nun folgender gekoppelter Mechanismus als Ausgangspunkt des Modells angenommen: Ein Xenon-Atom aus der zweiten Lage macht zunächst einen Platzwechsel mit einem Krypton-Atom der ersten Lage. Anschließend befindet sich dieses auf einem energetisch ungünstigeren Platz, von dem aus es desorbiert.

Es muß nun ein weiterer Mechanismus angegeben werden, der verhindert, daß diese Prozesse zu Beginn eines Spektrums mit höherer Anfangsbedeckung ablaufen. Besonders da die eingebauten Krypton-Atome stark lokalisiert sind. Sie haben also einen hohen Frequenzfaktor. Dennoch desorbieren zuerst Atome mit höherer Energie. Hierfür wird vorgeschlagen, daß die eingebauten Krypton-Atome überwachsen werden. Das beschriebene Modell ist schematisch in Abb. 6.10 dargestellt.

Die Adsorption läßt sich dann wie folgt beschreiben. Krypton-Atome adsorbieren zunächst *auf* der Xenon-Schicht. Da sie nur 3 nächste Nachbarn Xenon sehen, und der Abstand zum NaCl groß ist, sind sie wesentlicher schwächer gebunden. Sobald mehrere Kryptonatome zusammentreffen, können sie eine neue Gesamtkonfiguration bilden, die energetisch günstiger ist: Xenon-Atome werden in die zweite Lage verdrängt, Krypton bildet seine bevorzugte quadratische Struktur auf dem NaCl. In dieser sind die Abstände zwischen den Krypton-Atomen geringer. Jedes Krypton-Atom gewinnt  $xkJ/mol$  gegenüber der Einzelposition in der 2. Lage. Jedes Xenon-Atom verliert  $ykJ/mol$ . Sobald sich solche Keime in ausreichender Größe gebildet haben, kann darauf ein Multilagenwachstum quadratischer Inseln beginnen.

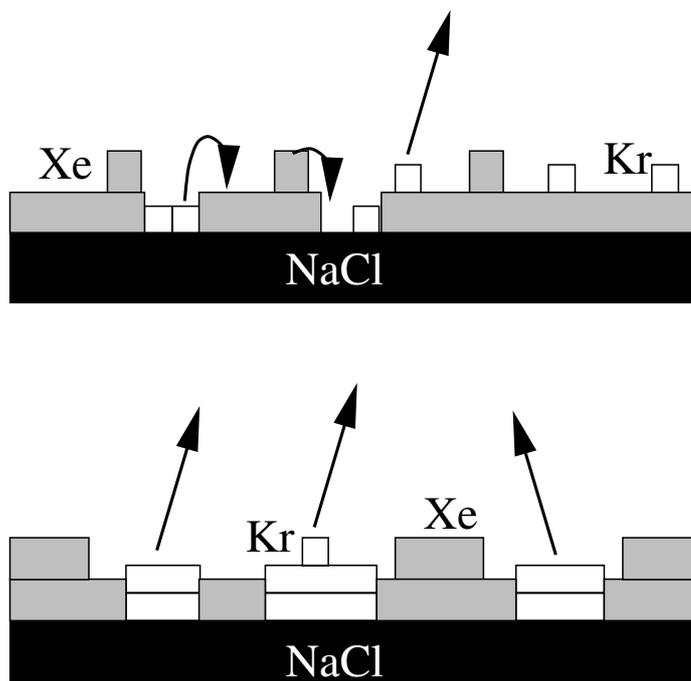


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung zu TDS bei  $\Theta_{Xe} = 1ML$ , *oben* bei kleiner Bedeckung desorbiert Krypton von Xenon, *unten* bei zunehmender Bedeckung desorbiert Krypton von Krypton, Erläuterungen im Text.

Dieses Modell ist sinnvoll, wenn die aufzuwendende Energie kleiner ist als die gewonnene, also  $x > y$  gezeigt werden kann. Die Bindungsenergie für Krypton auf Xenon kann der Eichmannschen Messung entnommen werden. Es ist der für  $\Theta_{Kr} \rightarrow 0ML$  gefundene Energiewert. Damit kann  $x \sim 4kJ/mol$  angegeben werden. Aus der Arbeit von Gundlach [16] ist  $y \sim 2.5kJ/mol$  zu entnehmen. Damit ist das Modell plausibel gemacht. Eine weitere Diskussion soll erst nach der Vorstellung der LEED-Messungen erfolgen.

## 6.5 LEED-Daten

Die Darstellung der LEED-Daten ist stark untergliedert, damit der Leser nicht "in einem Meer von Informationen ertrinkt". Es wird nach der Erläuterung der prinzipiellen Vorgehensweise ein erster Überblick mit Hilfe von 2D- und 1D-Scans über das Mischsystem gegeben. Dann werden die systematischen Untersuchungen des Systems beschrieben. Dabei wird stückweise ein Modell für das Gesamtsystem entwickelt und diskutiert.

Der Einsatz des optischen Detektors wird in Abschnitt 6.5.7 beschrieben.

Für die verwendete Bezeichnung der Reflexe und eine Darstellung zur Lage der gewählten Scan-Richtung  $\langle 110 \rangle$  im  $k$ -Raum wird auf die Abb. 4.1 verwiesen.

### 6.5.1 Zur experimentellen Vorgehensweise

Das Studium der gemischten Adsorbatschichten ist prinzipiell in zwei Arten von LEED-Experimenten möglich.

Man kann die Oberfläche im Gleichgewicht mit einem 3D-Gas studieren. Das ermöglicht einen ständigen Teilchenaustausch aufgrund des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption. Die Atome treffen zu Beginn des Experiments die freie Oberfläche in völlig statistischer Mischung. Durch Diffusion kann es dann zur Bildung geordneter oder ungeordneter, gemischter oder entmischter Strukturen in der Schicht kommen.

Bei der zweiten Variante untersucht man die gemischten Schichten bei tieferen Temperaturen, bei denen die Desorption vernachlässigt werden kann. Die beiden Spezies können gleichzeitig oder nacheinander adsorbiert werden. Im letzteren Fall kann man auch noch die Reihenfolge vertauschen. Wenn sich die resultierenden Schichten im thermischen Gleichgewicht befinden, erhält man stets das gleiche Ergebnis. Da sich dieses Gleichgewicht jedoch nur lokal ausbildet, könnten doch einige Informationen über die Entstehungsgeschichte einer spezifischen Schicht erhalten bleiben, wie z.B. typische Inselgrößen. Ist bei diesen Experimenten die Temperatur so gering, daß die Diffusion schon deutlich verlangsamt wird, dann erreicht man nicht mehr die Gleichgewichtsstrukturen.

Die Phasendiagramme von Kr/NaCl(100) und Xe/NaCl(100) weisen für vergleichbare Drücke sehr unterschiedliche Temperaturen für die Existenz der jeweiligen Monolagenschicht auf. Dies macht ein Experiment in der ersten Art praktisch unmöglich. Für einen sehr kleinen Xenon-Partialdruck ist die Kinetik der Xenon-Adsorption so stark verlangsamt, daß die Meßzeit zu groß wird. Ein akzeptabler Xenon-Partialdruck erfordert aber einen so großen Krypton-Partialdruck, daß das Experiment ebenfalls nicht mehr realisierbar ist. Damit scheidet die erste Variante aus.

Die zweite Art der Untersuchung hat für das hier untersuchte System weitere Nachteile. Die Adsorbate sind sehr empfindlich auf elektronenstimulierte Desorption oder Unordnung. Insbesondere für Krypton ist die Desorption zu bedenken, da man wegen der gewünschten Diffusion eine möglichst hohe Temperatur wählt. Eine konstante Krypton-Bedeckung ist dann schwierig zu realisieren. Sie ist zudem mit LEED schwer meßbar, da man keine (intensiven) Überstruktureflexe hat, die wie beim Xenon eine Bedeckungsmessung erlauben. Da sich die Haftfaktoren beider Gase mit der Vorbedeckung der Schicht stark ändern, ist auch keine einfache lineare Eichung über die Adsorptionszeiten möglich. Deshalb wurde diese Variante der LEED-Experimente nur in Kombination mit TDS-Experimenten benutzt. Damit liegt die exakte Bedeckungsinformation vor.

Diese Vorgehensweise ist jedoch zu zeitaufwendig, um alle Studien in dieser

Form auszuführen. Man muß jeweils die Partialdrücke im Dosiersystem neu einstellen, den Kristall zwischen LEED und Massenspektrometer hin- und herfahren, die LEED-Positionen der Reflexmaxima neu suchen, falls man nicht mit dem optischen Detektor arbeitet. Deshalb wurde ein Mittelweg aus beiden Varianten benutzt.

In den folgenden Experimenten wird jeweils die Xenon-Bedeckung voradsorbiert. Dann wird ein Krypton-Partialdruck eingestellt. Die Messung erfolgt also im Gleichgewicht mit einem 3D-Gas Krypton. Der Elektronenstrahl beeinflusst jetzt nur noch die Xenon-Bedeckung.

Wenn man kein TDS mißt, kann auf einen homogenen Druck über dem ganzen Kristall verzichtet werden. Es wird der geringste Abstand zur Gasdusche gewählt. Dies ermöglicht für einen festen Druck vor dem Kristall den kleinsten Druck in der Kammer. Das Druckprofil ist über die Breite des Elektronenflecks ausreichend konstant.

### 6.5.2 2D-Scans: Keine neuen Überstrukturen

Um herauszufinden, ob die Mischschichten aus Krypton und Xenon neue geordnete Strukturen bilden, werden für verschiedene Xenon-Vorbedeckungen 2D-Scans mit LEED aufgenommen. Die Temperaturen werden im Bereich der Kryptonmonolage variiert. Die Elektronenenergie wird von 40 bis 130eV verändert. In keinem Beugungsbild können neue Überstruktureflexe gefunden werden. Es gibt also keine geordneten Mischstrukturen.

Beispiele für diese LEED-Bilder sind in den Abbildungen 6.12 und 6.11 als Grauwertdarstellung gezeigt. Hell bedeutet hohe Intensität. Dabei sind verschiedene Xenon-Vorbedeckungen von 0.25, 1 und 3ML ausgewählt. Ebenso sind unterschiedliche Elektronenenergien von 40, 63.7 und 101eV ausgesucht.

Der sichtbare Bereich des  $k$ -Raums ist verschieden groß und jeweils anders skaliert. Der (00)-Reflex befindet sich in der Bildmitte. Bei den beiden kleineren Energien sind jeweils die vier äquivalenten Quadranten der ersten Brillouin-Zone zu sehen, für 101eV ist auch die zweite zu sehen. Am rechten Bildrand mittig befindet sich jeweils der (10)-Spot bzw. (20)-Spot. In Abb. 6.12 tritt an den Bildrändern die Reflexion von Elektronen aufgrund des begrenzten Winkelbereichs des SPA-LEED auf. Die schwarzen Flecken in der Mitte einiger Hauptstruktureflexe entstehen durch die Übersteuerung in der Intensität. Es wird mit sehr großen Filamentströmen zwischen 2.3 und 2.4A gemessen. Die Meßzeit pro Bild beträgt zwei Minuten.

Zum Vergleich werden immer die LEED-Bilder der reinen Xenon-Struktur und der Mischschicht dargestellt. Beide sind jeweils aus demselben Experiment. In Abb. 6.12 ist auch je ein Beugungsbild für die reine Krypton-Adsorption zu finden. Bild *D* stammt von einem anderen Meßtag. Der Kristall ist etwas anders positioniert und die Elektronenlinsen sind unterschiedlich fokussiert. Deshalb ist die Verzerrung des Bildes abweichend.

Für kleine Vorbedeckungen beobachtet man, daß die hexagonale Xenon-Überstruktur verschwindet und diffuse (2x1) Reflexe wie bei der reinen Krypton-Schicht auftreten. Bei größerer Xenon-Bedeckung schieben die Überstruktureflexe auf die halbzahligen Positionen zu. Sie werden deutlich schwächer und breiter. Die Vielfachstreureflexe ergeben breite verschwommene Intensitäten auf den halbzahligen Positionen. Auf sonstigen halbzahligen Positionen, wie z.B. (1/2 1/2) oder (3/2 0), die nicht in der Nähe eines Überstruktureflexes der reinen Xenon-Schicht liegen, beobachtet man keine Intensität.

Mit den 2D-Scans konnte ein erster Überblick gewonnen werden. Das wichtigste Ergebnis ist, daß keine neuen geordneten Strukturen auftreten. Ferner ist bedeutend, daß für Bedeckungen  $\Theta \geq 1ML$  die gleichen Strukturen beobachtet werden wie für  $\Theta < 1ML$ .

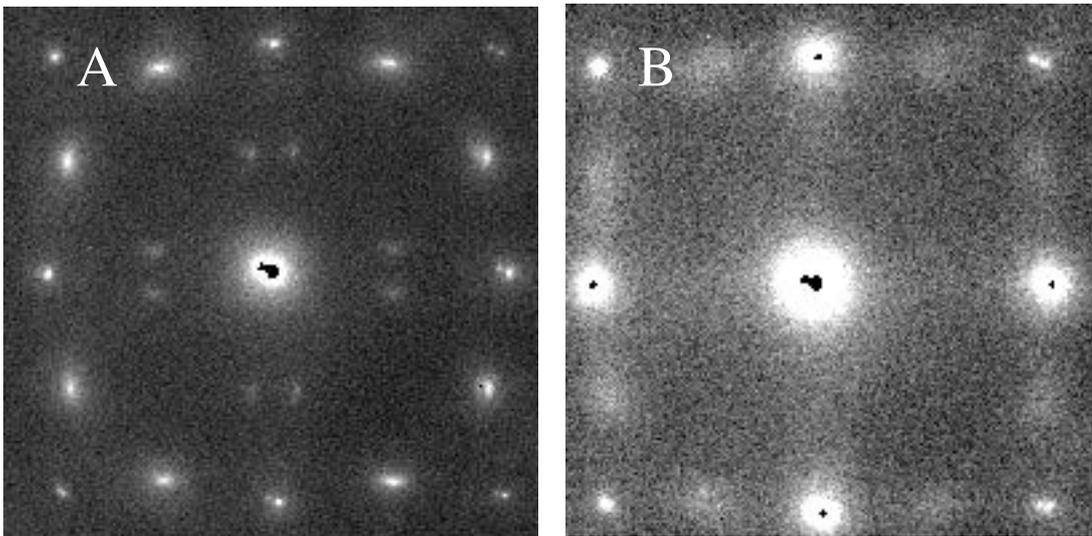
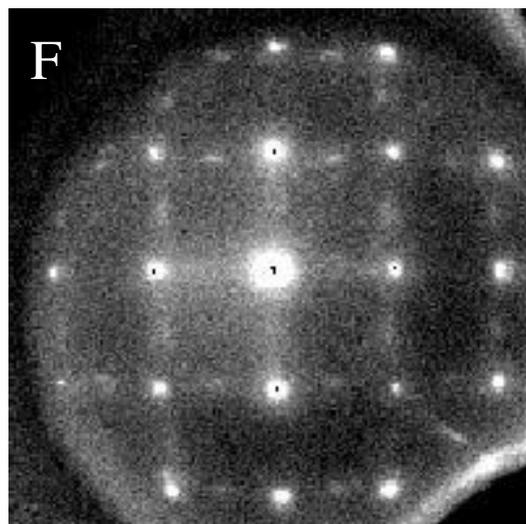
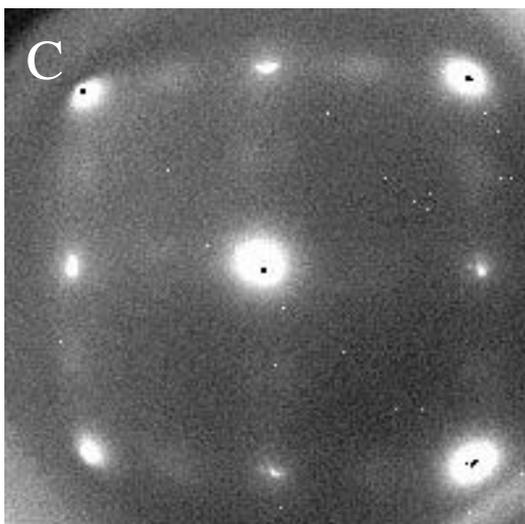
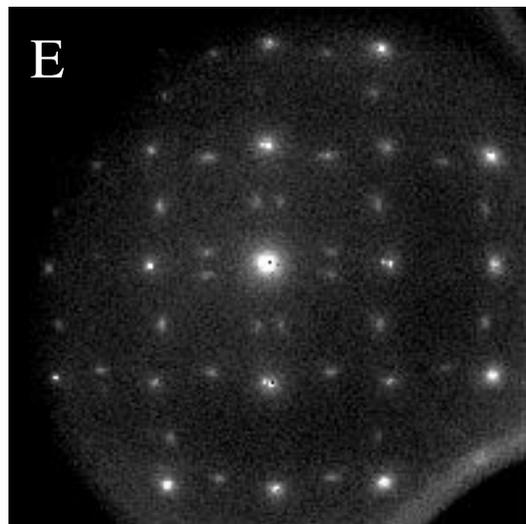
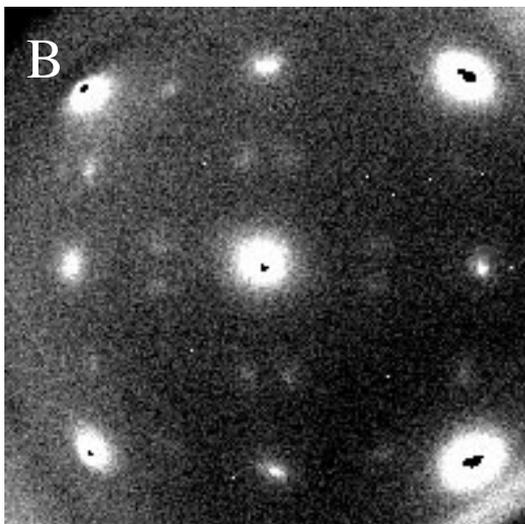
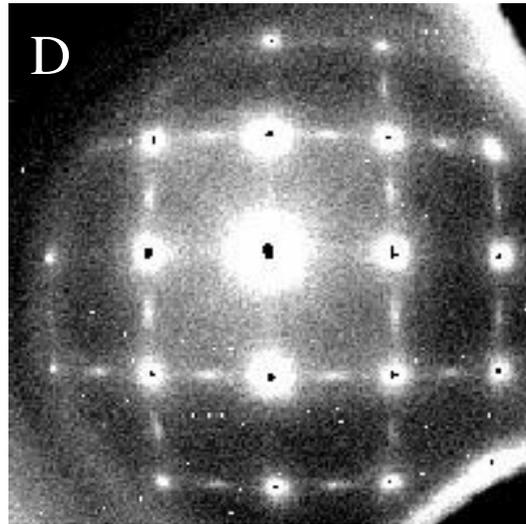
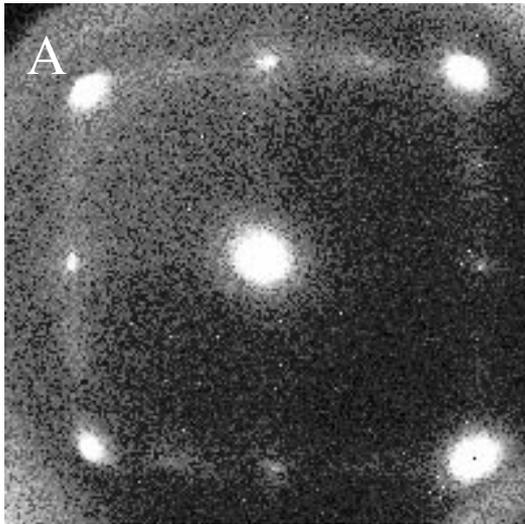


Abbildung 6.11: LEED-Bilder zur Mischung von Xenon und Krypton, Energie  $63.7eV$ , Temperatur  $43K$ ; Bild A  $3ML$  Xenon B plus  $p_{Kr} = 10^{-7}mbar$  Erläuterungen im Text.

Abbildung 6.12: LEED-Bilder zur Mischung von Xenon und Krypton, Energien links  $40eV$  und rechts  $101eV$ , Temperatur  $43K$ , oben Krypton, mitte Xenon, unten Mischschicht; Bilder A + D (2x1)-Krypton-Monolage bei  $p_{Kr} = 10^{-7}mbar$ , B  $1/4ML$  Xenon C plus  $p_{Kr}$ , E  $1ML$  Xenon F plus  $p_{Kr}$ ; Erläuterungen im Text.



### 6.5.3 1D–Scans: Änderung der mittl. Gitterkonstanten

In den 2D–Scans mit nur 200x200 Punkten und 5ms Meßzeit pro Punkt sind die genauen Positionen der Überstruktureflexe nicht zu erkennen. Dazu sollen 1D–Scans mit höherer Auflösung und längerer Meßzeit pro Punkt betrachtet werden.

#### 6.5.3.1 Beispiele für 1D–Scans

Typische LEED–1D–Scans sind in Abb. 6.13 dargestellt. Die Intensität wird über dem zur Oberfläche parallelen Wellenvektor aufgetragen. Die Elektronenenergien betragen *oben* 40eV und *unten* 101eV. In der Mitte befindet sich jeweils der (0 1/2)–Reflex. Die Scanrichtung ist  $\langle 110 \rangle$ , geht also durch die  $(-1 1/2)$ – und  $(1 1/2)$ –Reflexe. Für die kleinere Energie kann man wegen des begrenzten Winkelbereichs nur einen kleineren Bereich des k–Raums vermessen. Physikalisch liegt dies an dem kleineren Durchmesser der Ewaldkugel.

Es sind Messungen für verschiedene Xenon–Vorbedeckungen und Krypton–drücke dargestellt. Die Kurven sind um einen Offset verschoben worden. Der oberste Scan (durchgezogene Linie) ist jeweils der zu der reinen Xenon–Schicht. Die Peaks sind tatsächlich schärfer als in der Abbildung zu erkennen, da die Kurven geglättet worden sind. Typische FWHM betragen 2%BZ. Bei etwa  $\pm 90\%BZ$  und  $\pm 180\%BZ$  beobachtet man die Einfachstreureflexe der (quasi–)hexagonalen Xenon–Struktur. Jeweils  $\pm 100\%BZ$  verschoben dazu befinden sich die Positionen der Vielfachstreureflexe, wie die beiden Peaks in der Bildmitte mit einem Abstand von rund  $\pm 20\%BZ$ . Die Energie 40eV ist gerade ein lokales Maximum in der IV–Kurve dieser Spots. Auch für die Reflexe auf den Positionen  $\pm 110\%BZ$ .

Die gestrichelt gezeichneten Profile sind Messungen nach Einschalten eines Kryptondruckes. Die Temperaturen sind so gewählt, daß eine Mischschicht auf dem Kristall vorliegt. Man sieht eine Änderung der Intensitäten, der Halbwertsbreiten und der Positionen.

Für die beiden kleineren Xenon–Bedeckungen in Abb. 6.13 *oben* nimmt die Intensität sehr stark ab. Die Vielfachstreureflexe verschwinden fast ganz, es bleibt nur ein breiter Buckel auf der Position (0 1/2). Bei  $\pm 100\%BZ$  gibt es neue Reflexe, die eine deutlich größere FWHM aufweisen. Typisch sind 5 – 10%BZ. Diese sind in dem gezeigten Beispiel für  $\Theta_{Xe} = 0.1ML$  etwas asymmetrisch zur Seite der zuvor intensiven hexagonalen Überstruktureflexe. Für  $\Theta_{Xe} = 0.5ML$  ist deutlich eine Aufspaltung in zwei Peaks zu sehen. Der schärfere ist aber von der ursprünglichen Position des hexagonalen Reflexes signifikant zu größerem Wellenvektor verschoben.

Scans für reine Krypton–Schichten sind nicht mit eingetragen, da sie bei diesen SPA–LEED–Einstellungen nicht gemessen wurden. Aus den vorliegenden Daten sei aber zusammengefaßt, daß die Breite der  $(-1 1/2)$ – und  $(1 1/2)$ –Reflexe den obigen Werten 5 – 10%BZ FWHM entspricht. Die Intensitäten sind etwa halb bis dreiviertel so groß wie für die Reflexe der Mischschichten.

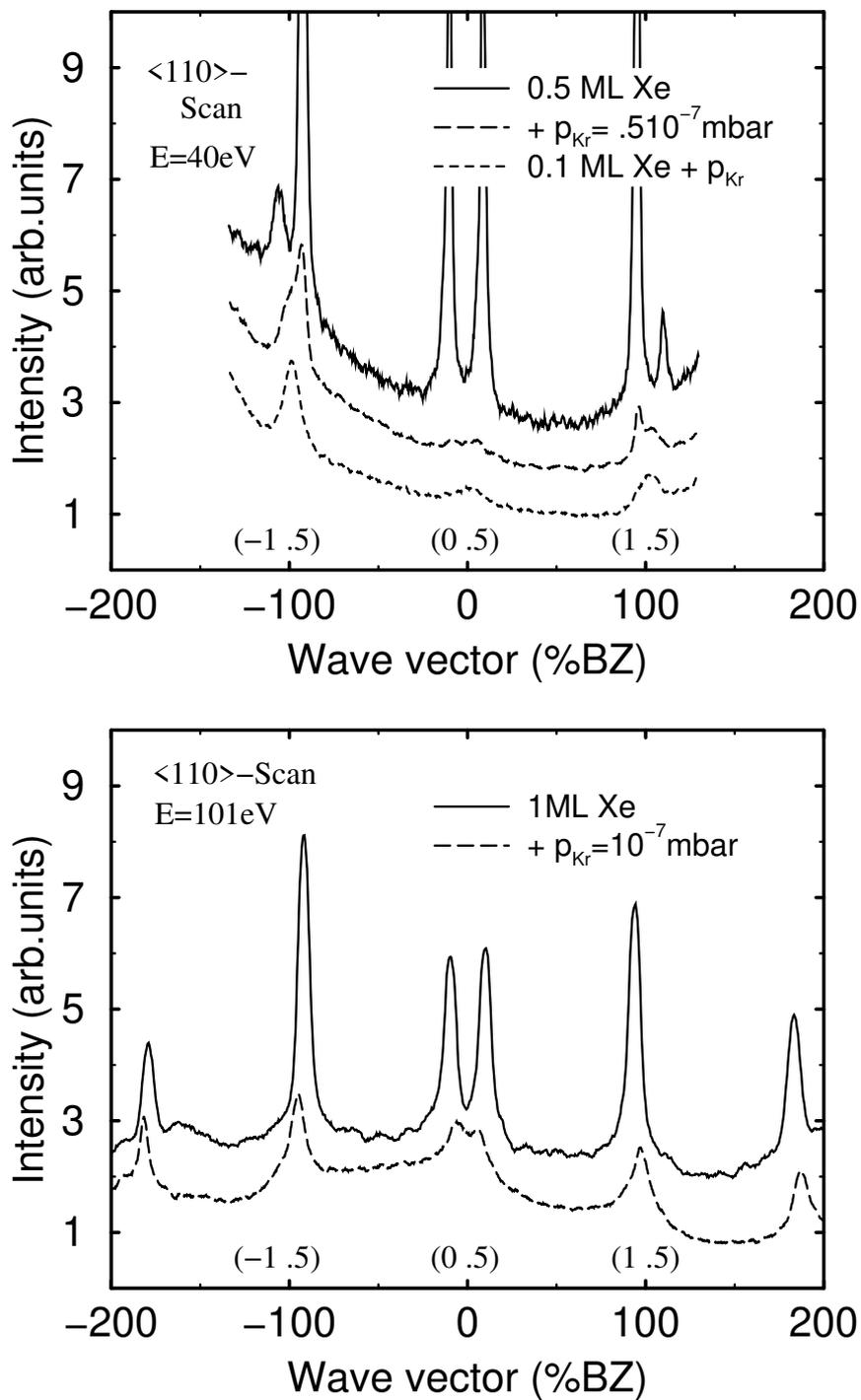


Abbildung 6.13: LEED-1D-Scans zur Mischung von Xenon und Krypton, Energien *oben* 40eV und *unten* 101eV, Temperatur 43K,  $p_{Kr} = 10^{-7}$  mbar; Erläuterungen im Text.

Der Beispielscan zur Mischschicht bei einer Vorbedeckung von  $\Theta_{Xe} = 1ML$  in Abb. 6.13 *unten* zeigt die gleichen Features. Nur ist diesmal noch deutliche Intensität in den Vielfachsreflexen nahe  $(0\ 1/2)$ . Auch an diesen wird ein Wandern der Position gesehen, sie laufen scheinbar zusammen. Die hexagonalen Überstrukturreflexe weisen eine Schulter auf den Positionen  $(-1\ 1/2)$  und  $(1\ 1/2)$  auf.

### 6.5.3.2 Mischung mit und ohne Mischungslücke

Es soll bereits an dieser Stelle eine Interpretation der Beobachtungen mit den 1D-Scans gegeben werden. So können im weiteren die entsprechenden Begriffe bei der Beschreibung der Daten benutzt werden. Die ausführliche Diskussion sowie der Vergleich mit den TDS-Daten wird nach unten verschoben.

Man beobachtet, daß sich die mittlere Gitterkonstante der Überstruktur ändert. Daraus wird geschlossen, daß es zu einer atomaren Durchmischung der beiden Edelgase kommt. Schematisch wird die Verringerung des mittleren Xenonabstandes durch Einmischung von Krypton-Atomen in Abb. 6.2 dargestellt.

Diese Durchmischung ist aber nicht immer vollständig. Abhängig von Krypton-Druck, Temperatur und Xenon-Vorbedeckung tritt eine Mischungslücke auf. Es gibt dann Xenon-reiche und Krypton-reiche Inseln. Dies kann auch schon jetzt aus der Aufspaltung der Reflexe nahe bzw. auf den Positionen  $(-1\ 1/2)$ - und  $(1\ 1/2)$  in Abb. 6.13 *oben* gefolgert werden.

Im folgenden wird es darum gehen, die genauen Abhängigkeiten der Mischung von der Xenon-Bedeckung, der Temperatur und dem Krypton-Druck zu untersuchen.

## 6.5.4 Messungen zur Xenon-Voradsorption

Zwei Aspekte der Xenon-Voradsorption werden in diesem Abschnitt beleuchtet: Erstens wird die Änderung der LEED-Intensitäten mit  $\Theta_{Xe}$  dargestellt. Die Voradsorption ist Ausgangspunkt der Experimente zu den Mischschichten. Mit dem hier gezeigten sollen die Startintensitäten zu verschiedenen  $\Theta_{Xe}$  in den folgenden Abschnitten verdeutlicht werden. Zweitens wird der Einfluß von Meßstrahl und Temperatur auf die Xenon-Voradsorption betrachtet.

### 6.5.4.1 Intensitäts-Änderungen bei Xe-Adsorption

Es sollen hier Adsorptionskurven für reines Xenon gezeigt werden, die unter gleichen experimentellen Bedingungen wie die Intensitätsisobaren, die im nächsten Abschnitt für die Mischschichten vorgestellt werden, gemessen worden sind. Es handelt sich um Messungen, die direkt nacheinander ausgeführt worden sind. Kristallposition, Fokussierung, Elektronenenergie ( $63eV$ ), (Filamentstrom  $2.20A$ ) und Xenon-Dosierdruck  $p_{Xe} = 10^{-7}mbar$  sind exakt identisch.

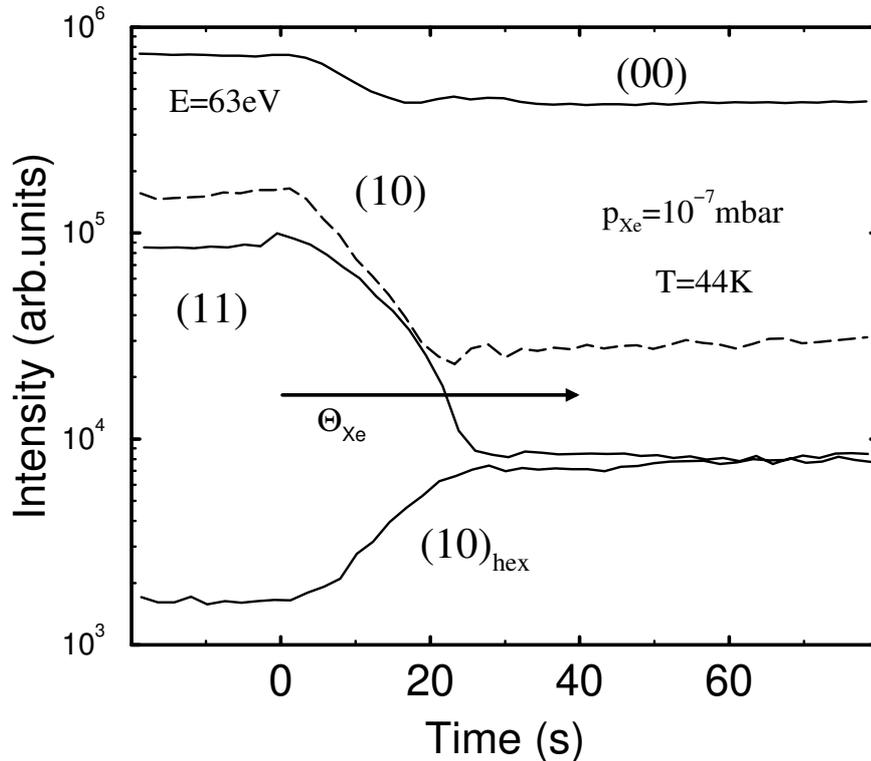


Abbildung 6.14: Änderung der LEED-Peakintensitäten für versch. Reflexe im zeitlichen Verlauf bei der Xenon-Adsorption auf NaCl zu  $T = 44K$  und  $p_{Xe} = 10^{-7} mbar$ .  $E = 63eV$  und  $I_{Fil} = 2.20A$ . Erläuterungen im Text.

Abb. 6.14 zeigt die zeitliche Intensitätsentwicklung der (00), (10), (11) und (10)<sub>hex</sub>-Reflexe unter Xenon-Adsorption bei 44K. Die Intensitäts-Achse ist logarithmisch gewählt. Das Verhältnis der Peakintensitäten zueinander entspricht der Messung. Die Daten wurden nicht skaliert. Der Startwert des (10)<sub>hex</sub>-Spots entspricht dem gemessenen Untergrund. Zur Zeit  $t = 0sec$  wird der Druck eingeschaltet.

Die Xenon-Adsorption führt für die gewählte Energie bei allen dargestellten Hauptstrukturreflexen im Vergleich zum NaCl zu einer Absenkung des Formfaktors. Für den (11)-Reflex beobachtet man die Absenkung für jede Elektronenenergie, da er nicht zum reziproken hexagonalen Gitter gehört. Die Intensität der hexagonalen Überstruktur steigt kontinuierlich mit der Bedeckung. Der Zusammenhang muß aber nicht linear sein. Für den (10)<sub>hex</sub>-Reflex befindet man sich bei  $E = 63eV$  nahe einem Maximum der IV-Kurve. Dieses wurde unabhängig bestimmt und ist der Grund für diese Energiewahl.

Nach etwa 25sec erreichen alle Reflexintensitäten ein Plateau. Dies kann mit dem Schließen der Monolage interpretiert werden. Für die Belange dieses Kapitels reicht die Aussage, daß für die folgenden Messungen mit Adsorption bei  $T = 50K$  diese Zeit auch gut einer Bedeckung von einer Monolage entspricht.

Die Abb. 6.14 soll vor allem zwei Punkte verdeutlichen.

1. Die Intensitäten ändern sich bei der Adsorption von einer Monolage Xenon ungefähr um den Faktor zehn.
2. Die relativen Unterschiede zwischen den Spotintensitäten sind groß und man benötigt eine hohe Dynamik in der Empfindlichkeit des Meßgeräts, um alle gleichzeitig messen zu können. Dieser Punkt fällt in den getrennten und linearen Darstellungen weiter unten nicht mehr auf.

In den Kurven findet sich für das weitere Wachsen der Multilage kein Hinweis, obwohl es bei dieser Temperatur stattfindet. Entweder sind bei dieser Energie die Formfaktoren unempfindlich, oder es muß von einem Inselwachstum in einem steady-state-Modus und einer rauhen Schicht ausgegangen werden. Dann ist die Bedeckung bei 25sec noch höher abzuschätzen. Eine separate Messung bei 40eV und 40K zeigt ähnliches Verhalten, obwohl dort bei langsamerem Wachstum die Multilage mit LEED deutlich unterschieden werden kann. Dieses Verhalten ist hier aber nicht Thema und wird nicht weiter diskutiert.

#### 6.5.4.2 Einfluß von Meßstrahl und Temperatur auf $\Theta_{Xe}$

Die Edelgasschichten sind sehr empfindlich auf Elektronenbeschuß. Dies soll hier ebenfalls für die Xenon-Schicht dargestellt werden. Es werden für eine typische Bedeckung im Submonolagenbereich die Intensitäten für zwei verschiedene Filamentströme mit der Zeit verfolgt. Die sonstigen Bedingungen sind identisch zu oben und zum Experiment im folgenden Abschnitt (gleicher Meßtag, direkt vor Abb. 6.14). Die Temperatur ist diesmal jedoch  $T = 50K$ . Das entspricht den Startbedingungen unten.

Das Ergebnis ist in Abb. 6.15 zu sehen. Dargestellt sind jeweils nur zwei der gemessenen Spots. Die Adsorption beginnt bei  $t = 0sec$ . Man erkennt, daß es mit der Zeit noch zu einem Ordnen der Schicht kommt. Erst bei 40sec ist ein Maximum der hexagonalen Schicht erreicht, obwohl die Dosierzeiten nur 10 bzw. 12sec betragen. Der Intensitätswert liegt (relativ auf Strom und Bedeckung normiert) höher als in Abb. 6.14, was als bessere Ordnung aufgrund der höheren Temperatur begründet wird. Eine Nachadsorption liegt ebenfalls vor. Dies ist mit der Verzögerung des relativen Minimums des (11)-Reflexes zu begründen, ist aber aus anderen Messungen auch bekannt.

Den Einfluß des Elektronenstrahls sieht man in zwei Effekten. Zum einen ist für den höheren Strom die Intensität im hexagonalen Reflex (relativ) geringer als für die Messung mit kleinerem Strom, obwohl die Dosierzeit länger ist. Zum anderen fällt nach Ende der Adsorption die Intensität des  $(10)_{hex}$ -Reflexes für den größeren Strom schneller ab. Man beachte die logarithmische Skala.

Um beide Effekte zu erklären, muß ein direkter Einfluß auf das Xenon angenommen werden. Es könnte sich um eine elektronen-induzierte Unordnung han-

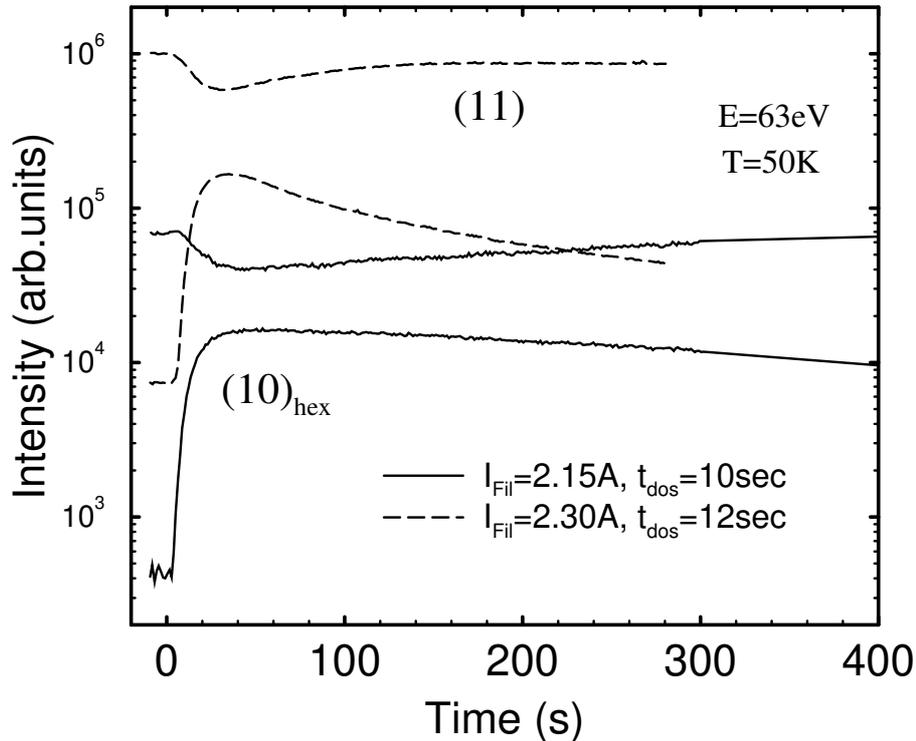


Abbildung 6.15: Einfluß des Elektronenbeschusses auf die LEED-Peakintensitäten für 2 versch. Reflexe im zeitlichen Verlauf bei und nach der Xenon-Adsorption von etwa  $0.5 ML$  auf NaCl zu  $T = 50 K$  und  $p_{Xe} = 10^{-7} mbar$ .  $E = 63 eV$  und  $I_{Fil} = 2.15 A$  und  $2.30 A$ . Erläuterungen im Text.

deln. Dann ist der Anstieg der (11)-Intensität ungewöhnlich. Deshalb liegt wahrscheinlich eine elektronen-unterstützte Desorption vor. Dies ist mit den übrigen Messungen konsistent. Der Einfluß wird mit geringerer Temperatur kleiner.

Eine einfache Überprüfung mit TDS ist nicht möglich. Der LEED-Fleck beleuchtet nur einen kleinen Teil der Probe, TDS wird aber von dem gesamten Kristall gemessen. Man müßte auf ein anderes Filament (eine einfache Wolframwendel) als Elektronenquelle wechseln, um die Probe gleichmäßig mit Elektronen zu bestrahlen. So hat Ernst [13] eine einfache Wolframwendel zur gleichmäßigen Erzeugung von Farbzentren auf der NaCl-Schicht benutzt. Unter diesen Bedingungen kann man aber nicht mehr vor der Gasdusche arbeiten und gleichzeitig mit LEED beobachten. Dieses Experiment ist nicht gemacht worden.

#### 6.5.4.3 Konsequenzen für die weiteren Messungen

Als Konsequenz aus der festgestellten elektronenunterstützten Desorption wird für die weiteren Messungen ein Filamentstrom von  $I_{Fil} = 2.20 A$  gewählt. Durch kurze Meßunterbrechungen, in denen der Elektronenstrahl so abgelenkt wird, daß

er nicht mehr die Probe trifft, kann die niedrige Elektronenbelastung wie hier bei durchgängiger Bestrahlung mit  $I_{Fil} = 2.15A$  eingestellt werden. Die Zählrate und die Meßstatistik sind aber bei dieser Wahl noch groß genug, um auch 1D-Scans mit ausreichender Schnelligkeit für die benutzte Kühlrate zu machen.

Die Xe-Bedeckung wird am Ende der Messungen kontrolliert. Es werden gleiche, unabhängig Experimente mit Heiz- und Kühlraten verglichen.

Die Eichung der Bedeckungsangaben erfolgt nicht allein nach der Dosierzeit, sondern es wird der Verlauf der Intensitäts-Isobaren der Mischschichten berücksichtigt. Das Verschwinden der Intensitätsstufen oder -knicke am Phasenübergang der Kr-2D-Kondensation (siehe unten, Abschnitt 6.5.5.4) werden als Eichung für 1ML benutzt.

### 6.5.5 Intensitäts-Isobaren: $\Theta_{Xe}$ -Abhängigkeit

Die systematischen Untersuchungen werden jeweils bei einem konstanten Kr-Druck und zu verschiedenen Xe-Vorbedeckungen durchgeführt. Die Temperatur wird mit linearer Heizrate variiert.

Die Darstellung der Experimente und Ergebnisse beginnt in diesem Abschnitt mit den LEED-Intensitätsisobaren. Hier sollen die Abhängigkeiten von Temperatur und  $\Theta_{Xe}$  betrachtet werden. Der Phasenübergang der Mischschichten wird mit dem der reinen Kr-Schicht verglichen.

Meßserien zu Profilen mit dem SPA-LEED und dem optischen Detektor werden in den anschließenden Abschnitten beschrieben. An ihnen wird die Kr-Druckabhängigkeit erläutert.

#### 6.5.5.1 Zur experimentellen Durchführung

Zu Beginn jeder Meßserie werden stets die Intensitäts-Isobaren für das reine Krypton-System aufgenommen, um die Daten im p-T-Phasendiagramm einordnen zu können. Um Kurven mit gleichen Druckangaben im Meßprotokoll konsistent darzustellen, sind die Temperaturachsen für verschiedene Meßtage gegebenenfalls um bis zu zwei Kelvin zu verschieben.

Aus folgenden Gründen kann es zu Abweichungen kommen. Wie in der Diskussion der TDS-Messungen bereits erwähnt, kann die Temperatur zwischen verschiedenen Meßtagen um bis zu 2K driften. Eine Unsicherheit für den Druck stellt die Positionierung des Kristalls vor der Gasdusche dar. Die Reproduzierbarkeit der xyz-Einstellung mit dem Manipulator ist sehr gut. Hier werden Mikrometerschrauben benutzt. Die Wiederholbarkeit der Winkeleinstellungen ist gut. Die doppelte Drehdurchführung erhöht zunächst die Ungenauigkeit, wenn der Kristall weg bewegt wurde, z.B. für eine TDS-Messung. Aber es besteht die Möglichkeit zu einer präzisen Einstellung, indem ein LEED-Spot zu bekannten Ablenkspannungen durch Bewegen des Kristalls wieder auf seine vorherige Position justiert

wird. Die wesentliche Fehlerquelle besteht im Abstand zur Gasdusche und hat eine zunächst unerwartete Ursache: Die Stellung der Heliumkanne zur Apparatur. Diese übt durch den Kryostaten eine Hebelwirkung auf den Kristallhalter aus, die den Abstand zur Gasdusche um fast  $1\text{cm}$  ändern kann. Das entspricht einer Größenordnung im Druck. Zur Kontrolle wurde schließlich mit einem Multimeter die Berührung von Kristall und Gasdusche gemessen und als unabhängige Entfernungseichung verwendet. Eine weitere Druck-Änderung ergibt sich für sehr geringe Abstände zur Gasdusche aufgrund des inhomogenen Druckprofils, wenn der Meßfleck auf dem Kristall mit Änderung der Elektronenenergie oder der Fokussierung wandert. Die folgenden Messungen finden aber alle unter konstanten Bedingungen statt. Der Kristall befindet sich dichtmöglichst vor der Gasdusche.

In den Abb. 6.16 und 6.17 wird beispielhaft eines der SPA-LEED-Experimente mit systematischer Variation der Xenon-Vorbedeckung vorgestellt. Dargestellt werden die Spitzenintensitäten verschiedener Beugungsreflexe als Funktion der Temperatur. Die Messung erfolgt isobar mit  $p_{Kr} = 10^{-6}\text{mbar}$ . Die einzelnen Kurven werden im folgenden als (Intensitäts-) Isobaren bezeichnet.

Die Xenon-Voradsorption erfolgt bei  $T = 50\text{K}$ . Das ist bereits eine relativ hohe Temperatur, bei der die Schichten gut ordnen. Nach Einstellen des Krypton-Drucks wird die Temperatur linear erniedrigt mit einer Kühlrate von  $0.02\text{K/s}$ . Dargestellt werden die Intensitäten erst ab Starten der Kühlrampe. Sie liegen aber jeweils auch für die reine Fläche, die Zeit der Xenon-Adsorption sowie für das Einschalten des Kr-Drucks vor. Nach jeder Messung wird nochmal bei  $T = 50\text{K}$  ohne Kr-Druck gemessen, um die noch vorhanden Xenon-Bedeckung zu kontrollieren. Dann wird die Schicht bei  $270\text{K}$  getempert. Bei anderen Serien wurde sogar bis  $400\text{K}$  ausgeheilt.

Die verschiedenen Spots werden in derselben Messung simultan, d.h. schnell alternierend, gemessen. Nach einem Zyklus wird der Elektronen-Strahl für kurze Zeit mit den Ablenkspannungen  $V_x = V_y = 150\text{V}$  von der Probe wegelenkt, um die Elektronen-Dosis zu reduzieren. In dieser Serie ist diese Pause so groß wie die Meßzeit gewählt. Der verwendete Filamentstrom beträgt für diese Messung  $2.20\text{A}$ . Die Elektronenenergie ist  $63\text{eV}$ .

Zusätzlich zu den dargestellten Reflexen  $(00)$ ,  $(10)$ ,  $(11)$  und  $(10)_{hex}$  wurde auch die Peakintensität des  $(1/20)$  gemessen. Diese zeigt ein ähnliches Verhalten wie  $(10)_{hex}$ . Da beide Positionen benachbart sind, sieht man jeweils die Schulter des anderen Spots. Der hexagonale Reflex ist aber viel intensiver, so daß sein Verhalten dominiert. Der  $(1/20)$ -Verlauf wird nicht extra dargestellt. Unten wird auf die Profilauswertung eingegangen.

Die Intensitätsachse ist jeweils linear gewählt. In Abb. 6.16 werden zusätzlich für kleine Temperaturen Teile der Isobaren für einige Xenon-Bedeckungen in vergrößerter Skalierung nochmals gezeigt. Die Richtung der Entwicklung mit zunehmender Vorbedeckung wird durch einen Pfeil markiert. Die Werte für  $\Theta_{Xe}$  werden in den Captions genannt. Für diese Energie ist der lineare Zusammenhang der  $(10)_{hex}$ -Intensität mit der Xenon-Bedeckung nicht explizit getestet worden.

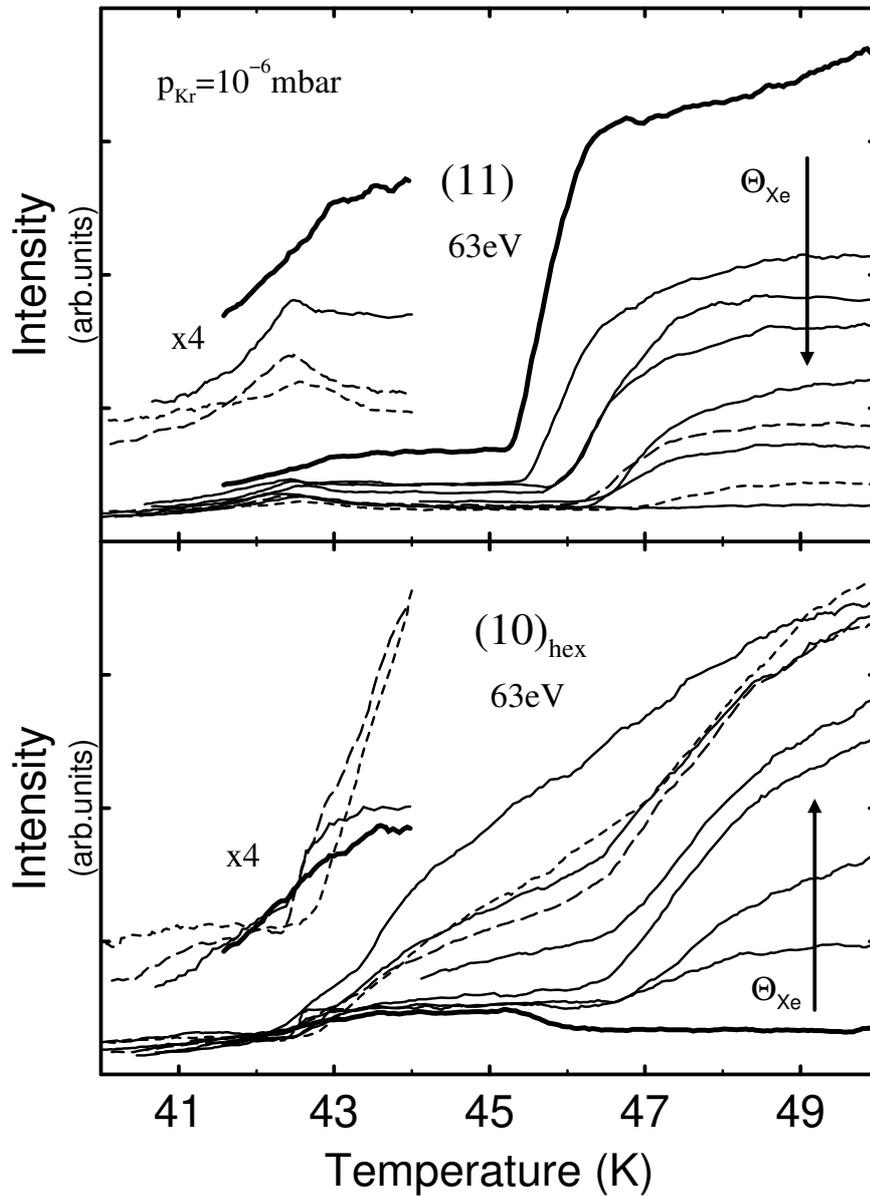


Abbildung 6.16: Intensitäts-Isobaren des (11)- und (10)<sub>hex</sub>-Reflexes bei  $p_{Kr} = 10^{-6}$  mbar mit  $\beta = -0.02$  K/s,  $E = 63$  eV,  $I_{Fil} = 2.20$  A für versch. Xe-Vorbedeckungen,  $0 ML \leq \Theta_{Xe} \leq 1 ML$ , Erläuterungen im Text.

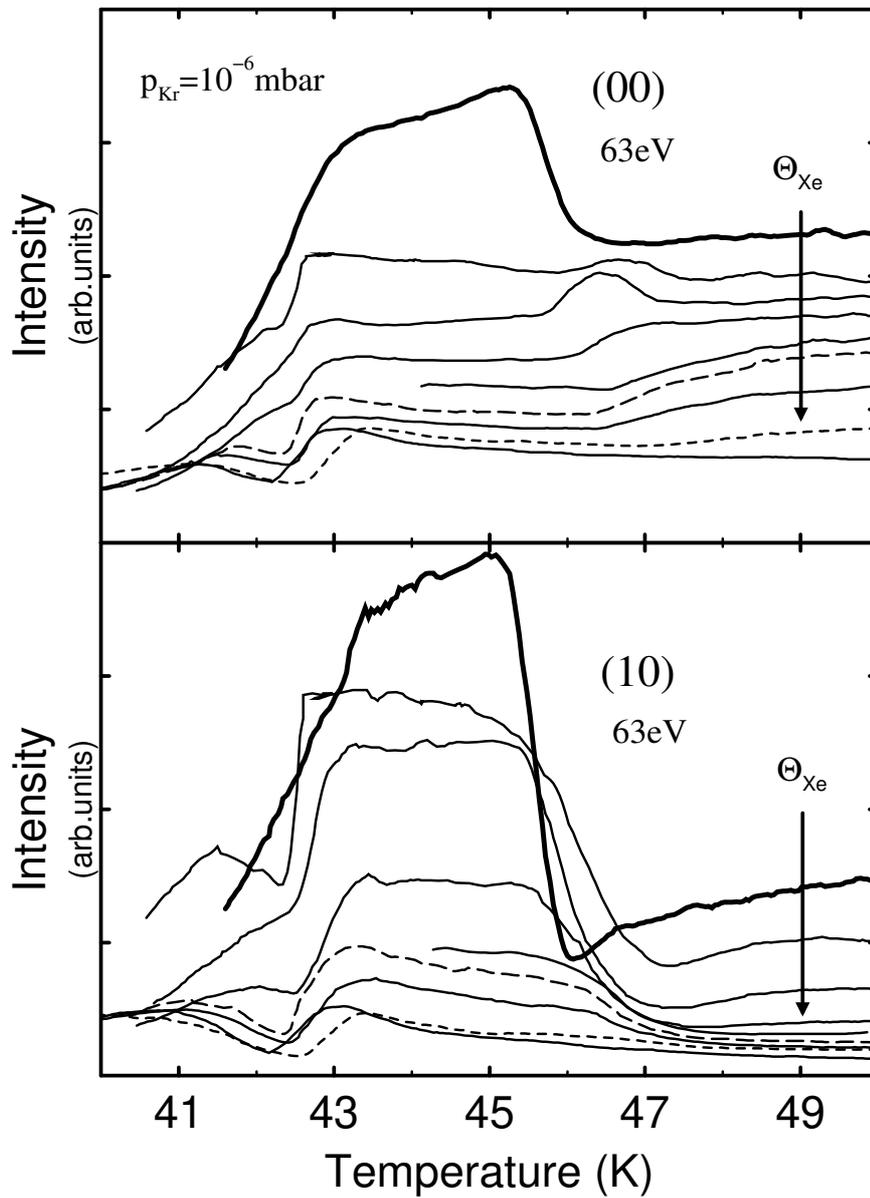


Abbildung 6.17: Intensitäts-Isobaren des (00)- und (10)-Reflexes bei  $p_{Kr} = 10^{-6}$  mbar,  $0ML \leq \Theta_{Xe} \leq 1ML$ , gleiche Messungen wie Abb. 6.16 Erläuterungen im Text.

Man kann die Intensitäten bei 50K in den Abbildungen aber als ungefähres Maß betrachten. Für eine Berechnung der Xe-Dosis auf den Kristall ist der langsamere Druck-Abfall nach Schließen des Preßluftventils zum Dosiersystem zu berücksichtigen. Die Zeitkonstante ist mit 4 Sekunden so lang wie die kürzeste Dosierzeit.

### 6.5.5.2 Temperaturachse und Zeitrichtung

Im folgenden ist für die Beschreibung einer zeitlichen Entwicklung stets in Richtung der negativen Temperaturachse zu denken. Die LEED-Isobaren werden mit einer Kühlrampe gemessen. Wird von einem Intensitäts-*Anstieg* gesprochen, heißt dies, die Intensität ist bei höherer Temperatur (frühere Zeit) geringer.

### 6.5.5.3 Beschreibung der reinen Kr-Adsorption, $\Theta_{Xe} = 0ML$

Die Messung für die reine Krypton-Isobare ist mit den *fetten* Kurven gezeichnet. Bereits beim Einschalten des Drucks bei 50K gibt es Intensitätsabfälle um etwa 10 Prozent, die nicht gezeigt sind. Diese werden mit einem 2D-Gas auf der Oberfläche erklärt. Zwischen 47K und 46K adsorbiert die Monolage. Auf der  $(10)_{hex}$ -Position sieht man die Schulter-Intensität aus dem breiten  $(1/20)$ -Reflex ansteigen. Im gleichen Temperaturintervall fällt der  $(11)$ -Reflex stark ab. Die  $(00)$ - und  $(10)$ -Spots steigen in ihrer Intensität an. Letzterer durchläuft vorher ein Minimum, was bei diesen Messungen das einzige Indiz auf eine zweiphasige Adsorption ist. Das Minimum ist nicht auf eine Reflexverbreiterung zurückzuführen, da es in den integralen Intensitäten (siehe weiter unten) auch zu sehen ist.

Ansonsten vollzieht sich die Adsorption der Monolagenschicht, wie Schimmelpfennig [39] sie beschrieben hat. Die Energie ist eine andere als bei seinen Messungen und gibt andere Änderungen der Formfaktoren. Hier werden erstmalig tatsächlich Intensitätsanstiege für Hauptstruktur-Reflexe gemessen. Diese Beobachtung ist ein weiteres wichtiges Argument zum Ausschließen einer amorphen Adsorbatschicht.

Ab etwa 43K fallen alle Krypton-Intensitätsisobaren monoton ab. Hier adsorbiert die Multilage. Es werden keine Hinweise auf eine stabile 2. Lage gefunden. Die Breite der Monolagenstruktur ist mit Schimmelpfennigs Daten konsistent.

### 6.5.5.4 Beschreibung der Misch-Adsorption, $\Theta_{Xe} > 0ML$

#### HAUPTSTRUKTURREFLEXE

Für die vorbedeckten Flächen beobachtet man wie für Krypton allein den Einfluß eines 2D-Gases. Die Änderungen der Intensitäten bei 50K entsprechen mit zunehmendem  $\Theta_{Xe}$  denjenigen, die im vorigen Abschnitt für die reine Xenon-Adsorption vorgestellt wurden.

Zunächst wird der Einfluß von Xenon auf den Phasenübergang zur Krypton-Monolage betrachtet. Der  $(11)$ -Reflex in Abb. 6.16 *oben* zeigt einen Intensitäts-

Verlauf ähnlich wie für die reine Krypton-Adsorption. Nach einem Abfall folgt ein konstantes Plateau. Nur die Größe des Abfalls wird entsprechend einer kleineren Menge von adsorbiertem Krypton geringer. Für die größte Vorbedeckung erhält man einen fast konstanten Verlauf. Der Beginn der Kr-Adsorption wird mit zunehmendem  $\Theta_{Xe}$  zu höherer Temperatur verschoben. Die Breite des Überganges wird etwa um einen Faktor zwei größer. Die Adsorption wird dennoch bei zunehmend höheren Temperaturen abgeschlossen. Die maximale Verschiebung beträgt rund  $1K$ .

Noch deutlicher und breiter ist die Verschiebung und Ausschmierung des Phasenübergangs zur Monolage am (10)-Spot in Abb. 6.17 *unten* zu sehen. Auch dieser zeigt mit zunehmender Xenon-Vorbedeckung noch ein ähnliches Verhalten wie für die reine Krypton-Schicht. Die Amplitude des Anstiegs nimmt aber ab. In der letzten Xenon-Kurve ist keine Stufe zu finden. Das lokale Minimum für kleine  $\Theta_{Kr}$  ist nur bei kleinen  $\Theta_{Xe}$  zu beobachten und verschiebt sich stark zu höheren Temperaturen, um rund  $1K$ . Bei den größeren Vorbedeckungen wird zunehmend aus dem Plateau ein langgezogener Anstieg. (Für die reine Fläche wird kein konstantes Plateau gemessen, sondern sogar ein leichter Intensitätsabfall. Im Vergleich zu der steilen Änderungen zur Multilage wird das aber als Plateau bezeichnet.)

Der (00)-Spot in Abb. 6.17 *oben* weist schon ab der kleinsten Vorbedeckung ein anderes Verhalten als die reine Krypton-Adsorption auf. Statt einer höheren wird eine geringere Intensität für die Monolagenschicht erreicht. Für kleine  $\Theta_{Xe}$  wird vor der Monolagenphase ein neues lokales Maximum in der Intensität durchlaufen. Dieses ist für die Xenon-Bedeckungen zu sehen, bei denen im (10)-Spot noch ein Minimum auftritt. Die Verschiebung und Verbreiterung des Übergangs ist entsprechend den beiden anderen schon beschriebenen Hauptstruktureflexen. Daher wird das lokale Maximum wie folgt gedeutet. Der Anstieg der Intensität beginnt genau wie bei der reinen Kr-Adsorption nur zu höheren Temperaturen verschoben. Die Xenon-Zumischung verursacht den Abfall. Der Einfluß ist für mittlere  $\Theta_{Xe}$  am größten. Für größere Vorbedeckungen ist immer weniger von einem Phasenübergang zu sehen. Wiederum ist beim größten  $\Theta_{Xe}$  keine Stufe mehr zu finden. Es bleibt nur ein langgezogener Anstieg.

Die drei Spots zeigen gemeinsam, daß mit größerer Xe-Vorbedeckung immer weniger Krypton auf der Oberfläche adsorbiert. Die Intensitätsänderungen werden kleiner. Schließlich ist keine Stufe mehr zu sehen. Hieraus wird gefolgert, daß *auf* der Xenon-Schicht keine kondensierte 2D-Phase adsorbiert. Für eine geschlossene Xenon-Schicht scheint auch kein oder nur wenig Krypton *in* die Schicht zu mischen.

#### (10)<sub>hex</sub>-REFLEX

Auch für den hexagonalen Reflex findet man beim Einschalten des Krypton-Druckes bereits eine Abschwächung der Peakintensität, was wiederum nicht dargestellt ist.

Betrachtet man nun die  $(10)_{hex}$ -Isobaren, ist bereits von Beginn an für alle Kurven ein Abfall der Intensitäten zu beobachten. Dies ist nicht auf elektronenunterstützte Desorption zurückzuführen. Diese tritt zwar auch auf, hat aber einen wesentlich geringeren Abfall zur Folge. Das soll vorweg begründet werden. Für die reine Xenon-Adsorption bei  $50K$  wird für diesen geringen Elektronenstrom auf die Oberfläche ein Abfall von etwa 10 Prozent in  $200sec$  beobachtet. Nach dieser Zeit ist die Temperatur schon bei  $46K$  und man beobachtet einen deutlich größeren Abfall. Für die kleineren Temperaturen wird die Desorption zudem unwahrscheinlicher. Ferner ist in den Hauptstruktureflexen kein Hinweis auf einen Intensitätsanstieg zu finden, der mit einer Xenon-Desorption einhergeht.

Die wichtigsten Argumente, die eine größere Xenon-Desorption widerlegen, sind folgende: Erstens sind weitere Messungen auch bei einer tiefen Temperatur beginnend mit einer Heizrampe durchgeführt worden. Man beobachtet für alle Intensitäten das gleiche Verhalten. Auf die Reversibilität wird später ausführlicher eingegangen. Zweitens zeigen die Auswertungen aller Experimente im allgemeinen und die der 1D-Scans im speziellen, daß die Xenon-Bedeckung noch auf der Fläche ist. Hier wird dies schon allein aus den Hauptstruktur-Reflexen deutlich.

Der Intensitätsabfall der  $(10)_{hex}$ -Isobaren ist also eindeutig auf die Krypton-Adsorption zurückzuführen. Es wird keine so scharfe Stufe wie bei den Isobaren der Hauptstruktur gefunden. Die Kurven weisen aber einen deutlichen Knick bei der Phasenübergangstemperatur auf. Dieser liegt konsistent etwa  $1K$  höher als für die reine Kr-Adsorption. Für die drei kleinen Vorbedeckungen wird dann etwa die Intensität wie für reines Krypton erhalten. Die Kurven münden in ein Plateau. Bei den mittleren  $\Theta_{Xe}$  gibt es kein konstantes Plateau, sondern einen weiteren stetigen Abfall. Für die größte Bedeckung gibt es nur noch einen langsamen Abfall und überhaupt keine Stufe mehr. In dieser Weise beschrieben ergibt sich ein völlig identisches Bild zu den Hauptstruktur-Reflexen.

Es wird betont, daß hier auf einer konstanten Position im  $k$ -Raum gemessen wird. Es kann an diesen Messungen nicht unterschieden werden, ob sich nur die Intensität oder auch die Position des Reflexes ändert.

#### 6.5.5.5 Erste einfache Modellbildung

Es soll zunächst ein sehr grob vereinfachtes Modell überprüft werden. Für die Annahme einer (teilweise) entmischten Schicht entspricht die Gesamtintensität eines Reflexes (ungefähr) der Addition der LEED-Intensitäten von Krypton- und Xenon-(reichen-) Inseln, wenn keine Interferenz zwischen den verschiedenen Inseln auftritt (und die Einmischungen die Formfaktoren nur gering ändern). Reflexverbreiterungen werden als vernachlässigt angenommen. Inwieweit das Verhalten der Hauptstruktureflexe mit diesem sehr simplen Entmischungsmodell verträglich ist, soll hier qualitativ besprochen werden.

Der  $(11)$ -Spot paßt sehr gut zu diesem Verhalten. Das liegt sicher auch daran, daß er nicht zum reziproken hexagonalen Gitter gehört. Das Verhalten des

(10)–Reflexes kann teilweise mit einem Auffüllen der freien Substrat–Fläche erklärt werden. Es zeigen sich aber mit größerem  $\Theta_{Xe}$  zunehmend Abweichungen (fehlendes lokales Minimum, langsamer Anstieg statt Plateau). Das Verhalten der (00)–Isobaren läßt sich nicht einfach mit einem Auffüllen der freien NaCl–Flächen beschreiben. Die Annahmen sind zu stark vereinfacht oder falsch. Alle weiteren Informationen, die unten vorgestellt werden, belegen dies. Als Startpunkt für die Beschreibung soll aber zunächst mit einfachen Modellen weitergearbeitet werden. Das korrekte Bild wird erst später beschrieben. Das Verhalten des (00)–Reflexes kann mit einer Durchmischung der Schichten und der daraus folgenden Änderung von Halbwertsbreite oder Formfaktoren begründet werden. Der umgekehrte Schluß ist aber nur aus der Information der Peakintensität nicht möglich.

Überträgt man die Beobachtungen am hexagonalen Reflex auf ein simples Modell, wie soeben für die Hauptstruktureflexe, bedeutet der Knick die Adsorption von Krypton–Inseln. Das übrige Verhalten läßt sich vorläufig und vereinfacht mit unterschiedlichen Mischungszuständen beschreiben. Der Abfall oberhalb des Phasenübergangs ist eine Lösung von kleinen Mengen Krypton in Xenon. Unterhalb des Phasenübergangs bildet sich eine Mischschicht mit Monolagen–Bedeckung. Bei kleinen Xe–Bedeckungen ist die Struktur der des reinen Krypton ähnlich. Das liefert gleiche Intensitäten. Für größere  $\Theta_{Xe}$  liegt eine andere Struktur vor, die größere Intensität auf der hexagonalen Position ergibt. Dies könnte eine einheitliche quasi–hexagonale Struktur mit kleinerer mittlerer Gitterkonstanten als für reines Xenon sein. Oder eine teilweise entmischte Struktur. Für beides wurden oben im Abschnitt zu den 1D–Scans bereits Hinweise gefunden. Der Verlauf für die LEED–Isobaren zu den großen Xenon–Bedeckungen erfordert eine Erweiterung des Modells auf zwei Lagen. Anders als auf den Hauptstruktureflexen wird eine deutliche Adsorption nachgewiesen. Insbesondere muß eine Adsorption *auf* der Xenon–Struktur diskutiert werden.

#### 6.5.5.6 Beschreibung des Übergangs zur Kr–Multilage

Hier wird dann auch eine Betrachtung des zweiten Phasenübergangs, der mit den Isobaren gemessen wird, relevant: die Adsorption der Krypton–Multilage. Diese findet auch für die Mischschichten bei etwa  $43K$  statt, genau wie für die reine Krypton–Adsorption. In den Isobaren jedes Reflexes findet sich hier aber neue zusätzliche Struktur. Es treten zusätzliche Maxima oder Minima auf.

Alle Schichten münden bei  $41K$  in sehr ähnliche Intensitäten der Hauptstruktureflexe, was auf vergleichbare Strukturen trotz so unterschiedlichen Xenon–Anteils auf der Fläche deutet. Die können mit der bisherigen Information noch nicht verstanden werden. Hier werden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen: Variante 1 besteht in einem Überwachsen der Unterlage mit Kr–Inseln ohne Rücksicht auf eine unterschiedliche Ausgangsfläche. Modell 2 schlägt das Wachsen von Krypton auf Krypton–reichen Inseln vor. Die Xenon–Bedeckung wird zu 3D–Inseln zusammengeschoben.

Hervorgehoben werden soll das Verhalten der Isobaren auf der hexagonalen Position. Hier bleibt eine höhere Intensität für große  $\Theta_{Xe}$  als für die reine Kr-Schicht. Dies ist ein Indiz für Variante 2, die später diskutiert werden soll.

#### 6.5.5.7 Ergebnisse zu $\Theta_{Xe} > 1ML$

Es wurden in einer weiteren Serie explizit Kurven bis zu  $\Theta_{Xe} = 1.7ML$  aufgenommen. Alle Bedeckungen größer  $1ML$  zeigen ein ähnliches Verhalten wie die hier zu  $\Theta_{Xe} = 1ML$  dargestellten.

#### 6.5.5.8 Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Die hier vorgestellte Meßserie ist eine von insgesamt acht zu teils gleichen, teils gezielt geänderten Meßbedingungen. Es ist die mit der größten Dichte der Werte für die Xenon-Bedeckung. Sie ist stellvertretend vorgestellt worden. Die beschriebenen Ergebnisse stimmen mit den übrigen Daten überein. Die Abweichungen, die durch gezielte Änderung der Meßbedingungen wie Druck oder Kühlrampe zustande kommen, werden unten beschrieben.

Man sieht, daß mit der bloßen Information aus Peakintensitäten bereits erste Vorstellungen zum Mischsystem entwickelt werden können. Eine Interpretation als Mischschicht mit Mischungslücke beschreibt die gefundenen Details.

Allerdings zeigen sich auch sehr deutlich die Grenzen bei der Interpretation. Es fehlt die Information über die mittlere Gitterkonstante und über die Breite bzw. die integrale Intensität der Reflexe. Messungen mit der CCD-Kamera und dem optischen Detektor geben einem beide oder alle drei Informationen. Sie werden weiter unten vorgestellt. Zunächst werden weitere "traditionelle" SPA-LEED-Messungen vorgestellt. An diesen soll auch die Abhängigkeit vom Krypton-Druck gezeigt werden.

### 6.5.6 SPA-LEED-Profilserien: $\Theta_{Xe}$ - und $p_{Kr}$ -Abhängigkeit

#### 6.5.6.1 Beispiele für 1D-Profilserien

Das im vorigen Abschnitt beschriebene Experiment wird nun erweitert. Nach jeder Pause, in der der Elektronenstrahl vom Kristall weggelenkt wird, wird ein 1D-Scan durch den hexagonalen Reflex aufgenommen. Dieser läuft entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Er geht somit auch durch die  $(1\ 1/2)$ -Position.

Beispiele für einige 1D-Scans aus solchen Messungen werden in Abb. 6.18 gezeigt. Aufgetragen wird die Intensität über den Wellenvektor. Die beiden Teilabbildungen enthalten jeweils Scans einer Meßserie zu verschiedenen Temperaturen.

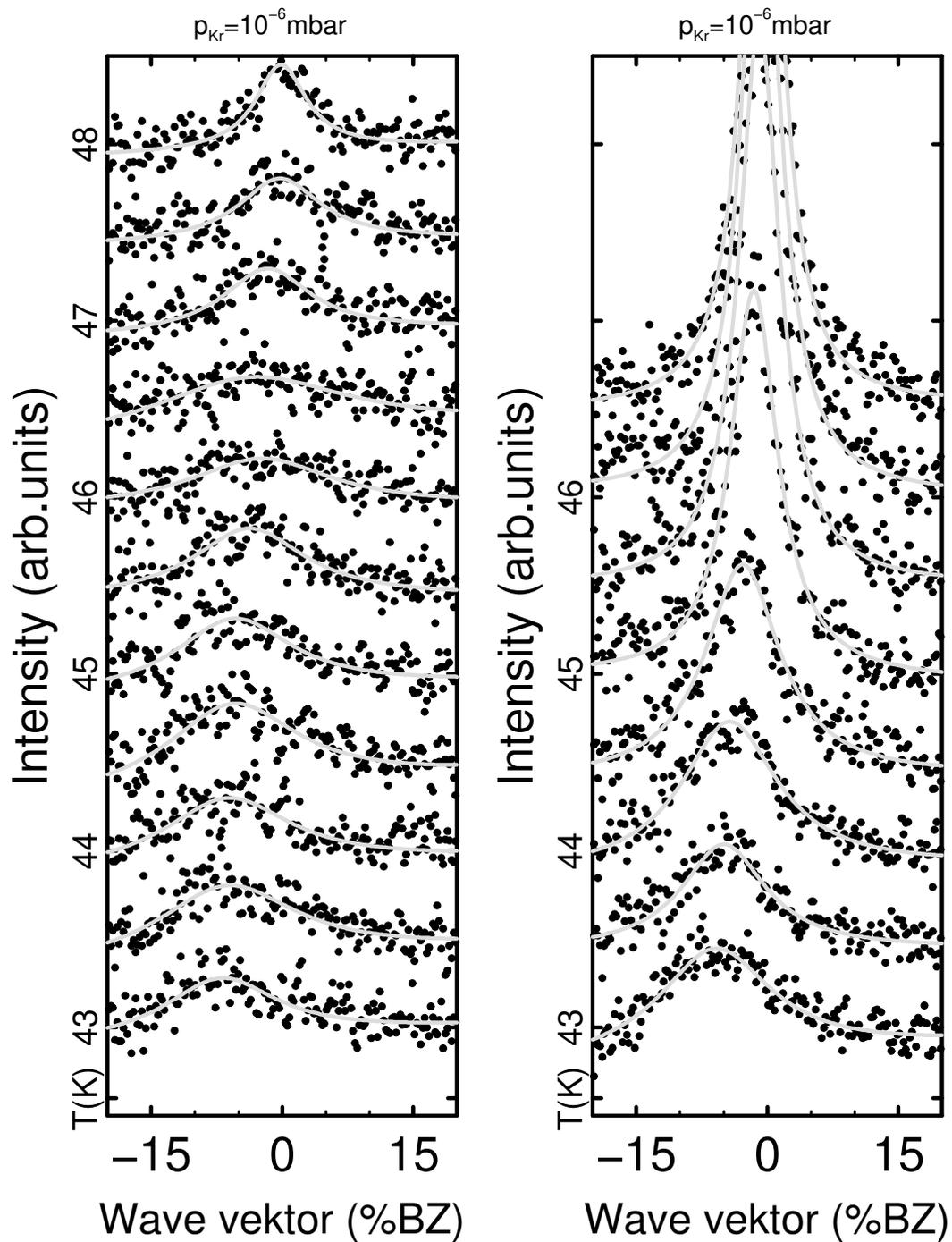


Abbildung 6.18: Beispiele für Profilserien mit dem SPA-LEED. 1D-Scans durch den  $(10)_{hex}$ -Reflex in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung für  $E = 63 \text{ eV}$ ,  $I_{Fil} = 2.20 \text{ A}$  und  $p_{Kr} = 10^{-6} \text{ mbar}$ . links  $\Theta_{Xe} \sim 0.2 \text{ ML}$  sowie rechts  $\Theta_{Xe} \sim 0.5 \text{ ML}$ . Erläuterungen im Text.

*Links* beträgt die Xenon-Vorbedeckung nur etwa  $0.2ML$ , *rechts* sind es circa  $0.5ML$ . Die einzelnen Scans sind um einen konstanten Offset gegeneinander verschoben. Die Intensitätsachse ist linear. Die Strichbeschriftung wird jedoch für die Temperaturangaben zu den einzelnen Scans benutzt. Auf der  $x$ -Achse ist der Nullpunkt für die  $(10)_{hex}$ -Position der reinen Xenon-Schicht gewählt. Diese Intensität ist somit auch mit der  $(10)_{hex}$ -Isobaren zu vergleichen. Der  $(11/2)$ -Reflex befindet sich bei  $9\%BZ$ .

In der Abbildung 6.18 sind die ungeglätteten Originaldaten mit Punkten gezeigt. Als *durchgezogene* Linie ist ein Fit mit einem Lorentz-Profil eingezeichnet. Die Meßpunkte sind stark verrauscht. Mit Faktor  $x$  weniger Meßpunkten und Faktor  $1/x$  höherer Belichtungszeit hätte ein rauschfreieres Signal erhalten werden können. Dann hätte man aber auch weniger Meßpunkte im Peak in Kauf nehmen müssen. Eine variable Definition über den Scanbereich ist standardmäßig nicht vorgesehen.

Ein Scan besteht aus 200 Meßpunkten. Die Scanlänge beträgt  $50\%BZ$ . Dargestellt werden nur  $4/5$  davon. Der weitere Bereich ist aber für eine sichere Untergrundbestimmung notwendig. Pro Punkt wird mit  $50ms$  gemessen. Damit ergibt sich eine Gesamtmeßzeit von  $10s$  Dauer pro Scan. Die Temperaturänderung beträgt  $0.2K$  während dieser Zeit.

In beiden Teilabbildungen beginnt die Serie oben auf einer Position nahe  $k = 0\%BZ$ . Mit zunehmender Temperatur wandern die Scans kontinuierlich zur Position  $(11/2)$  und werden dabei schwächer und breiter. Dies geschieht aber für jede Serien bei unterschiedlicher Temperatur. Für die kleine Bedeckung *links* beobachtet man eine Intensitätsabnahme zwischen  $47K$  und  $46K$  wie in Abb. 6.16 *unten* ebenfalls für den einzelnen Meßpunkt. Danach erhöht sich die Spitzenintensität des Scans aber wieder auf der halbzahligen Position. Dieses Detail ist in der  $(10)_{hex}$ -Isobaren nicht zu sehen. Bei der größeren Bedeckung geschieht die größte Änderung in der Peakposition erst bei tieferer Temperatur. Der Reflex wird langsamer breit. Die Intensitäts-Isobare auf der  $(10)_{hex}$ -Position unterschätzt also auch für diesen Fall die Gesamtintensität im verschobenen Spot. Diese Aussagen sind jedoch besser in einer Auftragung der Fitparameter zu erkennen. Diese soll im folgenden Abschnitt präsentiert werden.

### 6.5.6.2 Zum Fitten der Profile

Die oben beschriebenen Meßserien mit einer großen Zahl von einzelnen Profilen werden mit dem Programm *GIR* [2] gefittet. Dabei werden sowohl Profilbeschreibungen mit einem als auch mit zwei Lorentz-Funktionen getestet.

Die Fitfunktion ist

$$I = U_o + U_{slope}k + I_i \left( \sigma_i^2 + (k - k_i)^2 \right)^{-1}. \quad (6.5)$$

Darin bezeichnet  $U_o$  einen konstanten und  $U_{slope}k$  einen linearen Untergrund. Nur der erste wird für jeden Fit freigegeben. Bei der Beschreibung mit einem Peak

werden sowohl die Amplitude  $I_o$ , die Position  $k_o$  und die Breite  $\sigma_o$  freigegeben. Für die Beschreibung mit zwei Peaks wird  $k_1 = 9\%BZ$  und  $\sigma_1 = 5\%BZ$  fest vorgegeben, lediglich die Amplitude  $I_1$  des zweiten Lorentz kann frei gefittet werden. Aus der Beschreibung der 1D-Scans zur reinen Kr-Adsorption sind diese Werte ermittelt. Beispiele für die Fits werden in Abb. 6.18 und Abb. 6.24 gezeigt.

Es wird an dieser Stelle eine kurze Diskussion zu den Restriktionen für den zweiten Peak vorweggenommen. Die festen Parametervorgaben  $k_1$  und  $\sigma_1$  erweisen sich als sehr sinnvoll für die kleineren Drücke. Für Profile bei höheren Drücken beschreibt der zweite Lorentz nur kleine Abweichungen des Untergrunds. Diese Profile werden schon mit einem Peak sehr gut beschrieben. Der zweite Peak ist nicht notwendig. Mit den gewählten Restriktionen ergeben sich beim Fitten mit zwei Peaks die gleichen Ergebnisse.

Man müßte im Fitprogramm noch weitere Parameter als fest vorgeben, um eine stabile Konvergenz mit 2 Peaks zu erreichen, die sich tatsächlich anders verhalten. So könnten z.B. die Positionen  $k_o$ ,  $k_1$ ,  $\sigma_o$  und  $\sigma_1$  festgehalten und nur die Amplituden  $I_o$  und  $I_1$  freigegeben werden. Da auch für diese beiden Peaks große Halbwertsbreiten herauskommen werden, wird keine andere Information aus diesen Fits erwartet als die, die bereits jetzt durch einen geschickten Vergleich mit den Messungen bei kleinerem Druck erhalten wird.

### 6.5.6.3 Ergebnisse der Profil-Auswertung

Die Ergebnisse für solche Auswertungen werden beispielhaft vorgestellt. In Abb. 6.19 und Abb. 6.20 werden für zwei verschiedene Krypton drücke  $p_{Kr} = 10^{-6}mbar$  und  $p_{Kr} = 2.510^{-7}mbar$  die Ergebnisse für je drei Vorbedeckungen dargestellt. Alle Daten stammen vom gleichen Meßtag unter identischen Bedingungen. (Diesen Messungen wurden obige Beispiele für die Profile entnommen, siehe Abb. 6.18.) Abweichend vom vorher vorgestellten Experiment wird diesmal bei einer Temperatur von  $T = 43K$  gestartet. Es wird sowohl eine Heizrampe bis zur Desorption der Kr-Monolagenstruktur als auch eine Kühlrampe durchlaufen. Die Ergebnisse für die Heizrampe sind jeweils nur für den Datensatz mit der größten Vorbedeckung geplottet, um die Übersichtlichkeit zu erhalten. Die übrigen Datenpunkte stammen von den Kühlrampen.

### 6.5.6.4 Beschreibung zu $p_{Kr} > 5 \cdot 10^{-7}mbar$

Zunächst werden die Messungen bei einem größeren Druck in Abb. 6.19 betrachtet. Für diesen Druck  $p_{Kr} = 10^{-6}mbar$  wurden auch die obigen Isobaren gezeigt, vgl. Abschnitt 6.5.5. Man beobachtet für alle Vorbedeckungen ein fast hysteresefreies Aufeinanderfallen für die Heiz- und Kühlrampe. Die Profile werden mit einem einzigen Peak gut beschrieben. Die Fitprozedur liefert für zwei Peaks mit den oben beschriebenen Restriktionen nahezu das gleiche Verhalten. Der zweite Peak weist nur minimale Amplituden  $I_1$  auf.

Die Reflexposition  $k_o$  läßt sich kontinuierlich zwischen der Position des halbzahligten Reflexes (*Rauten* bei  $k = 9\%BZ$ ) und der hexagonalen  $(10)_{hex}$ -Position ( $k = 0\%BZ$ ) einstellen. Das bedeutet eine kontinuierliche Einstellung der mittleren Gitterkonstanten. Die beiden Extrema werden aber im dargestellten Temperaturbereich durch die Mischschichten nicht erreicht. Insbesondere wird für die Temperaturen oberhalb des Monolagen-Phasenübergangs bei  $T \sim 45.5K$  noch nicht die Position der reinen Xenon-Schicht eingenommen. Aber auch bei den tiefen Temperaturen  $T \leq 42K$  beim Phasenübergang zur Multilage wird nicht ganz die Position der reinen Kr-Schicht erreicht.

Die Abhängigkeit von der Xe-Vorbedeckung äußert sich wie folgt. Bei einer festen Temperatur betrachtet, nimmt die mittlere Gitterkonstante unterschiedliche Werte an. Man kann das Diagramm auch andersherum lesen. Eine bestimmte mittlere Gitterkonstante erhält man für eine größere Vorbedeckung erst zu einer tieferen Temperatur.

Die gleiche Temperatur-Abhängigkeit wie für die Kurve zu  $0.45ML$  Xe ergibt sich ungefähr auch bei noch größerer Vorbedeckungen für die Reflexposition. Die Messung zu  $0.25ML$  Xe ist diejenige mit dem kleinsten untersuchten  $\Theta_{Xe}$  in dieser Serie. Insofern stellen die beiden Kurven in etwa die Grenzen für den zugänglichen  $k_o$ - $T$ -Phasenraum dar. Dieser liegt in gewisser Weise symmetrisch um den ursprünglichen Phasenübergang zur Kryptonmonolage bei  $T = 45.5K$ .

Mit der Position gekoppelt verändern sich auch Intensität, d.h. Amplitude  $I_o$ , und Breite  $\sigma_o$  der Peaks. Die Profile sind zu allen Temperaturen deutlich verbreitert gegenüber den reinen Xenon-Schichten. Für kleine  $\Theta_{Xe}$  sind sie ebenfalls breiter als reine Kr-Schichten. Die Breite weist ein ähnliches Verhalten wie für die Position beschrieben auf. Es scheint ab einer bestimmten mittleren Gitterkonstanten zu einer starken Zunahme der Breite zu kommen.

Daß der hexagonale Spot oberhalb des Phasenübergangs bei  $45.5K$  eine temperaturabhängige Intensität aufweist, haben bereits die oben vorgestellten Isobaren gezeigt. Durch die Profilauswertung weiß man jetzt zudem, daß der Peakintensitäts-Abfall nicht nur vom Wegwandern von der Position  $(10)_{hex}$  herrührt.

In dieser Abbildung ist auch sehr deutlich zu erkennen, daß die Intensität  $I_o$  für die kleine Xenon-Bedeckung (*Kreise*) bei der Adsorption der Kr-Monolage wieder ansteigt, und zwar über die Intensität der reinen Kryptonschicht (*Rauten*).

Der Offset  $U_o$  ist über einen großen Bereich der Temperatur als fast konstant zu betrachten. Von  $49K$  bis zur Adsorption der Multilage stellt man nur ein langsames Absinken fest. Einige Scans, wie der mit *Quadraten* dargestellte, zeigen noch andeutungsweise eine Stufe bei der Adsorption der Monolage. Dieses Verhalten kann aber nicht systematisch für alle Scans gefunden werden. Mit der Adsorption der Multilage ab  $42K$  setzt hingegen ein steilerer Abfall ein, der stets gefunden wird.

### 6.5.6.5 Beschreibung zu $p_{Kr} < 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$

Nun werden die beispielhaften Messungen bei einem kleineren Druck in Abb. 6.20 betrachtet. Man beobachtet in diesem Fall für alle Vorbedeckungen einen gewissen Memoryeffekt für die Heiz- und Kühlrampe. Und zwar ist die Intensitätskurve zu  $I_o$  stets von einem ähnlichen Verlauf wie die mit (*Rauten*) zu 0.8ML Xe dargestellte. Bei den anderen Parametern, insbesondere  $k_o$  und  $\sigma_o$ , macht sich dieser Effekt kaum bemerkbar.

Es handelt sich hierbei nicht um eine Hysterese. Bei erneutem Heizen wird in etwa der Verlauf wie beim Abkühlen reproduziert. Eine Hystereseschleife würde außerdem für die Amplitude  $I_o$  entgegen dem Uhrzeigersinn durchlaufen werden, was nicht der Fall ist. Ferner könnte man einen größeren Einfluß auf  $k_o$  und  $\sigma_o$  erwarten.

Daher muß es sich um eine kinetische Hemmung beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes bei  $T = 43K$  handeln. Die Messungen zum höheren Druck, siehe oben, werden ebenfalls bei  $T = 43K$  gestartet. Dort wird keine derartige Startverzögerung beobachtet. Die Temperatur kann daher nicht der entscheidende Parameter sein. Eine Verringerung der Xe-Mobilität durch adsorbiertes Krypton würde den Effekt für die Messungen bei hohem Druck verstärken, da dort die mittlere Bedeckung größer ist. Eine mögliche Erklärung kann eine Erhöhung der Xe-Diffusion durch Stöße von Kr-Gasatomen sein. Oder es gibt eine effektivere "Ausnutzung jeder sich bietenden Lücke" in den Xenon-Inseln bei höherem Druck. Dieser Punkt wird nicht weiter betrachtet.

Für kleine Xe-Vorbedeckungen ist das Verhalten so wie oben für den höheren Druck beschrieben. Für Bedeckungen größer circa 0.3ML ergeben sich jedoch deutliche Abweichungen. Die Profile werden mit einem einzigen Peak unterhalb  $T = 43K$  nicht mehr gut beschrieben. Es bleibt deutlich ein Peak nahe der hexagonalen Position erhalten. Beispiele für diese Scans werden unten in Abb. 6.24 gezeigt.

Läßt man trotzdem den Fit mit einem Peak berechnen, so erhält man im Monolagen-Bereich Ergebnisse, wie für den höheren Druck oben beschrieben. Dies ist in der Abb. 6.20 für die mittlere Vorbedeckung ( $\Theta_{Xe} \sim 0.6ML$ ) dargestellt. Man beobachtet "Schlenker" in den Kurven.

Mit zwei Peaks können die Profile gut beschrieben werden, vgl. unten Abb. 6.24. Mit den oben beschriebenen Restriktionen läuft der Fitalgorithmus immer stabil. Die korrekten Ergebnisse sind in der Abb. 6.20 mit *grauen* Symbolen dargestellt.

Man beobachtet eine Aufspaltung in zwei Spots und eine maximale mittlere Gitterkonstante ab einer bestimmten Xe-Vorbedeckung. In dieser Meßserie findet sich somit die oben schon oft angesprochene Mischungslücke wieder. Denn als solche wird unten das Verhalten diskutiert.

Die Halbwertsbreiten  $\sigma_o$  werden in diesem Fall auf etwa 3%BZ begrenzt. Das ist deutlich schärfer als bei den Messungen mit höherem Druck. Die Intensitäten

sind im Vergleich größer. (Die Einheiten in den Abbildungen sind zwar willkürlich, aber für beide Fälle gleich. Die Markierungen der  $I_o$ -Achsen haben den gleichen Abstand.) Für den Untergrund beobachtet man das oben beschriebene Verhalten.

#### 6.5.6.6 Beispielhafte Darstellung zu $T = const$

Zur besseren Veranschaulichung des oben beschriebenen Verhaltens wird hier noch eine beispielhafte Auftragung der Fitparameter über der Xenon-Bedeckung gegeben. Zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen Isobaren-Messung mit Kurven bei besonders vielen  $\Theta_{Xe}$ -Werten liegen zusätzlich vereinzelt 1D-Scans vor. Für zwei Temperaturen im Monolagen-Bereich kann damit eine Kurve erzeugt werden. Diese Werte für  $T = 43K$  und  $T = 42K$  sind in Abb. 6.21 eingetragen.

Man sieht das kontinuierliche Einstellen der Gitterkonstante. Die Halbwertsbreite ist für kleine  $\Theta_{Xe}$  in der Mischschicht größer als für die reine Kr-Adsorption. Die Intensität nimmt mit  $\Theta_{Xe}$  und der zunehmenden Verschiebung zur hexagonalen Position zu. Der Untergrund hat einen konstanten Wert.

#### 6.5.6.7 Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Die Profilauswertung ergibt eine vollständigere Beschreibung des untersuchten Parameterbereichs als mit den Isobaren alleine. Die Information über die mittlere Gitterkonstanten kann in Konzentrationen umgerechnet werden, vgl. Abb. 6.3.

Am Phasenübergang wird dabei stets eine Mischungslücke gefunden.

Der untersuchte Druckbereich hat dabei gerade einen kritischen Stellenwert. In diesem Bereich geschieht der Übergang zum Schließen der Mischungslücke bei tiefen Temperaturen.

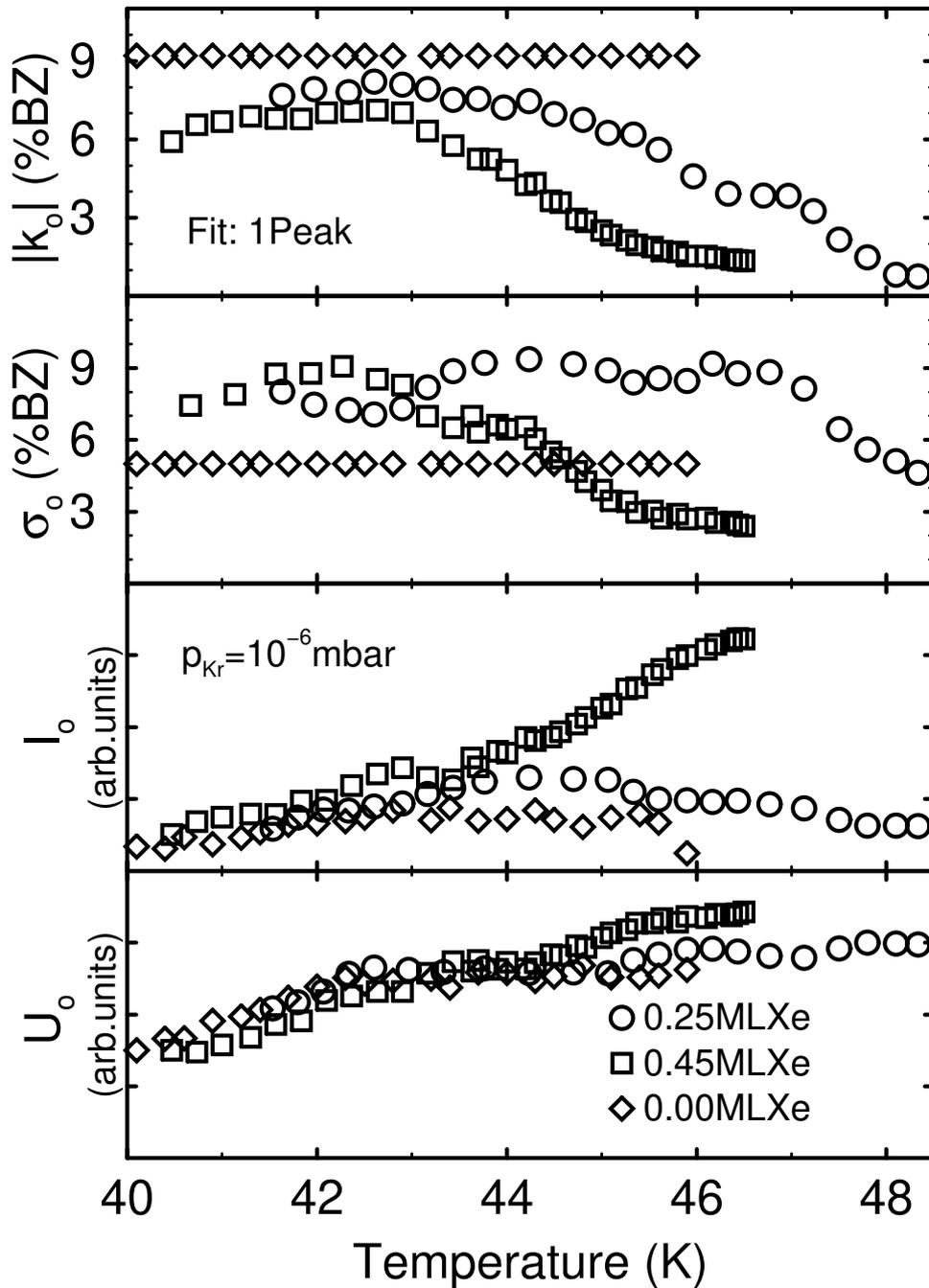


Abbildung 6.19: Ergebnisse der Profilauswertung einer SPA-LEED-Serie mit  $p_{Kr} = 10^{-6}$  mbar und (Rauten) 0ML, (Kreise) 0.25ML, bzw. (Quadrate) 0.45ML Xenon voradsorbiert, Fit mit (schwarz) einem Peak, dargestellt werden Position  $k_o$ , Breite  $\sigma_o$  und Amplitude  $I_o$  des Lorentz und der Untergrund  $U_o$ . Erläuterungen im Text.

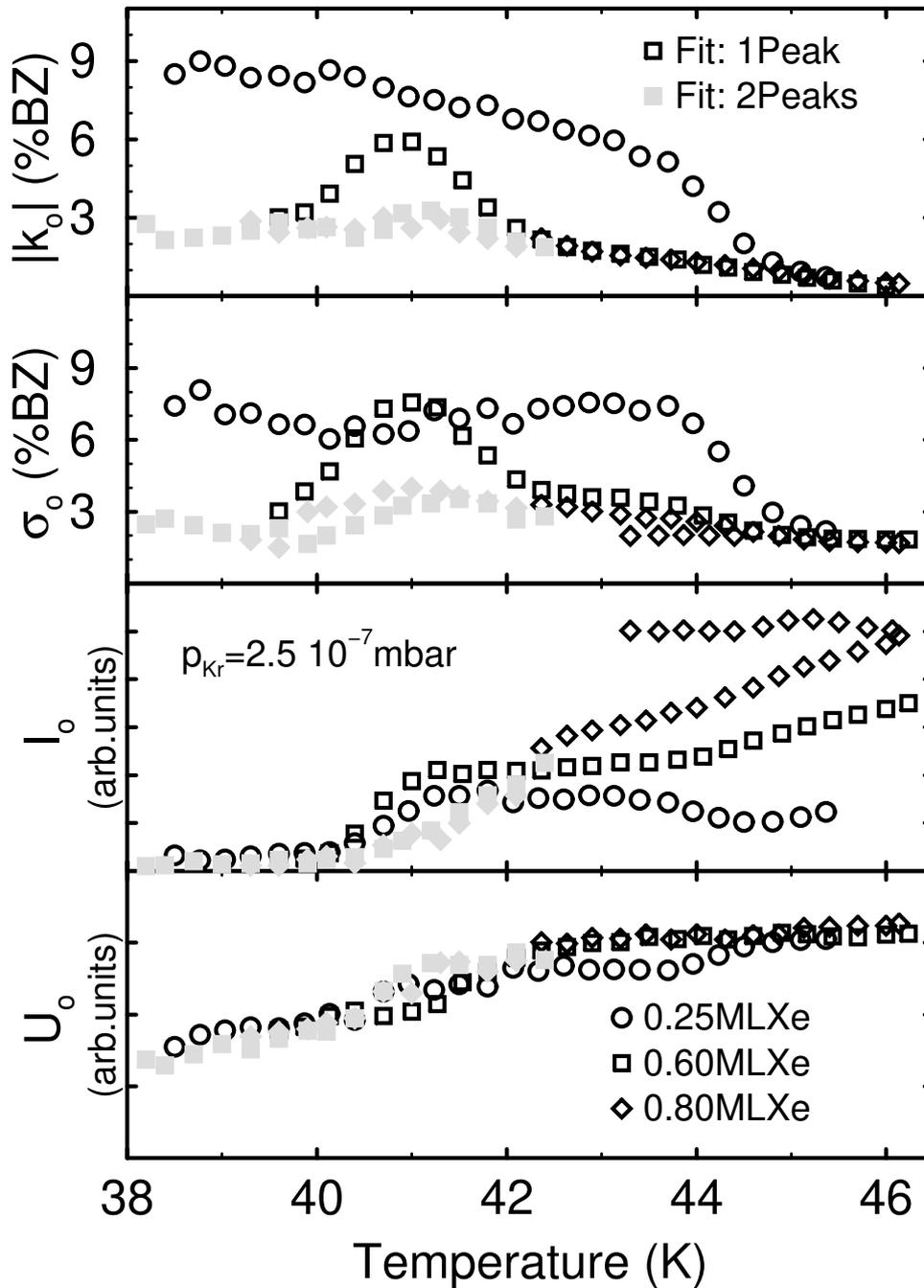


Abbildung 6.20: Ergebnisse der Profilauswertung einer SPA-LEED-Serie mit  $p_{Kr} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  und (Kreise) 0.25ML, (Quadrate) 0.6ML, bzw. (Rauten) 0.8ML Xenon voradsorbiert, Fit mit (schwarz) einem oder (grau) zwei Peaks, dargestellt werden Position  $k_o$ , Breite  $\sigma_o$  und Amplitude  $I_o$  des freigegebenen Lorentz und der Untergrund  $U_o$ . Erläuterungen im Text.

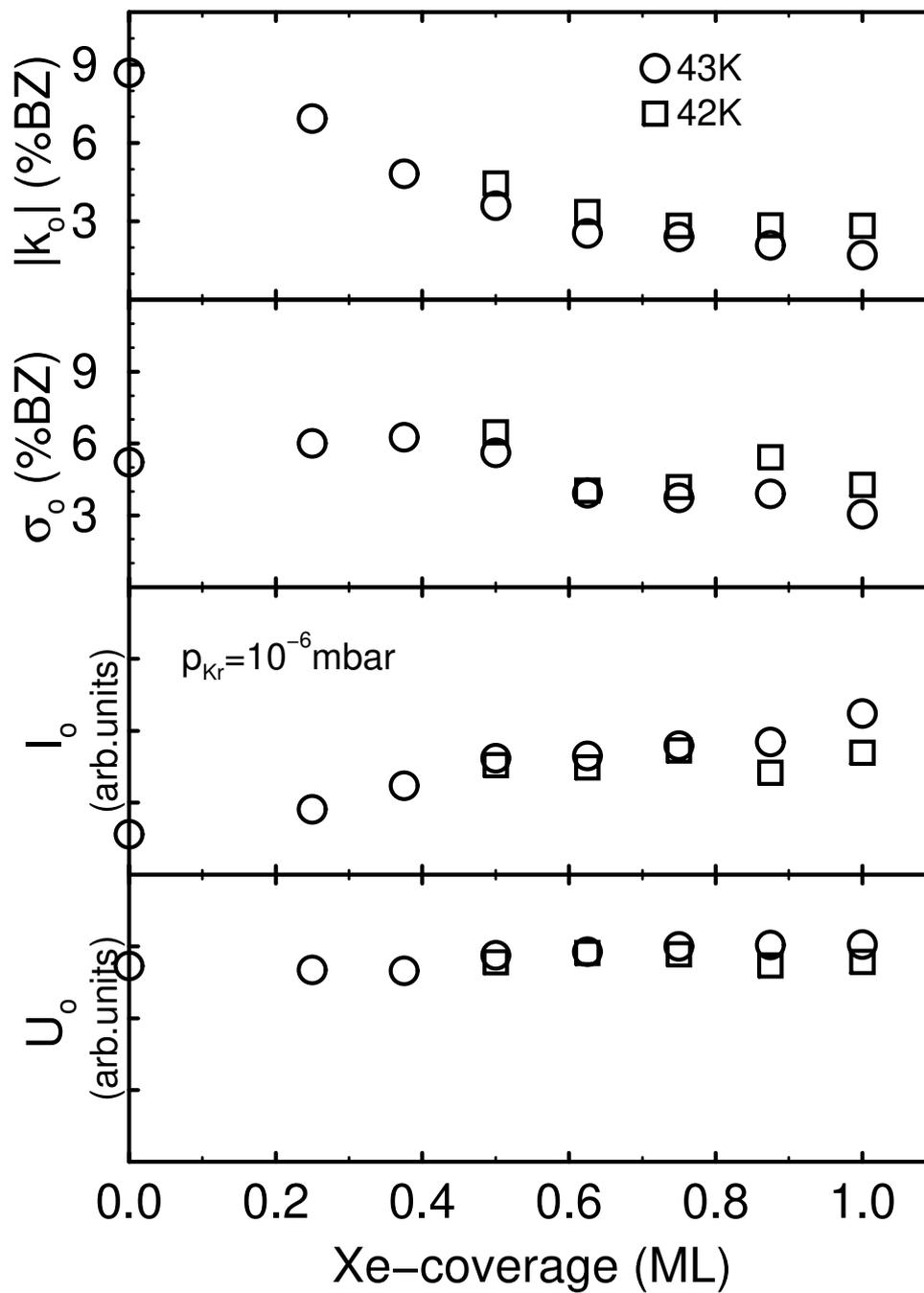


Abbildung 6.21: Ergebnisse der Profilauswertung einer SPA-LEED-Serie mit  $p_{Kr} = 10^{-6}$  mbar als Funktion der Bedeckung zu (Kreise)  $T = 43K$  und (Quadrate)  $T = 42K$ , Fit mit einem Peak, dargestellt werden Position  $k_o$ , Breite  $\sigma_o$  und Amplitude  $I_o$  des Lorentz und der Untergrund  $U_o$ . (gleiche Messungen wie Abb. 6.16) Erläuterungen im Text.

### 6.5.7 Messungen mit dem optischen Detektor

Die bisher beschriebenen Messungen sind größtenteils sowohl mit dem normalen Channeltron-Betrieb des SPA-LEED als auch mit dem neu entwickelten optischen Detektor und der CCD-Kamera gemessen worden. Die Auswahl der obigen Beispiele aus den Messungen im Channeltron-Betrieb erfolgte vor allem wegen der größeren Anzahl von Werten für  $\Theta_{Xe}$ . Die Ergebnisse mit dem optischen System sind in fast allen Punkten die gleichen. Die Qualität der Daten ist bezüglich vieler Merkmale sogar deutlich besser. Vor allem stehen aber mehr Informationen zur Verfügung.

#### 6.5.7.1 Vorteile der optischen Detektion

Aus den 2D-Scans läßt sich die integrale Intensität der Spots direkt berechnen. Der Vergleich mit den Spitzenintensitäten ermöglicht einen schnellen Zugang zu der Information, ob eine Verbreiterung des Profils auftritt, ohne 1D-Scans auswerten (oder anschauen) zu müssen.

Die Spitzenintensitäten können auch für wandernde Spots wie den  $(10)_{hex}$ -Reflex gemessen werden. Im Channeltron-Betrieb ist dazu eine Peak-Nachführung notwendig. Dies ist prinzipiell möglich. Für die beobachteten geringen Intensitäten arbeitet die Regelung aber instabil. Außerdem bedeutet dies eine zusätzliche Elektronendosis für die Schichten.

Die 2D-Messung erhält natürlich auch die Beugungsinformation für alle kristallografischen Richtungen auf der Oberfläche. Bei den oben beschriebenen SPA-LEED-1D-Scans wird die  $< 1 - 10 >$ -Richtung außer Acht gelassen. Vor Beginn der Serie wird jeweils auf den hexagonalen Reflex zentriert.

Die 2D-Messungen können nicht von einer Verschiebung des gesamten Beugungsbildes verfälscht werden. Dies kann durch elektrische Aufladungen geschehen. Bei kombinierten LEED und TDS-Messungen, bei denen der Kristall zwischen den Meßpositionen der verschiedenen Geräte hin- und herbewegt wird, kann auf die exakte Justage verzichtet werden.

Die Meßzeit für die 2D-Scans auf der Position  $(10)_{hex}$  ist mit  $1sec$  um einen Faktor zehn geringer gewählt als bei den SPA-LEED-Messungen. Die enorme Empfindlichkeit des Geräts ermöglicht, die Elektronendosis auf den Kristall zu reduzieren, indem längere Pausen zwischen den Scans eingelegt werden<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Hier wurde die Zeit aber für die Messung der Hauptstrukturreflexe mit der CCD-Kamera benutzt. Obwohl deren Belichtungszeit wesentlich kürzer als  $1sec$  ist, konnte die Zeit für einen Zyklus aus der Messung auf jedem Spot nur um einen Faktor zwei reduziert werden. Das liegt vor allem an dem langsamen Meßprogramm *PMIS* [37, 11], das zur CCD-Kamera gehört, sowie an dem langsamen 486er-Prozessor. Aber auch die Auslesezeit des CCD-Chips muß bedacht werden sowie die Zeit für das Speichern auf der Festplatte. Während dieser Totzeiten kann der Elektronenstrahl von der Probe weggelenkt werden. Kommt es bei anderen Experimenten wirklich auf Geschwindigkeit an, so ist ein schnellerer Rechner sowie eine Integration aller Meßroutinen in den Quellcode von *PMIS* zu empfehlen. Bisher wurden nur Macros benutzt.

### 6.5.7.2 Beispiele für 2D-Profilserien

Beispielhaft werden Ausschnitte aus zwei Meßserien präsentiert, die am gleichen Meßtag wie die SPA-LEED-Daten in Abb. 6.18 und Abb. 6.19 aufgenommen wurden. Die Meßbedingungen sind identisch. Die Experiment-Beschreibung ist oben gegeben. Der Kr-Druck ist  $p_{Kr} = 10^{-6} \text{ mbar}$ . Energie und Filamentstrom betragen  $E = 63 \text{ eV}$  und  $I_{Fil} = 2.20 \text{ A}$ .

Einen Überblick, in welcher Form die Daten des optischen LEED-Systems vorliegen, gibt Abb. 6.22. Gezeigt werden die 2D-Scans während der Kühlrampe für *links*  $\Theta_{Xe} \sim 0.4 \text{ ML}$  und *rechts*  $\Theta_{Xe} \sim 0.7 \text{ ML}$ . Eine Temperaturachse ist angegeben. Um Mißverständnisse zu vermeiden, wird betont, daß die Bilder als echte Parallel-Messung belichtet werden. Sie werden nicht wie beim SPA-LEED seriell zusammengefügt. Somit hat ein Einzelbild *einen* zugehörigen Temperaturwert.

Die folgende Beschreibung wiederholt nochmal obige Ausführungen und stellt gewissermaßen eine Zusammenfassung der Messungen zum höheren Druck dar.

Einen Vergleich der 2D-Scans miteinander ermöglicht die Aneinanderreihung der Einzelbilder in die *schmalen Streifen*. In der gemeinsamen Grauwerteskalierung erkennt man die Intensitätsentwicklung mit der Temperatur. Im Bereich der Monolage ist nur noch eine sehr geringe Amplitude vorhanden. Hier sind bei dieser Skalierung keine Informationen mehr zu erkennen. Deshalb ist eine zweite Grauwerteskalierung vorgenommen worden, bei der jedes Einzelbild normiert wird. Deren Aneinanderreihung läßt gut die Verbreiterung der Spots bei tiefen Temperaturen erkennen. Auch die Verschiebung zum rechten Bildrand hin wird deutlich. Beide Prozesse sind kontinuierlich und gehen miteinander einher. Für die größere Vorbedeckung geschehen sie aber bei tieferer Temperatur.

Vergrößert dargestellt sind jeweils der erste und der letzte 2D-Scan der Serie. Der direkte Vergleich dieser Bilder zeigt ebenfalls deutlich die Verschiebung und Verbreiterung der Profile. Man erkennt die einzelnen  $32 \times 32$  Pixeln des Scans. Die CCD-Elektronik hat jeweils  $16 \times 16$  Pixel auf dem CCD-Chip zu einem Meßwert zusammengefaßt. Dies wird als Binning bezeichnet. Dadurch wird die hohe Empfindlichkeit dieser optischen Messung bei einer kurzen Belichtungszeit von nur  $1 \text{ sec}$  erreicht. Der Ausschnitt eines Bildes aus dem  $k$ -Raum ist  $18 \times 18 \% \text{ BZ}$  groß. Ein Pixel entspricht  $\Delta k = 0.56 \% \text{ BZ}$ . Diese beiden Angaben sind nur für diese Energie gültig. (Die schwarzen Ränder in den unteren Bildecken sind ein Schattenwurf der Austrittsöffnung hinter dem SPA-LEED-Oktopol.)

Das *große Rechteck* stellt eine Aneinanderreihung von 1D-Scans durch die Einzelbilder dar. Die Temperaturachse ist die von links, jeweils entsprechend herunterskaliert. Die Grauwerteskala ist leicht verändert. Der Vergleich der beiden (Teil-)Serien ist jetzt noch deutlicher möglich. Die Messung mit größerem  $\Theta_{Xe}$  weist schmalere und intensivere Spots auf, die sich erst bei einer tieferen Temperatur langsamer verschieben und weniger stark verbreitern. Daß dies nicht nur an der Grauwertedarstellung liegt, belegt die Auswertung dieser Meßserien mit den Fitprogrammen, die die oben beschriebenen quantitativen Ergebnisse liefert.

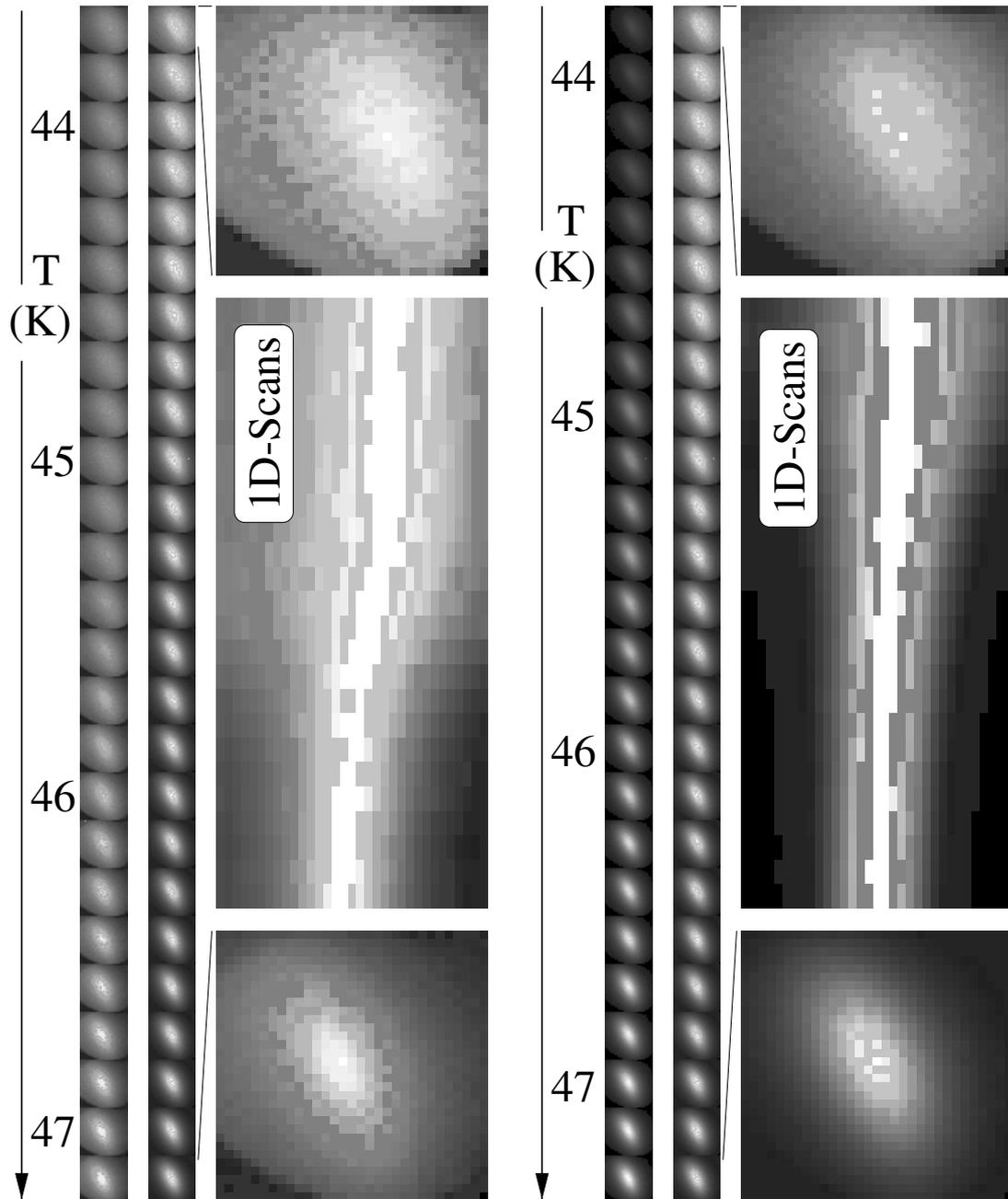


Abbildung 6.22: Messung mit CCD-Kamera und optischem Detektor, zwei Beispiele für Profilserien des  $(10)_{hex}$ -Spots zu  $E = 63eV$ ,  $I_{Fil} = 2.20A$ ,  $p_{Kr} = 10^{-6}mbar$ , links  $\Theta_{Xe} \sim 0.4ML$ , rechts  $\Theta_{Xe} \sim 0.7ML$ . *schmale Streifen*: Aneinanderreihung der Einzelbilder in gemeinsamer oder separater Grauwerteskalierung, *große Quadrate*: Vergrößerte Darstellung des oben ersten und unten letzten Einzelbildes aus  $32 \times 32$  Pixeln ( $18 \times 18\%BZ$ ). Binning 16-fach, Belichtungszeit 1sec. *großes Rechteck*: Aneinanderreihung von 1D-Scans durch die Einzelbilder. Erläuterungen im Text.

### 6.5.7.3 Neues Ergebnis aus 2D-Profilen

Die 2D-Bilder liefern ferner ein wesentliches neues Ergebnis. Dieses ist erst in der Auswertung aufgefallen. Deshalb liegen keine Messungen mit dem traditionellen SPA-LEED-Modus dazu vor.

Die breiten Reflexe der Krypton-Phase wie auch die stark verschobenen der Mischschichten liegen nicht genau auf der  $(11/2)$ -Position. Dies ist erst aufgefallen, als der Winkel für die 1D-Scans aus den 2D-Bildern bestimmt wurde. Erwartet wird der gleiche Winkel, der mit dem SPA-LEED z.B. für einen Scan durch  $(00)$ - und  $(10)$ -Spot bestimmt wird. In den Einzelbildern in Abb. 6.22 ist dieser an der inhomogenen Verbreiterung des Xenon-Reflexes zu erkennen. Die Spots sind in der inkommensurablen Richtung schärfer. Die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung verläuft in diesen Bildern unter einem Winkel von 28 Grad. Die Verschiebung findet aber unter einem Winkel von etwa 10 Grad für die Messungen bei größeren Drücken statt. Für kleinere  $p_{Kr}$  ist der Winkel 20 Grad. Die Bedeutung für die Struktur der Kryptonschicht wird in Abschnitt 4.6 diskutiert.

Die Linescans für die optischen LEED-Messungen wurden jeweils zu den bestimmten Winkeln ausgewertet und ergaben keine signifikanten Abweichungen. Da die Strukturen so schlecht geordnet und die Peaks so breit sind, kann man dies verstehen. Es hat keinen wesentlichen Einfluß, daß die SPA-LEED-Scans unter einem etwas abweichendem Winkel gemessen sind, da  $\cos(20\text{Grad}) \sim 0.94 \sim 1$ .

### 6.5.7.4 Beispiele für Isobaren der integralen Intensität

In Abb. 6.23 wird eine Auswahl der mit dem optischen Detektor gemessenen Isobaren der integralen Intensitäten gegeben. Die experimentellen Bedingungen sind mit denen oben identisch, die Serien stammen vom selben Meßtag. Die CCD-Kamera hat eine "echte" Dynamik von  $2^{14}$ , d.h. effektiv von vier Größenordnungen. Zusätzlich kann die Belichtungszeit variiert werden. Auf den Hauptstrukturreflexen wird mit entsprechend kleineren Zeiten als auf der hexagonalen Position gemessen, um den CCD-Chip nicht zu übersteuern. So läßt sich die Dynamik sogar auf einen größeren Bereich als im Channeltron-Betrieb erweitern.

Dargestellt werden Kurven für den  $(10)$ - und  $(10)_{hex}$ -Spot. Man beobachtet in diesen Messungen auch den oben für geringere Drücke beschriebenen Memory-Effekt für den Start der Messung. Er ist allerdings weniger ausgeprägt und die Kurven zeigen ab etwa  $44K$  identische Verläufe für die Heiz- und Kühlrampe. Der Abfall um etwa 10 Prozent in der  $(10)$ -Intensität der reinen Krypton-Adsorption wird auf eine Defekt-Bildung in der NaCl-Schicht zurückgeführt. Bereits an anderer Stelle (vgl. Abschnitt 5.6.2) wird diskutiert, daß dafür nur eine Konzentration im Promillebereich notwendig ist. Die reine Kr-Messung ist die erste auf einer frischen Salzschrift gewesen, so daß der Effekt für die übrigen Kurven eine geringere Rolle hat. Die beiden anderen Hauptstrukturreflexe (nicht dargestellt) zeigen ein entsprechendes Verhalten.

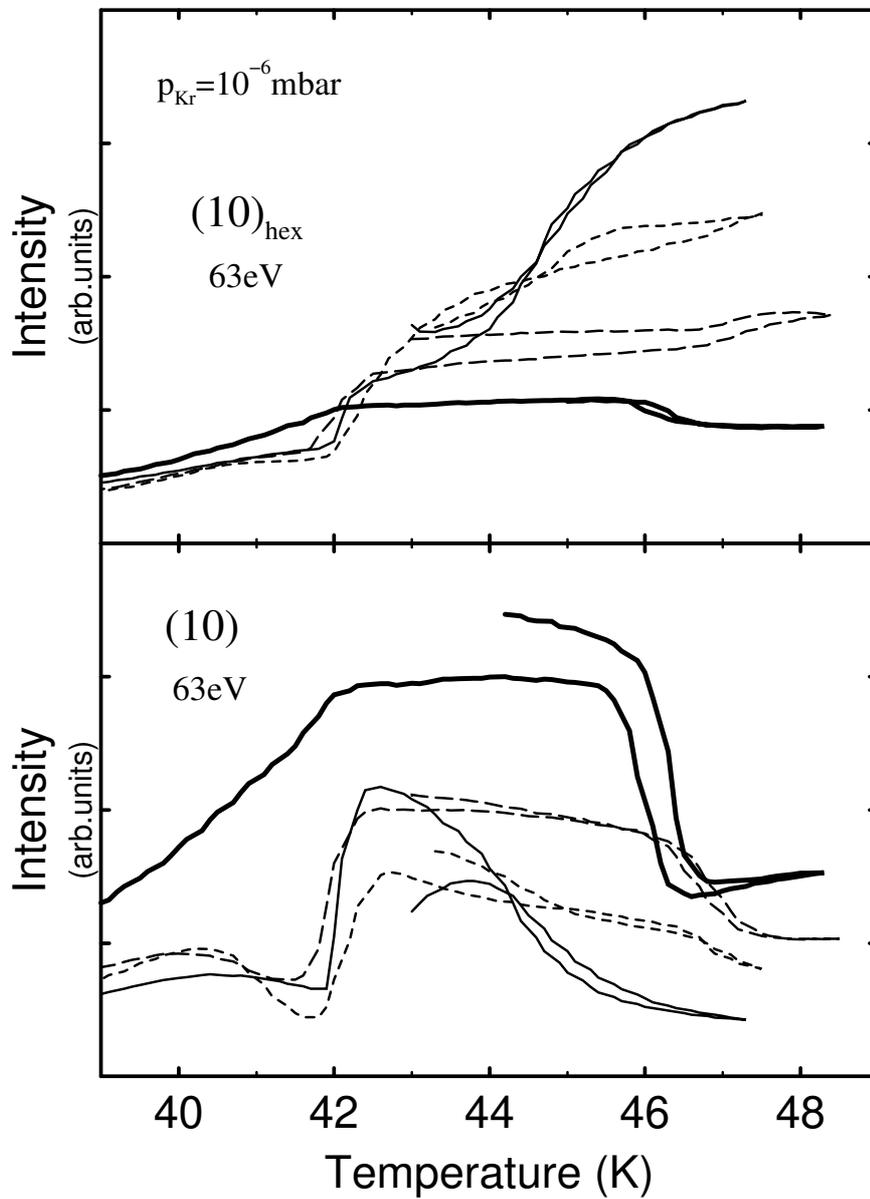


Abbildung 6.23: Isobaren für integrale Intensitäten des  $(10)$ - und  $(10)_{hex}$ - Reflexes, Messung mit CCD-Kamera und optischem Detektor,  $E = 63eV$ ,  $I_{Fil} = 2.20A$ ,  $p_{Kr} = 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $\Theta_{Xe} = 0ML$ ,  $\sim 0.4ML$ ,  $\sim 0.7ML$  und  $\sim 1ML$ , Erläuterungen im Text.

Vergleicht man diese Kurven mit denen aus Abb. 6.16 und Abb. 6.17, findet man weitestgehend übereinstimmendes Verhalten. Phasenübergangsverschiebung und -verschmierung werden wiedergefunden. Insbesondere die lokalen Minima treten auch in den integralen Intensitäten auf. Es handelt sich demnach um die strukturelle Information des Formfaktors und nicht (zumindest nicht ausschließlich) um eine Profilverbreiterung.

Es gibt zwei Unterschiede zu den Peakintensitäts-Isobaren. Erstens ist die Intensität des hexagonalen Reflexes im Bereich der Monolagen-Adsorption im relativen Vergleich für kleine  $\Theta_{Xe}$  höher. Dies liegt an der Integration des breiten Spots. Dadurch kommt es sogar zu dem Überschneiden mit der Kurve zu  $\Theta_{Xe} \sim 1ML$ . Zweitens weist die zugehörige (10)-Isobare ein anderes Verhalten als die Peak-Messung auf. Hier kommt es zu einem starken Anstieg in der integralen Intensität, der nicht mit der Spitzenintensität gesehen wird. Also gibt es auch in den Hauptstruktur-Reflexen Hinweise auf eine Kr-Adsorption bei großen Xenon-Vorbedeckungen. Damit wird diese kleine Unstimmigkeit aus Abschnitt 6.5.5 bereinigt. Profile wurden aber nicht zu diesen ausgewertet. Speziell bei der hier dargestellten Meßserie wurden auch nur diejenigen des hexagonalen Reflexes gespeichert.

### 6.5.7.5 Beispiele für 1D-Scans aus 2D-Profilen

Trotz der geringen Belichtungszeit weisen die Spektren eine hervorragende Güte auf. Beispiele werden in Abb. 6.24 für zwei unterschiedliche Drücke und Vorbedeckungen gezeigt. Es handelt sich wieder um Messungen aus den oben beschriebenen Experimenten zu  $E = 63eV$  und  $I_{Fil} = 2.20A$ . Die Kurven sind um einen konstanten Offset gegeneinander verschoben. Der scheinbar größere Abstand zwischen den unteren Kurven liegt am Absinken des Untergrunds. Die Temperaturwerte sind der Legende zu entnehmen. Die Intensität ist linear dargestellt. Die Meßdaten (*Kreise*) sind nicht geglättet, sondern die originalen Werte. Ebenfalls dargestellt sind die Fitkurven mit 1 und 2 Peaks, letzteres nur in der *linken* Teilabbildung, da in der *rechten* die Profile bereits mit einem Peak beschrieben werden.

Für den höheren Kr-Druck *rechts* beobachtet man das schon oben beschriebene Verhalten. Die Profilerie *links* zum geringeren Kr-Druck stellt das erste Beispiel für eine Aufspaltung der Spots da. Man erkennt deutlich, daß sich der Reflex nicht mit einem Peak beschreiben läßt. Die Position der *gestrichelten* Kurven beschreibt den Schwerpunkt. Die Spitze liegt aber stets rechts neben den Datenpunkten und auch die Flanken passen nicht. Die *durchgezogenen* Linien des Fits mit 2 Peaks passen hingegen gut zum Verlauf der Meßdaten.

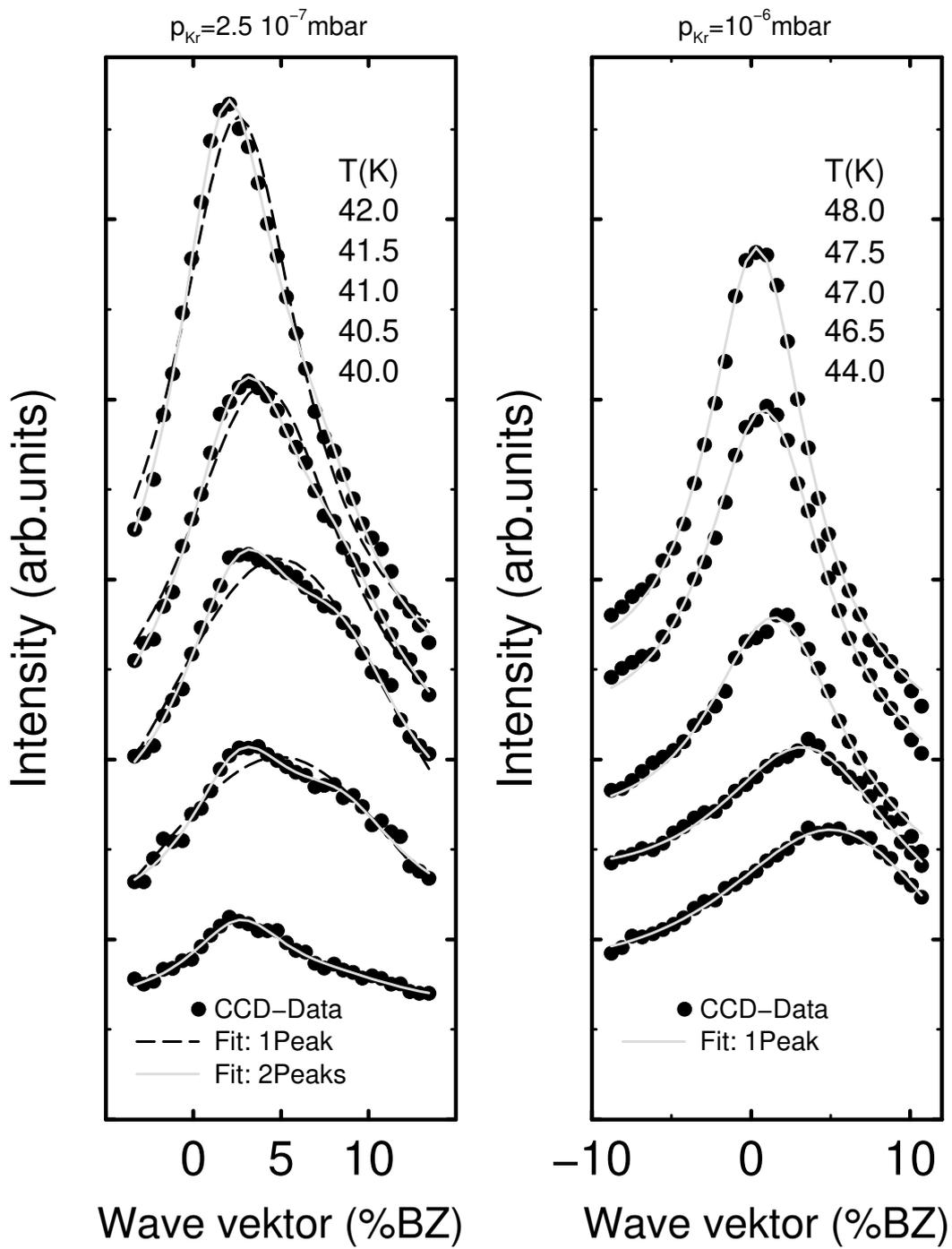


Abbildung 6.24: Beispiele für Profilsereien mit CCD-Kamera und optischem Detektor. 1D-Scans durch den  $(10)_{hex}$ -Reflex in  $\sim \langle 110 \rangle$ -Richtung für  $E = 63 \text{ eV}$ ,  $I_{Fil} = 2.20 \text{ A}$  und *links*  $p_{Kr} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $\Theta_{Xe} \sim 0.7 \text{ ML}$  sowie *rechts*  $p_{Kr} = 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $\Theta_{Xe} \sim 0.4 \text{ ML}$ . Erläuterungen im Text.

## 6.5.8 Zusammenfassung und Diskussion

Es sollen zunächst die LEED-Daten noch einmal für sich zusammengefaßt und diskutiert werden. Abschließend erfolgt eine gemeinsame Diskussion mit den TDS-Daten und ein Vergleich mit anderen Arbeiten zu Mischsystemen.

### 6.5.8.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei dem Mischsystem Xe+Kr/NaCl(100) tritt eine atomare Durchmischung auf, die zu der Einstellung mittlerer Gitterkonstanten führt. Man muß aber zu genügend hohen Werten von Temperatur und Druck gehen, um eine kinetische Hemmung im Ausbilden des Gleichgewichts zu vermeiden. So werden die Phasenübergänge bei der Adsorption einer Monolagenschicht reversibel durchlaufen.

Man beobachtet in den Intensitäts-Isobaren weiterhin einen Phasenübergang zu einer Kr-Monolagenschicht. Der Begriff wird benutzt, obwohl die Gesamtbedeckung der Oberfläche teilweise größer  $1ML$  wird. Die Begriffswahl soll zum Ausdruck bringen, daß es eine kondensierte Kr-Phase nur auf der NaCl-Unterlage gibt. Dieser Punkt wird weiter unten diskutiert.

Der Phasenübergang wird mit zunehmender Xe-Vorbedeckung zu höherer Temperatur verschoben und deutlich ausgeschmierter. Die Amplitude der Intensitätsänderungen wird entsprechend einer kleineren adsorbierten Menge von Krypton kontinuierlich kleiner mit zunehmendem  $\Theta_{Xe}$ .

Neue geordnete Strukturen werden nicht gefunden. Man beobachtet Übergänge von der quasi-hexagonalen Struktur der reinen Xenon-Schicht hin zur quadratischen<sup>2</sup> Struktur der reinen Krypton-Schicht, mit allen Zwischenstufen<sup>3</sup>.

Die Einstellung des Gleichgewichtszustands hängt von der Xenon-Bedeckung, der Temperatur und dem Kr-Druck ab.

Für die kleineren untersuchten Kr-Drücke im Bereich  $p < 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  wird eine Mischungslücke für den gesamten Existenzbereich der Monolagenschicht nachgewiesen. Der untersuchte Druckbereich zeichnet sich dadurch aus, daß für die Messungen zu den hohen Kr-Drücken die Mischungslücke im unteren Temperaturbereich der kondensierten Kr-2D-Phase geschlossen wird. Die Profilauswertung zu  $p_{Kr} = 10^{-6} \text{ mbar}$  ergibt eine kontinuierliche Einstellung der mittleren Gitterkonstanten<sup>4</sup>. Die Strukturen werden aber auch sehr ungeordnet, was sich in einem breiten Reflex widerspiegelt.

---

<sup>2</sup>Der Einfachheit halber wird die Struktur weiter als quadratisch bezeichnet. Vergleiche aber Abschnitt 4.6.

<sup>3</sup>Diesen Übergang kann man sich anschaulich besser vorstellen, wenn man sich erinnert, daß die hexagonale Xenon-Schicht auch als 1D-inkommensurabel oder als  $c(2 \times N)$ -Struktur beschrieben werden kann. Durch Einmischen von Krypton wird die mittlere Gitterkonstante kontinuierlich verringert, vgl. Abb. 6.2.

<sup>4</sup>Eine gute zusammenfassende Beschreibung der aus dem hexagonalen Überstrukturreflex gewonnenen Daten (zu hohen Drücken) stellt das in Abschnitt 6.5.7.2 zur Abb. 6.22 Gesagte dar.

Die Kr–Multilage wächst quadratisch. Dies bestätigen sowohl die einheitlichen Isobaren bei tiefen Temperaturen als auch die Profilauswertungen, die entsprechende Peakpositionen nahe dem  $(1\ 1/2)$ –Reflex nachweisen. Ein deutlicher Anteil der Xe–Bedeckung wird in die zweite Lage verschoben. Mit diesem Mechanismus ergibt sich auch für Schichten mit  $\Theta_{Xe} > 1ML$  das gleiche Verhalten wie bei  $\Theta_{Xe} = 1ML$ .

### 6.5.8.2 Diskussion der mittleren Strukturgrößen

Die Halbwertsbreiten bis zu  $\sigma_o \sim 9\%BZ$  für die Mischschichten, vgl. Abb. 6.19, sind deutlich größer als bei der reinen Krypton–Schicht, die sonst schon als “diffus“ bezeichnet wird. Sie entsprechen einer mittleren Korrelationslänge von nur noch zehn Substrat–Gitterkonstanten. Während man die reine Xe–Schicht noch als HOC  $c(11x2)$ –Struktur beschreiben kann, macht das Bild von einem Wiedereinrasten einer  $c(Nx2)$ –Struktur mit  $N \gg 10$  keinen Sinn mehr.

Bei dieser kleinen mittleren Strukturgröße hat auch die Bedeutung einer Mischungslücke die Grenze einer sinnvollen Beschreibung erreicht. Daß sie aber noch Sinn macht, zeigen die Knicke, die weiterhin in den Isobaren auftreten.

Solange nur geringe Kr–Einmischungen in die Xe–Inseln erfolgen, ändert sich die Halbwertsbreite nur bis auf Werte von etwa  $\sigma_o \sim 3\%BZ$ . Dies trifft bei *allen* Kr–Drücken auf die Messungen zu, vgl. Abb. 6.19 und Abb. 6.20. Der Zahlenwert bedeutet, daß im Mittel noch eine Korrelationen bis zu 30 Substrat–Gitterkonstanten vorliegt. Die Peakposition verschiebt sich um  $k_o \sim 1.5\%BZ$ , d.h. auch die mittlere Gitterkonstante verringert sich um etwa 1.5 Prozent. Dem entspricht in der Vorstellung von einer HOC Überstruktur einer mittleren Periodizität von etwa 12–13 Atomabständen. Das ist eine sinnvolle Größe, um diese Modellvorstellung anzuwenden.

### 6.5.8.3 Diskussion der Verschiebung von Xe in die zweite Lage

Entscheidend für das Verständnis aller Messungen ist die Bedeutung der zweiten Adsorptionslage:

1. Auf den hexagonalen Xe–Inseln tritt keine kondensierte Kr–Schicht auf.
2. Es kommt abhängig von Kr–Druck und Temperatur zu einer Verschiebung von Xenon–Atomen in die zweite Lage.

Die jeweils wichtigsten Argumente für diese Aussagen werden nochmal zusammengefaßt. Weitere findet man oben in der Datenbeschreibung.

Eine kondensierte Schicht auf der Xenon–Lage müßte in den  $(10)_{hex}$ –Isobaren eine Intensitätsstufe ergeben, die sich proportional zur Xenon–Intensität verhält. Beobachtet wird eine Stufe bzw. ein Knick, der mit zunehmender Xenon–Bedeckung abnimmt.

Die Änderung der mittleren Gitterkonstanten für geschlossene Xenonschichten in der beobachteten Größenordnung von bis zu 7 Prozent (vgl. Abb. 6.19, die nicht dargestellte Fitauswertung für  $\Theta_{Xe} = 1ML$  hat den gleichen  $k_o$ -Verlauf wie die *Quadrate*) ist nur mit einem Transport von Xenon in die zweite Lage zu erklären. Eine Änderung um 1.5 Prozent, wie sie am Phasenübergang zur Kr-Monolage beobachtet wird, ist auch verträglich mit einer komprimierten Schicht aus nur einer einzigen Lage. Schwennicke [44] berichtet eine Variation der Gitterkonstanten in der inkommensurablen Richtung um 2 Prozent unter Änderung des Xe-Gleichgewichtsdrucks, die dem Einschalten des Krypton-druckes hier vergleichbar ist. Allerdings wird hier auch eine gleichzeitige Verbreiterung und Intensitätsabsenkung des  $(10)_{hex}$  beobachtet. Dies sind Indizien für einen anderen Mechanismus der Gitterkonstantenänderung. In diesem Fall liegt eine Verringerung durch Einmischung von Krypton vor.

Folgende weitere Beobachtungen sind konsistent zu einem Xe-Transport in die zweite Lage durch Kr-Adsorption.

1. Das 2D-LEED-Bild Abb. 6.11 *rechts* zeigt eine Mischschicht, die aus einer 3ML dicken Xe-Schicht entstanden ist. Ein Teil der Bedeckung ist sicherlich während der Meßzeit durch den Elektronenstrahl mit höherem  $I_{Fil}$  desobiert worden. Aber daß es mehr als etwa 0.5ML waren, kann ausgeschlossen werden. Hier zeigt sich außerdem ein neuer weiterer Hinweis, daß Xe/NaCl(100) nicht im Frank-van der Merwe Modus (Lage für Lage), sondern im Stranski-Krastanov-Modus (eine geschlossene Lage, dann 3D-Inseln) wächst. Würden geschlossene Xe-Mehrfachlagen vorliegen, könnte Krypton nicht durch einen Platzwechsel mit einem Xenon-Atom der obersten Xe-Schicht in Wechselwirkung mit der NaCl-Unterlage treten. Damit wäre ein Ausbilden der Mischschicht in der ersten Lage auf NaCl nicht möglich.
2. Die Isobaren passen zu der Annahme. Es wird noch einmal betont, daß die vorgestellten Isobaren nicht vom Verlust der Xenon-Bedeckung bestimmt sind. Es wurden in einer weiteren Serie explizit Kurven bis zu  $\Theta_{Xe} = 1.7ML$  aufgenommen. Alle Bedeckungen  $> 1ML$  zeigen ein gleiches Verhalten.
3. Die Krypton-Multilage wächst für alle  $\Theta_{Xe} > 1ML$  stets als quadratische Struktur. Dies wird darauf zurückgeführt, daß sich immer Wachstumskeime in der ersten Lage auf NaCl bilden. Es wurde intensiv bei verschiedenen Energien und Temperaturen nach einer hexagonalen Kr-Multilagen-Struktur mit der Kr-Gitterkonstanten auf der Xenon-Unterlage gesucht. (Entsprechendes wird für Ar/Xe beobachtet.) Aber eine solche Struktur konnte nicht gefunden werden.
4. Schließlich wird die Aussage durch die Ergebnisse der TDS-Messungen gestützt. Das wird im nächsten Abschnitt nochmal diskutiert.

#### 6.5.8.4 Diskussion der Isobaren der Mischschicht

Wie schon in Abschnitt 6.5.5.5 diskutiert, beschreiben die Isobaren nahe am Phasenübergang (mit Einschränkungen) das Verhalten, das für ein Auffüllen der Schicht bis zu einer Monolage und eine teilweise Entmischung erwartet wird. Die Größe der Intensitätsänderung am Phasenübergang wird mit zunehmendem  $\Theta_{Xe}$  immer kleiner. Damit weisen die Isobaren und die Profilauswertung ein übereinstimmendes Ergebnis auf.

Im folgenden soll diskutiert werden, warum diese Beobachtung überhaupt möglich ist. Weder die Interferenz zwischen den entmischten Phasen noch die Zumischungen von Fremdatomen mit anderen atomaren Streufaktoren dominieren das Verhalten.

Betrachten wir zunächst den  $(10)_{hex}$ -Spot. Er wird nur von den Xenon-reichen Inseln verursacht. Eine Interferenz mit den umgebenden Krypton-Inseln oder dem Substrat spielt keine Rolle, da aus deren anderer Symmetrie eine Auslöschung ihres Strukturfaktors für die hexagonale Position resultiert. Der Einfluß der Zumischung von Krypton in die Xenon-reichen Inseln sollte sich als Intensitäts-Abschwächung äußern. Im Extremfall könnten die Kr-Atome wie statistisch verteilte Löcher mit Formfaktor null wirken. Eine so starke Abschwächung beobachtet man nicht. Berücksichtigt man aber auch für die Kr-Atome einen ähnlichen Streufaktor wie für Xenon, indem jeweils die Anzahl der Elektronen als Maß genommen wird, kann man eine geringere Abschwächung der Intensitäten erklären. Eine genaue quantitative Analyse der Intensitäten wurde nicht durchgeführt, da die Aussagen aufgrund nur weniger zur Verfügung stehender Elektronenenergien nicht zuverlässig wären.

Aussagen über die Intensitäten der Hauptstruktureflektoren sind noch schwieriger, da hier drei Streubeiträge vorliegen: vom Substrat, von den Krypton-reichen Inseln und von den Xenon-reichen Inseln. Auf den ersten Blick überrascht es deshalb, wie gut die Auswertung der Hauptstruktur-Peakintensitäten mit dem einfachen Modell entmischter Inseln übereinstimmt. Zwei Punkte scheinen hier von Bedeutung. Erstens sind die verbleibenden Xe-Inseln noch relativ gut geordnet und mit einer Halbwertsbreite von  $\sigma_o \sim 3\%BZ$  auch noch relativ groß. Deshalb scheint die Interferenz zwischen Krypton-reichen und Xenon-reichen Inseln keine Rolle zu spielen. Man kann einfach Intensitäten anstatt der Beugungs-Amplituden addieren (inkohärente Überlagerung). Zweitens wirkt sich hier positiv aus, daß die Xenon-Adsorption bei allen Spots zu einer Intensitätsabnahme führt. Der Formfaktor scheint sehr klein zu sein. Er kann noch kleiner sein, als der Intensitätsabfall vermuten läßt. Die beobachtete verbleibende Intensität kann nämlich auch der vom Substrat verursachte Beitrag sein, wie dies für den  $(11)$ -Reflex der Fall ist. In dieser Weise läßt sich erklären, warum das Verhalten des  $(11)$ - und  $(10)$ -Spots gut, das des  $(00)$ -Reflexes hingegen weniger gut übereinstimmt mit dem Modell. Wie aus Abb. 6.14 ersichtlich, ist die Formfaktoränderung für den  $(00)$ -Spot geringer als für die beiden anderen Reflexe.

Für die Rolle des atomaren Xenon-Formfaktors auf den quadratischen Gitterplätzen in Krypton-reichen Inseln gilt das oben für den komplementären Fall besprochene. Der größere atomare Formfaktor von Xenon führt in diesem Fall sogar zu einer höheren Intensität der Mischschichten mit  $k_o \sim 9\%$  als der reinen Kr-Schichten.

Die Diskussion in diesem Abschnitt wurde für den Betrag des Streufaktors ausgeführt. Da die Einflüsse durch die Streuphase viel gravierender sein können, ist die Bedeutung der Argumente zu relativieren. Offenbar liegen auch sehr ähnliche Phasen vor.

### 6.5.8.5 Diskussion der Löslichkeiten am Phasenübergang

Betrachtet man die Meßdaten direkt am Phasenübergang zur Kr-Monolage, so läßt sich für alle Kr-Drücke ein gemeinsames Verhalten feststellen. Dieses läßt sich mit einer begrenzten Löslichkeit der beiden Edelgase ineinander und dem Auftreten einer Mischungslücke beschreiben. Diese konsistente Beschreibung gelingt, da direkt am Phasenübergang die Gesamtbedeckung von Krypton und Xenon nicht (wesentlich) größer als 1 Monolage wird.

Für alle Xenon-Vorbedeckungen bis etwa  $\Theta_{Xe} \leq 0.25ML$  beobachtet man das gleiche Verhalten einer kontinuierlichen Variation der mittleren Gitterkonstanten, vgl. Abb. 6.19 und Abb. 6.20. Die Änderungen in der Peakposition und -breite ist besonders groß und wird bei höherer Vorbedeckung geringer. Dies wird mit einem kontinuierlichen Mischvorgang gedeutet. Bereits vor dem Phasenübergang zur Kr-Monolage findet eine deutliche Mischung statt. Aus diesem Bedeckungsbereich wird "die" maximale Löslichkeit von Xenon in Krypton abgeschätzt, soweit es bei den Temperatur-, Druck- und  $\Theta_{Xe}$ -Abhängigkeiten in diesem System Sinn macht, von einer einzigen Löslichkeit zu sprechen. Man könnte sie als die Löslichkeit  $s_{P\ddot{U}}$  am Phasenübergang zur Monolage bezeichnen. Eine Schicht aus 0.25ML Xenon und 0.75ML Krypton hat noch eine homogene Struktur. Für größere  $\Theta_{Xe}$  tritt eine Entmischung auf. Als obere Grenze erhält man so  $s_{Xe,P\ddot{U}} \sim 0.33$ .

Für die größeren Xe-Vorbedeckungen ab etwa  $\Theta_{Xe} \geq 0.25ML$  kann nicht mehr die gesamte Xenon-Menge in Krypton gelöst werden. Es verbleiben Xenon-reiche Inseln mit gelöstem Krypton. Die Fläche der Krypton-Inseln nimmt entsprechend ab. Genauso findet man in den Intensitäts-Isobaren der Hauptstruktureflexe mit höherer Xe-Vorbedeckung immer kleinere Stufen bei der Adsorption der Monolage. Ebenso werden die Knicke in den Isobaren des hexagonalen Reflexes kleiner, da in der abnehmenden Krypton-Menge auch weniger Xenon gelöst wird.

Aus der Verschiebung des  $(10)_{hex}$ -Reflexes kann eine Abschätzung für die Löslichkeit von Krypton in Xenon vorgenommen werden. Hierzu benutzt man

Vergards Gesetz (Gl. 6.1) für die mittlere Gitterkonstante. Zu dem Wert  $k_o \sim 1.5\%BZ$  erhält man die Werte  $a_{XeKr} = 1.075 \cdot a_{NaCl(100)}$  und  $s_{Kr,P\ddot{U}} \sim 0.17$  als Ergebnis.

Die Gleichung beschreibt einen eindimensionalen Fall. Die betrachtete Struktur auf der Oberfläche ist ebenfalls 1D–inkommensurabel. Der erhaltene Wert  $s_{Kr,P\ddot{U}} \sim 0.17$  bedeutet, daß im Mittel jedes sechste Xenon–Atom der Struktur durch ein Krypton–Atom ersetzt wird.

Setzt man den oben gefundenen Wert für die Löslichkeit von Xenon in Krypton  $s_{Xe,P\ddot{U}} \sim 0.33$  in Gl. 6.2 ein, erhält man als mittlere Gitterkonstante  $a_{KrXe} = 1.03a_{NaCl(100)}$ , was einem Wert  $k_o = 6.6\%BZ$  entspricht. Betrachtet man die in den Abb. 6.19 und Abb. 6.20 eingetragenen Werte ( $Kreise = kleinste \Theta_{Xe}$ ) am Phasenübergang (45.5K bzw. 43.5K), entsprechen diese gut dem gefundenen Wert. Hier ergibt sich also ein konsistentes Bild.

### 6.5.8.6 Diskussion des Verhaltens unterhalb $T_c$

Es soll nun auf den unteren Temperaturbereich der Monolagen–Phase und die Adsorption der Multilage eingegangen werden. Eine gemeinsame Betrachtung ist sinnvoll, da bereits für die Monolagenphase die Gesamtbedeckung größer als eins wird. Die wichtigsten Argumente dafür wurden bereits zusammengefaßt. In diesem Bereich des Misch–Phasendiagramms ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit des Mischungsverhaltens vom Druck  $p_{Kr}$ . Zusammenfassend läßt es sich so beschreiben:

Das am Phasenübergang zur Monolage festgestellte Verhalten einer Mischung mit Mischungslücke setzt sich mit abnehmender Temperatur fort. Die Löslichkeiten nehmen bis zum Einsetzen des Kr–Multilagenwachstums zu. Diese Zunahme ist druckabhängig und wird etwa ab  $p_{Kr} \geq 510^{-7}mbar$  so groß, daß es nahe der Temperatur des Phasenübergangs zur Kr–Multilage zu einem Schließen der Mischungslücke kommt. Im Multilagenbereich nehmen die Löslichkeiten wiederum leicht ab.

Diese Aussagen sollen anhand der Daten begründet werden. Das Schließen der Mischungslücke ist für den Druck  $p_{Kr} = 10^{-6}mbar$  explizit in Abb. 6.21 gezeigt worden. Zu höheren Temperaturen liegen bei dieser Meßserie keine 1D–Scans vor, sonst hätte das beschriebene Verhalten in einer solchen Auftragung am besten verdeutlicht werden können.

Daher wird anhand Abb. 6.19 und Abb. 6.20 argumentiert. Für den kleineren Druck (Abb. 6.20) findet sich eine Zunahme der Peakverschiebung  $k_o$  nur bis zu einem Maximalwert von  $k_o \sim 3\%BZ$ . Dies zeigt die begrenzte Löslichkeit von Krypton in Xenon. Nach Formel 6.1 ergibt sich  $s_{Kr}(T = 41K, p_{Kr}10^{-7}mbar) \sim 0.33$ . Für den größeren Druck (Abb. 6.19) sieht man direkt, wie sich beide  $k_o$ – $T$ –Kurven wieder treffen. Eine Umrechnung von  $k_o$  in Löslichkeiten nach Gleichung 6.1 ist in Abb. 6.3 dargestellt. Damit ist auch für andere Punkte im  $k_o$ – $T$ – $p$ –Phasenraum eine schnelle Zuordnung für den Leser möglich.

Es wird darauf hingewiesen, daß Gl. 6.1 und Gl. 6.2 keine Kompression der Schichten beschreiben, sondern für harte Kugeln gelten.

Die Adsorbat-Atome haben zudem eine gewisse Freiheit für ihre  $z$ -Position. Krypton-Atome könnten tiefer in einer Mulde sitzen als Xenon-Atome, oder es könnte andere Relaxationen über unterschiedliche Höhen der Atome über dem Substrat geben. Dies wird als eine mögliche Erklärung für die leichte Abnahme der Löslichkeiten beim Multilagen-Wachstum vorgeschlagen. Es paßt mit der Annahme zusammen, daß die gemischten Schichten tatsächlich eine Relaxation in der  $z$ -Richtung ausführen. Die ist dann nicht mehr so effektiv möglich, wenn eine weitere Lage darüber aufwächst.

Die Löslichkeit von Xenon in Krypton nimmt scheinbar ab, wenn man die Kurve der Peakverschiebung zu kleinem  $\Theta_{Xe}$  (*Kreise*) anschaut. Dies liegt aber daran, daß man nur eine Meßserie von Profilen mit konstanter Xenon Vorbedeckung anschaut. Man müßte aber eine Kurve mit konstanter Kr-Bedeckung betrachten, um in einer Darstellung von  $k_o$  über  $T$  ein Absinken mit abnehmender Temperatur zu erhalten. Dies ist hier näherungsweise mit einem Vergleich der entsprechenden Kurven aus Abb. 6.19 und Abb. 6.20 möglich. Für den höheren Druck wird der Wert  $k_o = 9\%BZ$  nicht erreicht, für den kleineren schon. Das belegt die höhere Löslichkeit.

Die Isobaren unterstützen die hier anhand der Profile gemachten Aussagen. Auf die Details wird nicht erneut eingegangen, sondern es wird auf die Beschreibung oben verwiesen.

## 6.6 Abschließende Diskussion

### 6.6.1 Vergleich von TDS- und LEED-Ergebnissen

Der Vergleich der Ergebnisse aus den TDS- und LEED-Experimenten wird erst jetzt durchgeführt, da es sich bei den Messungen um sehr unterschiedliche Experimente handelt. In dem einen Fall befindet sich ein Gleichgewichtsdruck über der NaCl(100)- Oberfläche, in dem anderen fehlt dieser, bzw. ist in anderer Größe nur während der Desorption nahe bei den Maxima der TDS-Spektren vorhanden. Dennoch geht die Theorie zur Thermodesorption von einem Systemverhalten nahe am Gleichgewicht aus. Man erhält damit korrekte Resultate. Im Desorptionsexperiment verringert sich die Kr-Bedeckung im Laufe des Spektrums. Man erhält die Information zu verschiedenen  $\Theta_{Kr}$  (und  $\Theta_{Xe}$ ). Ferner sind die Mischschichten für die TDS-Spektren bei einer tieferen Temperatur adsorbiert worden.

Trotz dieser Unterschiede ergeben die oben beschriebenen Experimente mit den beiden Meßmethoden für das Mischsystem Kr+Xe/NaCl(100) eine sehr gute Übereinstimmung in den Ergebnissen. Das wird hier im einzelnen gegenübergestellt.

1. Eine Mischung der Edelgase wird mit beiden Methoden nachgewiesen. Während man in der Elektronenbeugung die Informationen aus der mittleren Gitterkonstanten gewinnt, ist es bei der Desorption vor allem die veränderte Desorptionsordnung, die das Verhalten belegt. LEED bietet zudem den direkten Nachweis der atomaren Durchmischung.
2. Die Existenz einer Mischungslücke wird mit beiden Arten von Experimenten gezeigt. Beim TDS sind dazu energetische Betrachtungen notwendig. Es werden nur grobe Abschätzungen für die Größe der Mischungslücke gegeben. Die LEED-Messungen offenbaren ein sehr komplexes Mischungsverhalten mit einer ausgeprägten Temperatur-, Druck- und  $\Theta_{Xe}$ -Abhängigkeit. Somit können die TDS-Daten nur als gemittelte Informationen betrachtet werden, da sich während des Spektrums diese Größen ändern.
3. Die mit den beiden Methoden gefundenen Löslichkeiten werden in Tab. 6.1 gegenübergestellt. Für die LEED-Experimente werden dabei die am Phasenübergang erhaltenen Zahlen eingetragen. Die als mittlere Werte zu verstehenden Angaben aus den TDS-Experimenten sind einigermaßen mit den LEED-Daten vergleichbar. Die Löslichkeit von Xenon in Krypton wird hingegen unterschätzt. Das ist vor allem der Einfluß der Abnahme der Kr-Bedeckung während der Desorption: Bei einer existierenden Mischungslücke bedeutet ein Gleichgewichtszustand der Mischschicht während der Desorption folgendes: Es desorbieren stets die Kr-Atome zuerst, die keine oder weniger Xenon-Nachbarn haben. Die verbleibende Schicht nimmt durch weitere Entmischung wieder den Gleichgewichtszustand ein.
4. Die Unterschätzung der Löslichkeiten kann aber auch als eine kinetische Hemmung und somit als übereinstimmendes Ergebnis interpretiert werden: Die TDS-Schichten zu  $\Theta_{Xe} < 1ML$  sind bei ( $T = 35K$ ) adsorbiert worden. Im Vergleich zu den typischen Temperaturen der LEED-Messungen liegt dieser Wert etwa  $10K$  tiefer. Durch die Wahl der niedrigen Temperatur sollte die Diffusion der Xenonatome und damit das Xe-Inselwachstum gezielt gering gehalten werden. Eine Inselbildung bleibt aber mit LEED nachweisbar. Für die höheren Heizraten im TDS-Experiment mag es doch zu einer gewissen Abweichung vom Gleichgewichtszustand kommen. Die bei den LEED-Experimenten gefundene kinetische Hemmung erklärt dann

Löslichkeit	TDS	LEED, am PÜ
$s_{Kr}$	0.2	0.17
$s_{Xe}$	0.2	0.33

Tabelle 6.1: Vergleich der mit beiden Methoden gefundenen Löslichkeiten, für LEED sind die am Phasenübergang bestimmten Werte angegeben.

auch gerade die für die Löslichkeit von Xenon in Krypton kleineren Werte. (Die Intensitäten, nicht so sehr die Position und Breite des  $(10)_{hex}$ -Reflexes zeigen das abweichende Verhalten in Abb. 6.20.) Eine genauere Deutung ist aber für die TDS-Daten nicht möglich. Der vorige Punkt wird für die plausible Erklärung gehalten.

5. Die Verschiebung von Xenon-Atomen in die zweite Lage durch die Krypton-Adsorption wird mit beiden Meßmethoden gefunden. In Abb. 6.7 wird direkt die Bedeckung gezeigt. Für die LEED-Daten läßt sie sich aus den mittleren Gitterkonstanten und den Löslichkeiten im Prinzip ebenfalls bestimmen, was hier aber nicht gemacht wurde.
6. Das in Abschnitt 6.4.5 vorgeschlagene Modell zur Adsorption bei  $\Theta = 1ML$  wird in den LEED-Daten bestätigt, da auch hier erstens keine kondensierte Kr-Phase auf der Xenon-Unterlage gefunden wird und zweitens ein Wachsen quadratischer Kr-Multilagen beobachtet wird. Damit wird auch eine Bindungsenergie im TDS erwartet, die der gefundenen entspricht und gleich dem reinen Kr-Multilagenwachstum ist.

Abschließend läßt sich eine deutliche Konsistenz aller Meßdaten feststellen.

## 6.6.2 Vergleich mit anderen Mischsystemen

Zu den hier dargestellten isobaren Meßbedingungen findet sich in der Literatur keine Studie, die so ausführlich den gesamten Parameterraum untersucht. Es gibt bisher auch keine Mischstudie auf einer Isoaltoberfläche. Ebenso stellt die Mischung aus quadratischer und hexagonaler Struktur eine Besonderheit dieser Arbeit dar.

Man findet insbesondere Arbeiten zu eingefrorenen Schichten, die dem in Abschnitt 6.5.1 beschriebenen zweiten prinzipiellen Typ von Experiment entsprechen. Es wird hier nur eine kurze Aufzählung der wichtigsten Arbeiten gegeben.

Einen guten Überblick über die Literatur zu Edelgasmischungen in drei und zwei Dimensionen findet sich in der Einleitung des Papers von Marti und Croset [33]. Es verdeutlicht, wie unterschiedlich die Ergebnisse zu beobachteten Löslichkeiten sind. Für 3D-Experimente zu Ar+Xe z.B. finden sich sowohl Angaben  $s_{Xe} = 0.4$  als auch  $s_{Xe} = 0.05$ . Auch theoretisch sei die Frage der Löslichkeit immer noch offen.

Beispiele zu 2D-Mischungen wurden z.B. mit HAS untersucht.

Zeppenfeld hat sowohl die Mischsysteme Ar+Kr [47] als auch Kr+Xe [50] auf Pt(111) studiert. In beiden Fällen findet er stochastische Mischungen mit mittleren Gitterkonstanten nach Vergards Regel.

Ein Beispiel für Entmischungen schildert die Studie von Bohr [6] für Ar+Xe auf Graphit. Diese Messungen wurden mit Röntgenbeugung (am Synchrotron) durchgeführt.

Eine geordnete Struktur für eine Mischschicht wird in der Arbeit von Hoydoo You [46] im Fall von CO+Ar beschrieben. Die Autoren benutzten Neutronenbeugung und LEED.

Beispiele für Untersuchungen ähnlich in der Vorgehensweise dieser Arbeit finden sich für Kr+CCl<sub>4</sub> auf Graphit. CCl<sub>4</sub> wurde voradsorbiert. Dann wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen, also der Kr-Druck zu konstanter Temperatur erhöht. Hiromu Asada et al. [3] beschreiben beispielsweise Volumetrische Messungen (und geben eine Reihe von Zitate auf ähnliche Mischsysteme auf Graphit: N<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub>, Kr+SF<sub>6</sub>, Xe+SF<sub>6</sub>), die eine Verdrängung des CCl<sub>4</sub> in höhere Lagen durch die Kr-Adsorption ergeben. Eine strukturelle Untersuchung mit Röntgenbeugung von Abdelmoula et al.[1] ergibt keine Hinweise auf eine 2D-Mischung der beiden Adsorbate.

Beispiele für die Verdrängung eines Adsorbats in die 2. Lage gibt es auch für chemisorbierte Systeme. Hier sei nur das System Ag+Au auf Si(111) erwähnt.

Somit wird zusammengefaßt: Es lassen sich sehr ähnliche Effekte wie hier beschrieben auch in anderen Systemen finden. Die Ergebnisse sind auch in diesem Sinne plausibel. Auf einen genauen Vergleich der physikalischen Mechanismen kann hier nicht mehr eingegangen werden. Letzten Endes ist es stets die Minimierung der Gibbschen Energie.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Abdelmoula, T. Ceva, B. Croset, and N. Dupont-Pavlovsky. Krypton adsorption on (0001) graphite preplated with carbon tetrachloride. *Surf. Sci.*, 272:167–171, 1991.
- [2] A. Bierhals. Fitprogramm GIR.
- [3] H. Asada, S. Doi, and H. Kawano. Adsorption of krypton on Grafoil preplated with carbon tetrachloride at 77 K. *Surf. Sci. Lett.*, 273:L403–L408, 1992.
- [4] J.A. Barker, R.O. Watts, J.K. Lee, T.P. Schafer, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, 61:3081+, 1974.
- [5] H. Baumgärtel, E.U. Franck, and W. Grünbein. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1991.
- [6] J. Bohr, M. Nielsen, J. Als-Nielsen, and K. Kjaer. Synchrotron X-Ray Study of Physisorbed Films of Mixtures of Ar and Xe on Graphite. *Surf. Sci.*, 125:181+, 1983.
- [7] W. Brenig, H. Müller, and R. Sedlmaier. *Phys. Lett.*, 54A:109+, 1975.
- [8] K. Budde. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, 1993.
- [9] C. Davisson and L.H. Germer. *Phys. Rev.*, 30, 1927.
- [10] P. Duwe. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, 1991.
- [11] Edgar Schmidtke, Hannover. *Anleitung zu den Erweiterungen des PMIS-Programms*, June 1993.
- [12] M. Eichmann. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, 1996.
- [13] W. Ernst. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, 1997.

- [14] S. Glasstone, K.J. Laidler, and H. Eyring. *The Theory of the Rate Process*. McGraw–Hill, New York, 1941.
- [15] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker. *Thermodynamik und Statistische Mechanik*. Verlag Harri Deutsch, 1987.
- [16] D. Gundlach. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, 1993.
- [17] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1994.
- [18] V.L. Pokrovsky I. Lyuksyutov, T. Nattermann. *noch nicht veröffentlicht*, 1997.
- [19] J.L. Erskine J.-S. Suen. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3567+, 1997.
- [20] W. Jelend and D. Menzel. *Surf. Sci.*, 42, 1974.
- [21] M.F.M. De Kieviet. Dissertation, Princeton, 1994.
- [22] M.F.M. De Kieviet, D. Bahatt, G. Scoles, G. Vidali, and M. Karimi. An atomic beam diffraction study of rare gas monolayer of square symmetry: Kr on (100) NaCl . *Surf. Sci.*, 365:789–800, 1996.
- [23] A. Kleekamp. Dissertation, Universität Stuttgart, 1992.
- [24] M.L. Klein. *Inert Gases*. Springer Verlag, 1984.
- [25] M.L. Klein and J.A. Venables. *Rare Gas Solids*. Academic Press, 1976.
- [26] H.J. Kreuzer. *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations*. Oxford, 1990.
- [27] H.J. Kreuzer. Sticking of rare gases: the effect of lateral interactions. *Surf. Sci.*, 344:L1264–L1270, 1995.
- [28] H.J. Kreuzer and S.H. Payne. *Surf. Sci.*, 198, 1988.
- [29] J.K. Lee, D. Henderson, and J.A. Barker. *Mol. Phys.*, 29:429+, 1975.
- [30] I. Lyuksyutov, H. Pfnür, and H.-U. Everts. Dynamical Scaling in Close-to-Equilibrium Adsorption. *noch nicht veröffentlicht*, 1997.
- [31] G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith, and W.A. Wakeham. *Intermolecular Forces*. Clarendon Press, Oxford, 1981.
- [32] U. Malaske. Dissertation, Universität Hannover, 1997.

- [33] C.C. Marti and B.J. Croset. The commensurate-incommensurate phase transitions in monolayers of physisorbed mixtures of rare gases: a simple model. *Surf. Sci.*, 318:229–241, 1994.
- [34] S.H. Payne and H.J. Kreuzer. Adsorption and thermal desorption on stepped surfaces. *noch nicht veröffentlicht*, 1997.
- [35] H. Pfnür, P. Feulner, H.A. Engelhardt, and D. Menzel. *Chem. Phys. Lett.*, 59, 1978.
- [36] H. Pfnür, P. Feulner, and D. Menzel. *J. Chem. Phys.*, 79, 1983.
- [37] Photometrics Inc., Tucson, Arizona. *PMIS Image Processing Software, Development Programmer's Guide*, 1991.
- [38] U. Scheithauer. Dissertation, Universität Hannover, 1986.
- [39] J. Schimmelpfennig. Dissertation, Universität Hannover, 1994.
- [40] H. Schlichting. Dissertation, Technische Universität München, 1990.
- [41] H. Schlichting, D. Menzel, T. Brunner, and W. Brenig. Sticking of rare gas atoms on the clean Ru(001) surface. *J. Chem. Phys.*, 97 (6):4453–4467, 1992.
- [42] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, third edition, 1992.
- [43] C. Schwennicke. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, 1992.
- [44] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, and H. Pfnür. Ordering and phase diagrams of xenon adsorbed on thin epitaxial NaCl(100) films and on Ge(100). *Phys. Rev. B*, 48 No. 12:8928–8937, 1993.
- [45] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, and C.M. Chan. *Low-Energy Electron Diffraction*. Springer, Berlin, 1986.
- [46] H. You, S.C. Fain Jr., S. Satija, and L. Passell. Observation of Two-Dimensional Compositional Ordering of a Carbon Monoxide and Argon Monolayer Mixture Physisorbed on Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 56:244–247, 1986.
- [47] P. Zeppenfeld, U. Becher, K. Kern, R. David, and G. Comsa. On the formation of Ar-Kr two-dimensional mixtures. *Surf. Sci. Lett.*, 297:L141–L147, 1993.

- [48] P. Zeppenfeld, M. Büchel, J. Goerge, R. David, G. Comsa, Ch. Ramseyer, and C. Giradet. Structure and phase transitions of xenon monolayers on Cu(110). *Surf. Sci.*, 366:1–18, 1996.
- [49] P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel, R. David, and G. Comsa. Island mediated sticking of the rare gases on Cu(110). *Surf. Sci.*, 318:L1187–L1192, 1994.
- [50] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, U. Becher, and G. Comsa. Mixtures of Kr and Xe physisorbed on Pt(111): a prototype of a stochastic two-dimensional alloy. *Surf. Sci. Lett.*, 285:L461–L467, 1993.
- [51] V. Zielasek. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, 1993.
- [52] V. Zielasek. Dissertation, Universität Hannover, 1997.

# Lebenslauf

## *Persönliche Daten:*

Name: Knut Budde  
Geburtsdatum: 29.12.1968  
Geburtsort: Quakenbrück  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

## *Schule:*

1975–1979 Grundschule 49637 Menslage  
1979–1981 Orientierungstufe 49637 Menslage  
1981–1988 Artland–Gymnasium 49630 Quakenbrück  
Mai 1988 Abitur am Artland–Gymnasium Quakenbrück

## *Studium:*

1988–1993 Physik–Studium an der Universität Hannover  
Okt.1990 Vordiplom  
ab Okt.1991 Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes  
Okt.1992–Okt.1993 Diplomarbeit: 'Messung kritischer Exponenten  
am Adsorbatsystem (2x2)–2H/Ni(111)'  
Dez.1993 Diplom

## *Promotion:*

Jan.1994–Feb.1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover,  
Appelstr.2, 30167 Hannover  
Jan.1998 Dissertation: 'Zu den Phasenübergängen von reinen  
und gemischten Edeltgasschichten auf NaCl(100)'  
Feb.1998 Promotion

# Danksagung

## Die Promotion als wachsende Pflanze

Am Ende dieser Arbeit möchte ich meinen Dank ausdrücken – den Dank an alle, die mir den erziehenden und ausbildenden Nährboden für diese Pflanze Promotion bereitet und die motivierenden Dünger gegossen haben. Besonders danke ich allen, die ein warmes menschliches Klima verbreitet haben. Im frostigen Sibirien oder der aufgeheizten Sahara wachsen keine Blumen und Bäume, dafür ist ein mildes und freundliches Klima notwendig.

Ein solches Klima herrschte (fast) immer im Institut in der Appelstraße, und für diese menschliche Atmosphäre danke ich ALLEN Mitarbeitern. Hiermit sind alle Mitglieder des Instituts gemeint, von der Werkstatt und dem Sekretariat bis zu den Professoren.

Mein besonderer Dank gilt Professor Pfnür, der dem Wachstum der Pflanze Richtung gab durch Diskussion und Rat, der aber auch Freiraum ließ für ein paar wilde Triebe, die nun ebenfalls schön blühen.

Einen herzlichen Dank möchte ich an unsere Arbeitsgruppe aussprechen, einschließlich derer, die jetzt schon anderswo Wurzeln geschlagen haben. Unsere Pflanzen wachsen bzw. wuchsen so nah beieinander, daß auch uns Nähe und Freundschaft verbindet. Die dauert noch fort, wenn die Pflanzen groß geworden sind. Dann müssen sie umgetopft werden, um wieder Platz für neuen Nachwuchs zu machen.

Schön wenn diese Setzlinge sogar in meinem Schutz als Diplomarbeiten keimten. Für die gute Zusammenarbeit und Mitarbeit an den Experimenten danke ich Herrn Dipl. Phys. M. Eichmann und Herrn Cand. Phys. W. Ernst. An Frau Dipl. Phys. G. Klos ein Dankeschön für das Teamwork bei der Auswertung ihrer Meßdaten. An Michael noch einen RIESENDANK für die Hilfe beim Tippen.

Mir ist auch wichtig, den vielen Studenten, die ich in Praktikum oder Seminar betreut habe, und allen, die mir Fragen gestellt haben, zu danken. Durch diese Diskussionen habe ich immer selbst am meisten gelernt. Das Bild von Raupen, die an den Blättern knabbern, paßt daher nur, wenn man auch an die Schmetterlinge nach der Verpuppung denkt.

Schließlich gilt mein liebevoller Dank meiner Frau Claudia, die die Pflanze so rücksichtsvoll gepflegt hat.