



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

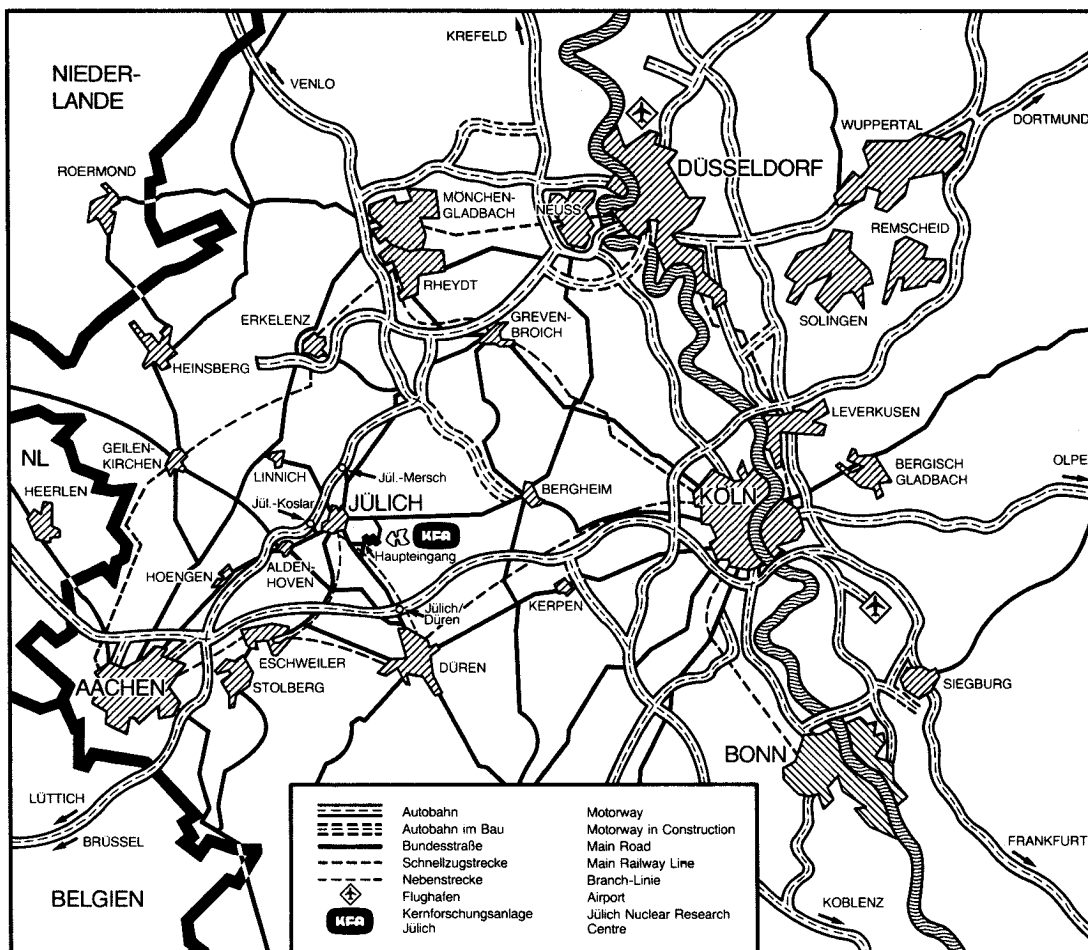
**Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik**

**Untersuchung dynamischer
Oberflächeneigenschaften und
zweidimensionaler Phasenübergänge
an einer reinen und adsorbatbedeckten
Pt(111)-Oberfläche mittels
hochaufgelöster He-Streuung**

von

K. Kern

**Jül – 2040
Januar 1986
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2040

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik JÜL – 2040

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556-0 kf d

**Untersuchung dynamischer
Oberflächeneigenschaften und
zweidimensionaler Phasenübergänge
an einer reinen und adsorbatbedeckten
Pt(111)-Oberfläche mittels
hochaufgelöster He-Streuung**

von

K. Kern

Abstract

The surface dynamics and the 2D-phases of clean and adsorbate covered Pt(111) has been investigated by high resolution He-scattering. The He-beam technique offeres a unique possibility to characterize 2D-phases and to monitor their mutual transitions, irrespective of the nature of the substrate and without any damaging.

The dispersion of the vibrational modes of the Pt(111)-surface in the absence of impurities as well as in the presence of oxygen and xenon has been measured by inelastic helium scattering. A significant asymmetry between the two crystal directions $\bar{\Gamma}\bar{M}$ and $\bar{\Gamma}\bar{K}$ of the clean surface is observed. The measured surface phonon dispersions are compared with theoretical calculations based on a nearest neighbor central force model. The agreement between theory and experiment is good, if the intralayer force constant of the Pt-atoms in the first layer is reduced to forty percent of its value in the bulk. The analysis shows that we have been able to observe a mode which has its maximum amplitude in the second layer.

In the case of the ordered $p(2 \times 2)$ superstructure, the additional dispersion branch appearing as a result of the Brillouin zone folding was also measured. The experimental results show the first direct evidence for the appearance of a surface Rayleigh phonon gap at the new zone boundary. The gap energy was determined to be ~ 0.6 meV at the $\bar{M}_0$ -point. Lattice dynamical calculations show that this relatively large gap is due to bond stretching interactions between adsorbate and substrate atoms.

Previous measurements have shown that the presence of disordered oxygen on metal surfaces (O/Ni(100)) has a negligible influence on the Rayleigh dispersion curve. We have measured the dispersion curve on a Pt(111) surface in the presence of disordered oxygen, which according to ion scattering data is located subsurface. The frequency of the Rayleigh phonons at the $\bar{M}$ -point is 12% below the clean surface value. This corresponds to a reduction of the interlayer force constant k_{12} by about 30% and thus supports the subsurface location of the oxygen atoms.

The surface phonon dispersion of 1-, 2-, 3-, and 25-layer Xe-films has been measured along the $\bar{\Gamma}\bar{M}$ and $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -azimuth. The monolayer shows a dispersionless mode, which is typical for independent vibrating atoms (Einstein oscillator). On the other hand, the 25-layer Xe-film shows a distinct Rayleigh-wave. The substantial differences between the surface phonon dispersion curves of 1-, 2-, 3- and 25-layer Xe films gives the possibility to measure phase equilibria between the different layers.

The thermodynamic properties of the 2D-Xe gas and of monolayer, bilayer and bulk Xe films were investigated under quasi-equilibrium conditions with the 3D-Xe gas. The phase diagram, the lattice spacings, the isosteric and latent heats of adsorption were determined. The structural analysis shows that Xe films up to one full monolayer exhibit on Pt(111) a variety of structural phases: commensurate, incommensurate and incommensurate rotated. This is the first time that all these phase are observed for a noble gas/metal system. Moreover the existence of a commensurate $\leftrightarrow$ incommensurate transition, induced by varying the surface temperature at constant coverage, is experimentally demonstrated ($T_{IC} \approx 57\text{-}60\text{K}$) for the first time. The detailed monitoring of various C-I transitions (vs. Xe coverage, surface temperature and 3D-Xe pressure) shows marked deviations from the behavior observed so far for Kr/Graphite. It seems that the slightly compressed domains and not the domain walls are the first to rotate in the incipient stage of the transition. The results call for a more detailed theoretical consideration.

The growth of multilayer Xe-films on Pt(111) has also been studied. The analysis of the data shows that in the studied temperature range (25-50 K) the adsorbed Xe behaves as type 1 film; i.e. complete wetting occurs, characterized by a layer-by-layer growth. All Xe-films (1,2,3,5 and 25-Xe layers) are build of large domains ($\sim 300 \text{ \AA}$) which are rotated by $\pm 3^\circ$ with respect to the $R30^\circ$ commensurate structure (Novaco-McTague orientational instability); i.e. the monolayer structure effectively determines the structure of the multilayer films.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Oberflächendynamik	4
2.1 Oberflächenphononen	4
2.2 Kontinuumtheorie	6
2.3 Gitterdynamik	8
2.4 Messung von Oberflächenphononen	17
3. Zweidimensionale Phasenübergänge	25
3.1 Zweidimensionale Adsorbatphasen	25
3.2 C $\leftrightarrow$ I Übergang	28
3.3 Rotationsepitaxie	36
3.4 Das zweidimensionale Schmelzen	40
3.5 Helium-Beugung als Sonde zur Untersuchung zweidimensionaler Phasenübergänge	43
4. Experimentelles	48
5. Die reine Pt(111)-Oberfläche	54
5.1 Einführung	54
5.2 Atom-Oberflächen Potential und Phononenintensität	58
5.3 Phononendispersion von Pt(111)	65

	Seite
6. Sauerstoff-Adsorption auf Pt(111)	82
6.1 Einführung	82
6.2 Die $p(2 \times 2)O$ -Pt(111)-Oberstruktur	83
6.3 Die "Oxid"-Phase	90
7. Xenon-Adsorption auf Pt(111): Adsorbatphasen	98
7.1 Einführung	98
7.2 Thermodynamik der Xenon Adsorption	98
7.3 Struktur der 2D-Xe Festphasen	113
7.4 2D-Phasenübergänge des Xe	123
8. Struktur und Dynamik von Xe-Adschichten auf Pt(111)	134
8.1 Einführung	134
8.2 Struktur der Xe-Adschichten	134
8.3 Phononendispersion der Xe-Adschichten	140
9. Zusammenfassung und Ausblick	151
10. Literaturverzeichnis	155

1. Einleitung

Die Molekularstrahlstreuung an Festkörperoberflächen hat sich in den letzten zehn Jahren zu einer bedeutenden Analysenmethode in der Oberflächenphysik und -chemie entwickelt. Im Laufe dieser Zeit haben eine Reihe von Laboratorien die Methode zum Studium verschiedener reiner und adsorbatbedeckter Festkörperoberflächen eingesetzt. Gleichwohl ist die physikalische Idee sehr alt; sie geht zurück auf die bemerkenswerten Arbeiten von Stern und Mitarbeitern Ende der zwanziger Jahre, die mit Hilfe der ersten Atom- und Molekülbeugungsexperimente an Alkalihalogenidoberflächen die Wellennatur des Atoms und Moleküls nachwiesen /1-5/. In den folgenden 35 Jahren geriet die Methode nahezu in Vergessenheit. Erst die Revolutionierung der Molekularstrahltechnik durch die Entwicklung intensiver, monochromatischer Düsenstrahlen /6-8/ und hochsensitiver Detektoren /9/ sowie die Entwicklung der Ultra-Hochvakuum Technik, welche die Herstellung von "reinen" und reproduzierbaren Oberflächen erlaubte, schufen eine solide Basis für die breite Anwendung der Methode. Der in den siebziger Jahren folgende Molekularstrahl-Boom ist im wesentlichen in den spezifischen Eigenschaften der Molekularstrahlen begründet: als Sonde sind sie nahezu inert (meist werden Edelgasstrahlen mit mittleren Energien im meV-Bereich verwendet), das heißt absolut zerstörungsfrei; bei leicht zugänglichen Quellentemperaturen ist die Wellenlänge ($\lambda \approx 0.57 \text{ \AA}$ für He bei Raumtemperatur) gut geeignet für Beugung an der Kristalloberfläche /1-5,10/; die Streuung ist extrem sensitiv in Bezug auf Ordnungs- Unordnungs-Phänomene /11/ oder auf Energieverluste im meV-Bereich (Phononen) /12/, vor allem ist sie absolut oberflächensensitiv. Erwartet man von einer idealen Sonde, daß sie möglichst viele meßbare Änderungen ihrer eigenen charakteristischen Parameter bei möglichst wenigen sowie geringsten Änderungen der Probe erfährt, so ist der Molekularstrahl sicherlich die ideale Oberflächensonde. Den aktuellen Entwicklungsstand sowie eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten der Methode findet man in einer Reihe von kürzlich erschienenen Übersichts-Artikeln /13-20/.

In dieser Arbeit wird die Streuung thermischer Helium-Atome zur Untersuchung der Oberflächendynamik sowie zweidimensionaler Phasenübergänge genutzt. Beide Phänomene sind derzeit von außerordentlichem Interesse im Be-

reich der physikalischen und chemischen Grundlagenforschung, wenn auch aufgrund gänzlich unterschiedlicher Motivationen. Das Studium der Dynamik reiner und adsorbatbedeckter Festkörperoberflächen führt zu einem detaillierten Verständnis der interatomaren Kräfte an der Oberfläche und liefert damit fundamentale Informationen, die zum Verständnis a) von Transportphänomenen durch oder in der Oberfläche, b) der Relaxationen und Rekonstruktionen der Oberfläche und c) des Adsorptionsverhaltens (z.B. in der heterogenen Katalyse) notwendig sind /12, 21-23/. Das große Interesse an zweidimensionalen Systemen und ihren Phasenübergängen liegt insbesondere in der reduzierten Dimensionalität begründet. Die zweidimensionale Geometrie erlaubt theoretische "ab-initio" Analysen zweidimensionaler Festkörper oder Flüssigkeiten und ihrer Phasenübergänge, die im Dreidimensionalen kaum möglich sind. Einen Einblick in die Vielfalt und die Faszination der zweidimensionalen Phänomene findet man in den Referenzen /24-27/. Eng verknüpft mit der Frage nach der Struktur zweidimensionaler Adsorbatphasen ist das Wachstum dünner Filme. Die Art des Wachstums wird entscheidend durch den Misfit zwischen der Struktur der Monoschicht und der Struktur des zu wachsenden 3D-Kristalls bestimmt. Nur wenn der Misfit klein ist, oder bestimmte Mechanismen innerhalb der ersten Adsichten (Pseudomorphismus, Misfit-Dislokationen oder Rotationsepitaxie) eine Kompensation des Misfits bewirken, wird epitaktisches Wachstum möglich.

In Kapitel 2 werden die Grundzüge der Gitterdynamik von Oberflächen sowie die experimentelle Bestimmung der Dispersion der Oberflächenphononen mit inelastischer He-Streuung erläutert. Die generellen Eigenschaften zweidimensionaler physisorbierter Adsorbatphasen sowie die Möglichkeit ihrer Untersuchung mit elastischer He-Streuung werden in Kapitel 3 behandelt. In Kapitel 4 wird die experimentelle Anordnung erläutert.

Die Messungen der Dispersion der Schwingungsmoden der Pt(111)-Oberfläche mittels inelastischer He-Streuung entlang des $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Azimuts der zweidimensionalen Brillouinzone werden in Kapitel 5 vorgestellt. Die Ergebnisse werden mit einem einfachen gitterdynamischen Modell analysiert. In Kapitel 6 wird der Einfluß der Sauerstoff-Adsorption auf die Phonondispersion der Pt(111)-Oberfläche untersucht. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die p(2x2)O-Struktur und die "Oxid"-Phase.

In Kapitel 7 werden die thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften physisorbierter Xe-Monoschichten auf Pt(111) sowie deren 2D-Phasenübergänge mit hochaufgelöster He-Beugung untersucht. Das Wachstum, die Struktur sowie die Schwingungsdynamik von Xe-Filmen unterschiedlicher Dicke (1,2,3,5 und 25 Xe-Schichten) wird in Kapitel 8 behandelt. Die schwingungsdynamischen Ergebnisse werden mit einfachen gitterdynamischen Rechnungen verglichen.

2. Oberflächendynamik

2.1. Oberflächenphononen

Als Oberflächenphonon bezeichnet man eine lokalisierte Schwingungsanregung eines halbumendlichen Festkörpers, die sich dadurch auszeichnet, daß sie Wellencharakter in den beiden Richtungen parallel zur Oberfläche hat und exponentiell senkrecht zur Oberfläche ins Volumen des Kristalls abfällt. Dieses Verhalten ist eine direkte Folge der Aufhebung der Translationsinvarianz an der Oberfläche; die Translationssymmetrie wird auf die beiden Richtungen parallel zur Oberfläche reduziert. Obwohl das Bild der Oberflächenphononen in sehr abstrakter Weise aus der Gitterdynamik halbumendlicher Festkörper entstammt, hat es sich als außerordentlich nützlich für die angewandte Forschung im Bereich der Oberflächenphysik und -chemie erwiesen.

Das Studium von Oberflächenschwingungen geht auf die Untersuchungen von Lord Rayleigh im Jahr 1887 zurück. Er sagte die Existenz von akustischen Oberflächenwellen in einem isotropen elastischen Kontinuum, die heute seinen Namen tragen, voraus. Als "akustisch" bezeichnet man alle Oberflächenwellen, deren Frequenz für kleine Wellenvektoren Q gegen Null geht. Alle anderen Moden, die bei $Q = 0$ eine von Null verschiedene Frequenz haben, werden "optisch" genannt. 1911 untersuchte Love /29/ Oberflächenwellen in makroskopischen Filmen, die auf andersartige Substrate aufgebracht sind; und Stonley /30/ behandelte 1924 Wellen, die sich entlang der Phasengrenze zweier Materialien fortbewegen können. Rayleigh-, Love- und Stonleywellen zeigten sich besonders nützlich bei der Erklärung seismischer Phänomene. Trotz dieser langen Tradition gelang erst 1965 die erste experimentelle Anregung von Oberflächenwellen mit sogenannten "comb-shaped electrode transducers" /31/. Seitdem führte die stürmische Entwicklung der Elektronik zu einer Vielzahl von Anwendungen der Oberflächenwellen /32/, so zum Beispiel in Schmalbandfiltern /33/ oder akustischen delay lines /34/. Von mehr fundamentalem Interesse sind die Wechselwirkungen der Oberflächenphononen mit Atomen und Molekülen, die auf die Oberfläche treffen. Akkommodation und Haftung dieser Teilchen werden in entscheidender Weise durch die Kopplung zum "Phononenbad" der Oberfläche beeinflusst /35/. Auch die Rekonstruktion von Oberflächen ist zumindest teilweise durch Eigenschaften von Oberflächenphononen bestimmt /36-39/.

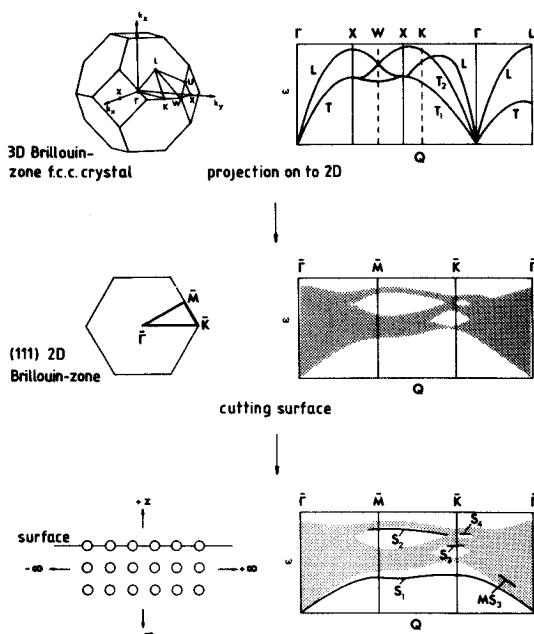


Abbildung 1. : Schema der Entstehung der spezifischen Oberflächenmoden einer (111) fläche eines f.c.c. Kristalls.

Das Phononenspektrum einer Festkörperoberfläche besteht aus dem Volumenband, das durch die Projektion der Volumenphononen auf die zweidimensionale Brillouinzone der jeweiligen Oberfläche entsteht, und den durch die Brechung der Translationssymmetrie entstehenden spezifischen Oberflächenzweigen. Abb. 1 verdeutlicht das schematisch am Beispiel eines f.c.c. Kristalls. Die theoretischen Dispersionskurven für die f.c.c.(111) Fläche in Abb. 1c stammen von Allen, Alldrede und de Wette /40/. Diese Autoren analysierten als erste systematisch das Schwingungsspektrum niedrig indizierter Flächen von f.c.c. Kristallen in quasiharmonischer Näherung mit einem Lennard-Jones Potentialansatz. Die durchgezogenen Linien, die mit S_1 - S_4 bezeichnet sind, stellen Oberflächenmoden dar. Die Dispersionskurven dieser "reinen" Oberflächenmoden existieren lediglich außerhalb oder in Lücken der Volumenbänder gleicher Symmetrie. Innerhalb eines Volumenbandes können andererseits Moden existieren, deren maximale Amplitude zwar in der Oberfläche liegt, die jedoch eine nicht verschwindende Amplitude im Volumen

haben; solche Moden bezeichnet man als Oberflächenresonanzen. Die Mode MS_3 ist ein Beispiel einer solchen Resonanz. Von besonderem Interesse ist die niedrigste Mode S_1 , die unterhalb der transversalen akustischen Volumenkante verläuft; sie ist ein Beispiel der bereits erwähnten Rayleighwelle. In dieser Mode schwingen die Oberflächenatome vorzugsweise in der Ebene, die durch die Oberflächennormale und die Fortpflanzungsrichtung aufgespannt wird, die sogenannte Sagittalebene. In den folgenden beiden Kapiteln werden die wesentlichen Techniken zur theoretischen Berechnung der Dispersion von Oberflächenmoden unter besonderer Berücksichtigung von f.c.c.(111) Flächen erläutert. Die elementarste Methode ist die Lord Rayleighs /28/, welche die Gleichungen der Elastizitätstheorie im Kontinuumslimit ($\lambda \rightarrow \infty$) löst; ihre Grundzüge werden kurz in Abschnitt 2.2 behandelt. Die Berechnung der Dispersionskurven für kleine Wellenlängen ($\lambda \rightarrow 2a$; a = Gitterkonstante) erfordert gitterdynamische Methoden /41/, auf die in Abschnitt 2.3 unter besonderer Berücksichtigung der Schichten-Methode /42-48/ und der Methode der Greenschen Funktionen /49-55/ eingegangen wird.

2.2 Kontinuumtheorie

Die Kontinuumsapproximation ist gültig für große Wellenlängen, d.h. in der Umgebung von $\bar{\Gamma}$, dem Zentrum der zweidimensionalen Brillouinzone. Lord Rayleigh entdeckte, daß Wellen, die sich parallel zur Oberfläche fortpflanzen und exponentiell ins Volumen abfallen, Energie entlang der Oberfläche transportieren können. Die Frequenz ω_R dieser Rayleighwellen ist durch

$$\omega_R = C_R Q_{\parallel} \quad (2.2.1)$$

gegeben, mit $Q_{\parallel}$ dem Wellenvektor in Fortpflanzungsrichtung parallel zur Oberfläche und C_R der Schallgeschwindigkeit dieser Oberflächenwelle, welche die einzige Lösung der Gleichung

$$\left(\frac{C_R^2}{C_t^2}\right)^3 - 8\left(\frac{C_R^2}{C_t^2}\right)^2 + 8\left(3 - \frac{2C_t^2}{C_l^2}\right) \frac{C_R^2}{C_t^2} - 16\left(1 - \frac{C_t^2}{C_l^2}\right) = 0 \quad (2.2.2)$$

mit $C_R/C_t < 1$

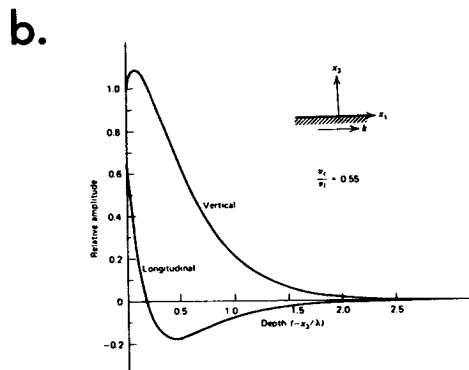
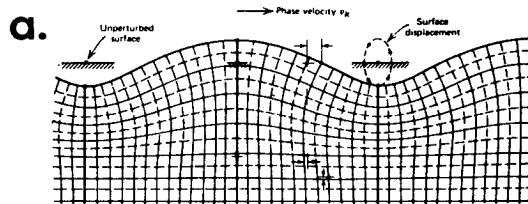


Abbildung 2. : a. Verzerrung eines quadratischen Gitters parallel zur Sagittalebene durch eine Rayleighwelle, nach /56/.
b. Relative Amplituden der vertikalen und longitudinalen Auslenkung der Rayleighwelle als Funktion der Eindringtiefe ins Volumen, nach /56/.

ist. C_t und C_l sind dabei die transversale und longitudinale Volumenschallgeschwindigkeit. Physikalisch sinnvolle Werte für das Verhältnis C_R/C_t reichen von 0.96 für $(C_l^2/C_t^2) = \infty$ (inkompressible Festkörper) bis zu 0.69 für $(C_l^2/C_t^2) = 4/3$ (Stabilitätsgrenze für einen elastischen Körper). Die Atomauslenkungen der Rayleighwelle beschreiben Ellipsen in der Sagittalebene. Die Abklinglänge der Welle ins elastische Volumen ist von der Größenordnung der Wellenlänge $\lambda = (2\pi/Q_\parallel)$. Abbildung 2 zeigt das Auslenkmuster und die Eindringtiefe nach Farnell /56/. Die bisherigen Überlegungen gelten für einen isotropen Körper. Im Falle eines anisotropen Materials können sogenannte generalisierte Rayleighwellen existieren; diese zeigen ein exponentiell gedämpftes sinusoidales Abklingen ins Volumen. Anisotrope Materialien haben zudem Lösungen der elastischen Gleichungen, welche schwach parallel zur Oberfläche abklingen und langsam ins Volumen anwachsen. Solche Moden bezeichnet man als Pseudo-Oberflächenwellen oder "leaky"

Oberflächenwellen /57/. Sowohl generalisierte Rayleighwelle als auch Pseudo-Oberflächenwelle wurden zum Beispiel auf einer Kupfer(100)-Fläche nachgewiesen /58/.

2.3 Gitterdynamik

Wenn die Wellenlänge der Oberflächenwellen klein ist, d.h. in der Größenordnung der Gitterkonstanten, ist die Kontinuumsnäherung nicht länger gültig. Dies ist der Fall für Frequenzen von 10^{11} Hz oder größer. Die Grenze liegt zwar deutlich höher als die Frequenzen der Oberflächenwellen, welche in elektronischen Bauelementen von Bedeutung sind, doch fast alle Oberflächenmoden, die von fundamentalem Interesse in der Oberflächenphysik oder -chemie sind, haben Frequenzen typisch in der Größenordnung einiger Terahertz. Eine umfassende Behandlung der Oberflächenschwingungen in diesem Bereich ist nur mit gitterdynamischen Methoden möglich. Gitterdynamische Rechnungen sind zudem auch im langwelligen Grenzfall unvermeidbar, will man lokale Relaxationen oder Rekonstruktionen der Oberfläche oder den Einfluß adsorbierter Moleküle berücksichtigen. Um die Dispersion der Oberflächenmoden zu bestimmen, wird die Bewegungsgleichung der Atome aufgestellt und diese entweder numerisch (Schichtenmethode) oder analytisch (Methode der Greenschen Funktionen) gelöst. In erster Näherung wird dabei die Wechselwirkung zwischen den Atomen als harmonisch betrachtet.

Die Position eines beliebigen Atoms im Gitter ist:

$$\vec{R}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) = \vec{R}_0(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) + \vec{u}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) \quad (2.3.1)$$

Hierbei sind die einzelnen Atome nach der Kristallschicht ℓ_z (in Bezug auf die Oberfläche ($\ell_z = 1$)) und nach dem Gittervektor parallel zur Oberfläche $\vec{\ell}_{\parallel}$ indiziert; $\vec{u}$ ist die Abweichung des schwingenden Atoms aus seiner Gleichgewichtslage $\vec{R}_0$. Die totale kinetische Energie des schwingenden Gitters ist

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z, \alpha} m(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) \dot{u}_{\alpha}^2(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) \quad , \quad (2.3.2)$$

wobei m die Masse des jeweiligen Atoms ist und α die kartesischen Koordinaten von $\vec{u}$ numeriert. Unter der Annahme, daß die totale potentielle Energie Φ als Funktion der kartesischen Koordinaten der Atompositionen ausgedrückt werden kann ("adiabatische" Näherung), erhält man für kleine Abweichungen von $\vec{u}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z)$ nach Taylor-Entwicklung um die Gleichgew.-Lage $u_{\alpha}=0$

$$\begin{aligned} \Phi \approx \Phi_0 + \sum_{\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z, \alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z)} u_{\alpha}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z, \alpha} \sum_{\vec{\ell}'_{\parallel}, \ell'_z, \beta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) \partial u_{\beta}(\vec{\ell}'_{\parallel}, \ell'_z)} u_{\alpha}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) u_{\beta}(\vec{\ell}'_{\parallel}, \ell'_z) \quad , \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

wobei Φ_0 die statische potentielle Energie des Gitters ist. Aufgrund der harmonischen Näherung können höhere Terme als der quadratische vernachlässigt werden. Der negative Gradient $-\partial\Phi/\partial u_{\alpha}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z)$ ist die Kraft, die auf das Gitteratom $(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z)$ in α -Richtung wirkt. In der Gleichgew.-Lage $u_{\alpha}=0$ wirkt nach Definition keine Kraft und die Hamiltonfunktion des harmonischen Kristalls lautet:

$$\begin{aligned} H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z, \alpha} m(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) \dot{u}_{\alpha}^2(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z, \alpha} \sum_{\vec{\ell}'_{\parallel}, \ell'_z, \beta} \\ \Phi_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}') u_{\alpha}(\vec{\ell}) u_{\beta}(\vec{\ell}') \quad , \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

wobei das Paarpotential $\Phi_{\alpha\beta}$ gegeben ist durch

$$\Phi_{\alpha\beta}(ij) = \delta_{ij} \sum_{j'} K_{\alpha\beta}(ij') - (1-\delta_{ij}) K_{\alpha\beta}(ij) \quad (2.3.5)$$

mit der effektiven Kraftkonstanten $K_{\alpha\beta}$

$$K_{\alpha\beta}(ij) = \frac{\Phi'_{ij}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \delta_{\alpha\beta} + \left(\Phi''_{ij} - \frac{\Phi'_{ij}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) \vec{n}_\alpha(ij) \vec{n}_\beta(ij) \quad , \quad (2.3.6)$$

wobei Φ' und Φ'' die erste und zweite Ableitung des Paarpotentials und $\vec{n}$ der Einheitsvektor von Atom i nach Atom j ist. Im folgenden wollen wir nur Nächste-Nachbarn Wechselwirkungen berücksichtigen. Gleichgewichtsbedingungen fordern dann, daß die erste Ableitung des Paarpotentials verschwindet, d.h.:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{l}') = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(\vec{l}) \partial u_\beta(\vec{l}')} \quad (2.3.7)$$

Die Bewegungsgleichung folgt sofort:

$$m(\vec{l}) \ddot{u}_\alpha(\vec{l}) = - \sum_{\vec{l}', \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{l}') u_\beta(\vec{l}') \quad (2.3.8)$$

Einführung von massereduzierten Variablen $w_\alpha(\vec{l}) = \sqrt{m(\vec{l})} \cdot u_\alpha(\vec{l})$ führt Gleichung (2.3.8) über in

$$w_\alpha(\vec{l}) = - \sum_{\vec{l}', \beta} D_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{l}') w_\beta(\vec{l}') \quad (2.3.9)$$

mit $D_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{l}') = \Phi_{\alpha\beta}(\vec{l}, \vec{l}') / (m(\vec{l})m(\vec{l}'))^{1/2}$, der sogenannten dynamischen Matrix. Gleichung (2.3.9) stellt ein unendliches System linearer Differentialgleichungen dar.

Wir können die Translationssymmetrie in der Oberfläche ausnutzen, indem wir $\vec{l}$ durch $\vec{l}_\parallel, l_z$ ausdrücken. Aufgrund der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche hängt die dynamische Matrix nur von der Differenz zwischen $\vec{l}_\parallel$ und $\vec{l}'_\parallel$ ab. Sei $\vec{Q}_\parallel$ ein Wellenvektor parallel zur Oberfläche, dann führt die Lösung der Form

$$w_\alpha(\vec{l}) = w_\alpha(\vec{Q}_\parallel; l_z) \exp(i\vec{Q}_\parallel \cdot \vec{R}_0(\vec{l}) - i\omega t) \quad (2.3.10)$$

eingesetzt in Gleichung (2.3.9) zu

$$\omega^2 w_\alpha(\vec{Q}_\parallel, \ell_z) = \sum_{\ell'_z, \beta} d_{\alpha\beta}(\vec{Q}_\parallel; \ell_z, \ell'_z) w_\beta(\vec{Q}_\parallel; \ell'_z) \quad (2.3.11)$$

mit

$$d_{\alpha\beta}(\vec{Q}_\parallel, \ell_z, \ell'_z) = \sum_{\vec{\ell}_\parallel} D_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}') \exp[i\vec{Q}_\parallel \cdot (\vec{R}_0(\vec{\ell}') - \vec{R}_0(\vec{\ell}))] \quad (2.3.12)$$

Die Summe $d_{\alpha\beta}$ läuft über alle $\vec{\ell}'$, und da $D_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}')$ die Periodizität der Oberfläche beinhaltet, ist es klar, daß die Matrix $d_{\alpha\beta}$ nur noch von $\vec{Q}_\parallel$, ℓ'_z und ℓ_z , aber nicht mehr von $\vec{\ell}$ abhängt. Man bezeichnet $d_{\alpha\beta}$ auch als die teilweise Fourier-transformierte Matrix. Mit Gleichung (2.3.11) hat man ein homogenes lineares Gleichungssystem in $w_\alpha(\vec{Q}_\parallel; \ell_z)$, das für die jeweiligen Werte von ω^2 eine nichttriviale Lösung besitzt, für welche die Determinante der Koeffizienten verschwindet

$$|d_{\alpha\beta}(\vec{Q}_\parallel; \ell_z, \ell'_z) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell_z \ell'_z}| = 0 \quad (2.3.13)$$

Dies ist die charakteristische Gleichung der Matrix $d_{\alpha\beta}$. Numerieren wir die Eigenwerte der Matrix mit $s = 1, 2, \dots, 3N_L$ (wobei N_L die Zahl der Kristallschichten angibt), so können wir Gleichung (2.3.11) schreiben:

$$\omega_s^2 e_\alpha^{(s)}(\vec{Q}_\parallel; \ell_z) = \sum_{\ell'_z, \beta} d_{\alpha\beta}(\vec{Q}_\parallel; \ell_z, \ell'_z) e_\beta^{(s)}(\ell'_z) \quad , \quad (2.3.14)$$

wobei $e_\alpha^{(s)}(\vec{Q}_\parallel; \ell_z)$ die Eigenvektoren der Matrix $d_{\alpha\beta}$ sind, die zu den Eigenwerten ω_s^2 gehören. Aufgrund der Hermitizität der dynamischen Matrix $d_{\alpha\beta}$ sind die Eigenwerte reell, die Eigenfunktionen erfüllen die Orthogonalitätsrelation.

Die Lösung von Gleichung (2.3.14) liefert die Dispersion der Oberflächenmoden. Dafür benötigt man jedoch die Kenntnis der Kraftkonstanten $K_{\alpha\beta}$ im Volumen und an der Oberfläche des Kristalls. Die Bestimmung von $K_{\alpha\beta}$ ist auf zwei Methoden beschränkt:

- (1) Ab initio Berechnung der elektronischen Grundzustandsenergie als Funktion der Kernausslenkungen; die zweite Ableitung der Energie nach der Kernausslenkung liefert die Kraftkonstante.
- (2) Anfitten der Kraftkonstanten an die Volumenphononen-Dispersion und die elastischen Konstanten. In erster Näherung werden dabei die Kraftkonstanten der Oberfläche denen des Volumens gleichgesetzt. Durch die Aufhebung der Translationsinvarianz an der Oberfläche ist es jedoch wahrscheinlich, daß sich die Kräfte innerhalb der Oberfläche und zwischen der ersten und zweiten Kristallschicht von den Volumenkräften unterscheiden. Dieser Tatsache kann nur durch Anfitten der theoretischen Dispersionskurven an die experimentellen Daten mit den Oberflächenkraftkonstanten als Fittparameter Rechnung getragen werden.

Obwohl der Vorteil von Methode (1) offensichtlich ist, sind die meisten Berechnungen mit Methode (2) ausgeführt worden. Dies ist vor allem in der nicht befriedigenden Kenntnis des interatomaren Potentials für Metalle begründet.

Die einfachste gitterdynamische Technik zur Berechnung der Oberflächenmoden ist die Schichtenmethode /42-48/. Dabei wird der Kristall durch eine definierte Anzahl von Schichten simuliert. Die Schwingungsmoden werden dann durch Diagonalisierung der dynamischen Matrix $d_{\alpha\beta}$ erhalten, wobei ein Schichtpaket von N_L Schichten $3N_L$ Moden für jeden Eigenvektor $\vec{Q}_\parallel$ besitzt.

Bevor wir das Ergebnis einer Schichtenrechnung für die Pt(111)-Fläche diskutieren, wollen wir uns kurz mit den gruppentheoretischen Eigenschaften einer (111) f.c.c. Oberfläche vertraut machen. Abb. 3a stellt das reale und reziproke Gitter einer solchen Fläche dar. Eine wichtige Eigenschaft einer (111) f.c.c. Oberfläche ist die Existenz von zwei verschiedenen dreizähligen Lochpositionen. In der einen Position (hcp) befindet sich ein Atom in der zweiten Schicht direkt unterhalb, während in der zweiten Position (fcc) kein solches Atom in der zweiten Schicht existiert. Aufgrund dieser zwei verschiedenen Lochpositionen ist die Symmetriegruppe der (111) f.c.c.

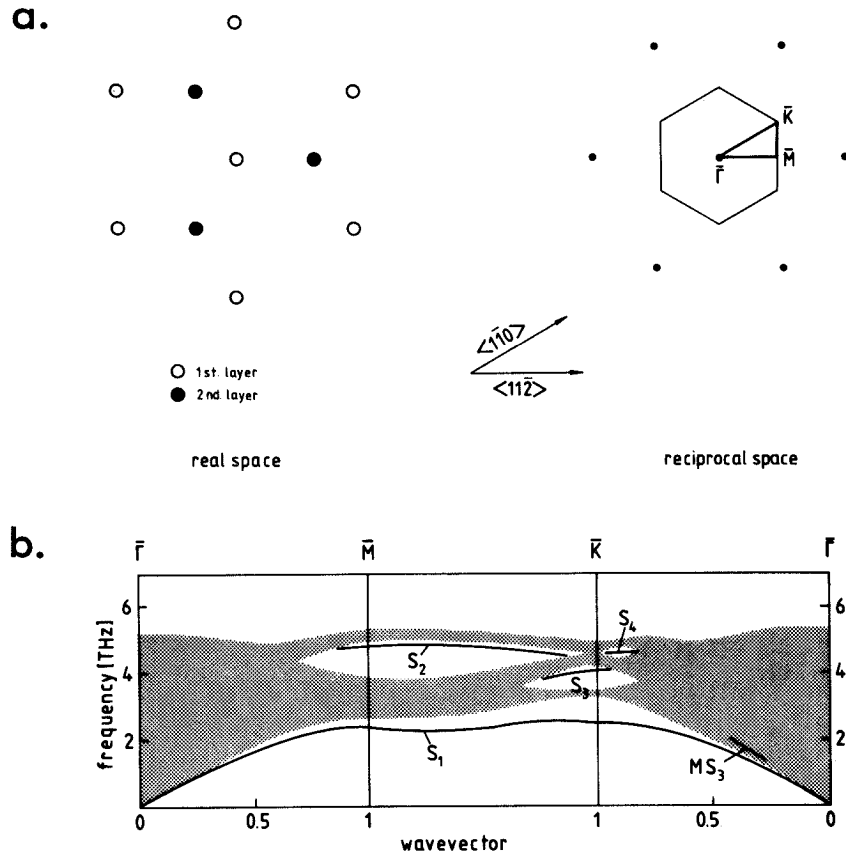


Abbildung 3. : a. Reales und reziprokes Gitter der (111) Oberfläche eines f.c.c. Kristalls. Das Dreieck $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ ist das irreduzible Element der 2D- Brillouinzone.
b. Phononenspektrum der (111) Oberfläche von Platin nach /46/. Die Oberflächenmoden sind durch Linien dargestellt, während die Volumenzustände die gepunkteten Flächen sind.

Fläche von C_{6v} auf C_{3v} reduziert, d.h. sie hat eine dreizählige Drehachse senkrecht zur Oberfläche und drei Spiegelebenen, welche die Hauptdrehachse enthalten. Die Spiegelebenen fallen im reziproken Raum mit der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung der zweidimensionalen Brillouinzone zusammen. Der $\bar{M}$ -Punkt selbst hat C_{2v} -Symmetrie. Die $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der Brillouinzone fällt hingegen mit keiner Spiegelebene zusammen, und der $\bar{K}$ -Punkt besitzt C_3 -Symmetrie, enthält also keine Spiegelemente. In der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung ist von besonderer Bedeutung, daß die Sagittalebene gleichzeitig eine Spiegelebene ist, wodurch die Eigenmoden in dieser Richtung in zwei unabhängige Klassen, die geraden und die ungeraden Moden zerfallen. Gerade Moden sind solche, deren Polarisationsvektor in der Sagittalebene liegt, während bei den ungeraden Moden der Polarisationsvektor in der Oberflächenebene, senkrecht zur Sagittalebene,

liegt. Solche Moden bezeichnet man auch als "shear horizontal". Die $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung fällt hingegen mit keiner Spiegelebene zusammen, d.h. hier sind die Schwingungsmoden nicht entkoppelt, die Phononendispersion sollte ungleich komplexer sein.

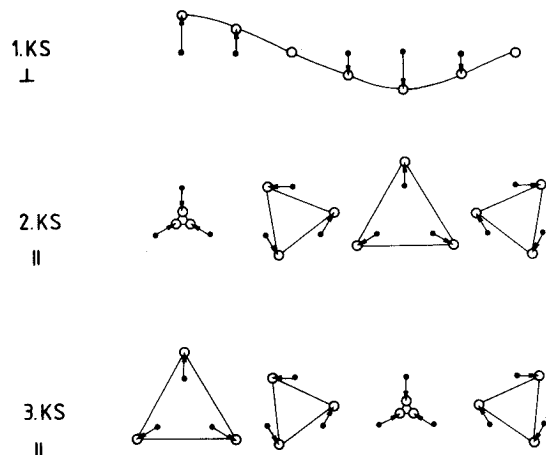


Abbildung 4. : Bewegungsmuster der Atome der 1., 2. und 3. Kristallschicht der Rayleighwelle im $\bar{K}$ -Punkt.

Das Ergebnis einer Schichten-Rechnung für Pt(111) in der Nächste-Nachbarn-Näherung /46/ ist in Abbildung 3b gezeigt. In dieser Rechnung wurden Volumen- und Oberflächenkraftkonstanten gleichgesetzt. Die in Anlehnung an Allen et al. /40/ mit S_1 , S_2 etc. bezeichneten Moden liegen alle außerhalb oder in Lücken des Volumenbandes und sind reine Oberflächenschwingungen. S_1 ist eine generalisierte Rayleighwelle, die innerhalb der gesamten zweidimensionalen Brillouinzone existiert. S_1 ist vorwiegend senkrecht zur Oberfläche polarisiert; entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ ist sie ausschließlich senkrecht polarisiert. S_2 entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{M}\bar{K}$, sowie S_4 entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ sind vorwiegend longitudinal polarisiert. S_3 ist eine Mode mit shear horizontalem Charakter. Die S_1 Mode im $\bar{M}$ -Punkt entspricht einer Schwingung, bei der alternierend $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Reihen von Pt-Atomen, mit einer Phasenverschiebung von π , senkrecht zur Oberfläche schwingen. Im $\bar{K}$ -Punkt ist die Schwingung wegen der fehlenden Entkopplung zwischen geraden und ungeraden Moden weniger anschaulich. Hier bewegen sich die Atome in den Schichten $z = 1, 4, 7, 10, \dots$, d.h. auch die Oberflächenatome selbst zwar senkrecht, die Atome in den anderen Schichten bewegen sich hingegen zirkular planar. Abb. 4 verdeutlicht dies schema-

tisch. Jedes Atom einer (111) f.c.c. Fläche hat drei nächste Nachbarn in der unterliegenden Schicht. Bewegt sich nun ein Atom der Oberfläche aufwärts, so schrumpft das Dreieck der nächsten Nachbarn in der zweiten Schicht, das der dritten Schicht vergrößert sich.

Neben den reinen Oberflächenmoden, die außerhalb der Volumenbänder liegen, existiert eine Mode, die innerhalb des Volumenbandes liegt. Diese Mode MS_3 hat dieselbe Symmetrie wie das Volumenband und mischt mit diesem. Wie bereits erwähnt, bezeichnet man solche Moden als Resonanzen. In Schichtenrechnungen sind Resonanzen im allgemeinen schwer zu erkennen, da sie dieselbe Symmetrie wie die Volumenbänder haben, in denen sie liegen. Auch in der Nähe der Zonenmitte, wo die Oberflächenmoden tief in den Kristall dringen, ist die Schichtenmethode problematisch. Beide Schwierigkeiten können durch die Verwendung einer großen Zahl von Atomschichten verringert werden.

Für eine Reihe von Problemen ist es von Vorteil, nicht nur die Dispersion der Oberflächenmoden, sondern auch Details der Resonanzen und der Volumenbänder in Form von Spektraldichten zu kennen. Dabei versteht man unter Spektraldichte die Frequenzverteilungsfunktion $f(\omega)$, wobei $f(\omega) d\omega$ die Anzahl der Moden im Intervall $[\omega, \omega+d\omega]$ wiedergibt.

Die Spektraldichte kann in der Form

$$\rho_{\alpha\beta}(\ell_z, \ell'_z; Q_{\parallel}, \omega) = \sum_S e_{\alpha}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \ell_z) e_{\beta}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \ell'_z)^* \delta(\omega - \omega_S) \quad (2.3.15)$$

geschrieben werden. Es ist möglich, Spektraldichten mit der Schichtenmethode zu berechnen. Es hat sich jedoch als günstiger erwiesen, die Methode der Fourier-transformierten Greenschen Funktionen anzuwenden, wodurch eine analytische Lösung des Problems möglich ist. Die Greensche-Funktion ist definiert durch

$$U_{\alpha\beta}(\ell_z, \ell'_z; \vec{Q}_{\parallel}, \omega) = \sum_S \frac{e_{\alpha}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \ell_z) e_{\beta}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \ell'_z)}{z^2 - \omega_S^2(\vec{Q}_{\parallel})}, \quad (2.3.16)$$

wobei z eine komplexe Frequenz ist, und die Summe sich über alle Moden des Wellenvektors $\vec{Q}_{\parallel}$ mit der Eigenfrequenz $\omega_S(\vec{Q}_{\parallel})$ erstreckt. Die Bewegungsgleichung der Greenschen Funktion ist

$$\begin{aligned} \omega^2 U_{\alpha\beta}(\ell_Z, \ell'_Z; \vec{Q}_{\parallel}, \omega) &= \sum_{\ell'_Z} \sum_{\gamma} d_{\alpha\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}; \ell_Z, \ell'_Z) U_{\gamma\beta}(\ell'_Z, \ell'_Z; \vec{Q}_{\parallel}, \omega) \\ &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell_Z \ell'_Z} \end{aligned} \quad (2.3.17)$$

Die Hierarchie der anfallenden Gleichungen wird dann mit einem exponentiellen Ansatz für das Abklingen ins Volumen analytisch gelöst; für eine detaillierte Beschreibung siehe Ref. /53,54/. Die Spektraldichte folgt als:

$$\rho_{\alpha\beta}(\ell_Z, \ell'_Z; \vec{Q}_{\parallel}, \omega) = i \frac{\omega}{\pi} [U_{\alpha\beta}(\ell_Z, \ell'_Z; \vec{Q}_{\parallel}, \omega + i\epsilon) - U_{\alpha\beta}(\ell_Z, \ell'_Z; \vec{Q}_{\parallel}, \omega - i\epsilon)] \quad (2.3.18)$$

Die Diagonalelemente der Spektraldichte repräsentieren das Quadrat der Amplitude der Auslenkung der Atome. Sie kann für verschiedene Kristallschichten und Schwingungsrichtungen berechnet werden. Die Größe ϵ ist der Dämpfungsparameter; für $\epsilon \rightarrow 0$ sind die Oberflächenmoden Deltafunktionen, während die Volumenzustände breite Bänder sind. Für endliche ϵ sind die Oberflächenmoden Lorentzfunktionen. Beispiele für Spektraldichten werden in Kapitel 5 und 6 gezeigt, wo die Ergebnisse für die Phononendispersion von reinem Pt(111) und sauerstoffbedecktem p(2x2)O/Pt(111) mit gitterdynamischen Rechnungen analysiert werden.

Ohne auf die eingehende Behandlung in Kapitel 6 und 8 vorgreifen zu wollen, soll abschließend noch kurz auf die Wirkung von Adsorbaten auf die Dispersion der Oberflächenphononen eingegangen werden. Dabei ist es nützlich, zwischen stark gebundenen (chemisorbierten) und schwach gebundenen (physisorbierten) Adsorbaten zu unterscheiden. Generell führt die Anwesenheit von Adsorbaten zu neuen Schwingungsmoden, die den zusätzlichen Freiheitsgraden entsprechen.

Im Fall chemisorbierter Adsorbate liegen diese neuen Moden oberhalb der Volumenbänder. Diese Moden liefern vor allem Informationen über die Bindungsenergie sowie die spezifische Position des Adatoms auf der Oberfläche. Aufgrund der Steifigkeit der chemischen Bindung werden die Schwingungen des Substrats im allgemeinen nur durch den Beladungseffekt des Adsorbats modifiziert. Chemisorbate können jedoch unter gewissen Bedingungen die Wechsel-

wirkungen innerhalb der Substratoberfläche bzw. der 1. und 2. Kristallschicht so stark verändern, daß Relaxationen bzw. Rekonstruktionen der Oberfläche auftreten, die sich natürlich in der Phononendispersion widerspiegeln.

Das Physisorptionspotential ist hingegen so flach und breit, daß die Rückstellkraft für die senkrechte Schwingung der Adatome sehr schwach ist und die entsprechenden Frequenzen sehr niedrig sind. Am Zonenrand liegen die Phononenfrequenzen physisorbierter Adsichten, im Gegensatz zu denen chemisorbierter Adatome, deutlich unter denen des Substrats.

2.4 Messung von Oberflächenphononen

Alle Methoden zur Analyse von Oberflächenschwingungen beruhen auf der Messung des Impuls- und Energieaustausches, den ein Teilchen erfährt, wenn es mit einem Oberflächenphonon wechselwirkt. Als Informationsträger dienen Photonen /59-62/, Neutronen /63-64/, Atome /65-71/ und Elektronen /72-77/. Während Photonen nur einen verschwindenden Impulsaustausch haben können, und so nur Phononen in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes anregen können, leidet die Neutronenstreuung unter ihrer mangelnden Oberflächenempfindlichkeit. So ist es erst in der jüngsten Vergangenheit durch die Entwicklung der inelastischen Helium- und der inelastischen Elektronenstreuung möglich, die Dispersion der Oberflächenphononen über die gesamte zweidimensionale Brillouinzone zu messen. Im folgenden wird die Methode der Atomstreuung behandelt, und am Ende des Kapitels ein kurzer Vergleich mit der Elektronenstreuung angestellt.

Obwohl die Atomstreuung bereits vor fast zwanzig Jahren /78/ als Methode vorgeschlagen wurde, gelang der entscheidende Durchbruch erst in jüngster Zeit durch die Benutzung hochmonochromatischer Helium-Düsenstrahlen /79-81/ als Atomstrahlquellen. Bei der Expansion eines unter hohem Druck stehenden Gases ins Vakuum entsteht eine Überschallströmung. Durch Ausblenden des Kerns aus dem Freistrahls mit einem Abschäler entsteht ein Strahl nicht miteinander wechselwirkender Teilchen. Die bei der Expansion auftretende Um-

wandlung ungerichteter thermischer Energie in gerichtete kinetische Energie führt zu einer Abkühlung des Gases um mehrere Größenordnungen. Ein solcher Molekularstrahl heißt Düsenstrahl [82,83]. Die Monochromasie des Strahls ist das Ergebnis der großen Zahl von Stößen, die die Teilchen während der Expansion erfahren: je größer die Zahl der Stöße, desto größer ist die Monochromasie, d.h. desto kleiner die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung $\Delta v/v$. Folglich können kleine Halbwertsbreiten durch hohe Gas-einlaßdrücke und/oder niedrige Quellentemperaturen erzeugt werden. Das letztere führt zu einer Erhöhung der Stoßzahl, da bei niedrigen Relativgeschwindigkeiten der Stoßquerschnitt von Atomen wächst. Durch Quanteneffekte ist dieser Anstieg für Helium besonders ausgeprägt; Halbwertsbreiten von 0.8 % (FWHM) werden hier erreicht; bei einem 18 meV Strahl entspricht das einer Energieauflösung von 0.29 meV (FWHM), die durchaus an die Energieauflösung in der optischen Spektroskopie heranreicht. Tabelle 1 gibt typische Parameter von Helium-Düsenstrahlen als Funktion der Quellentemperatur wieder, die mit der für die vorliegende Arbeit verwendeten Quelle erreicht werden. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit $\tilde{v}$ wurde dabei im Nullenthalpielimit einer unendlichen Expansion einatomiger Gase

$$\tilde{v} \approx \sqrt{\frac{5k_B T_0}{m}} \quad (2.4.1)$$

berechnet. Ein Novum der Helium-Düsenstrahlen ist es, daß Monochromasie und Intensität gleichzeitig um Größenordnungen gesteigert werden. Im allgemeinen steigt meist eine Eigenschaft auf Kosten der anderen.

Tabelle 1 Parameter des He-Düsenstrahls

T_0 [K]	E_i [meV]	$\tilde{v}$ [m/s]	k_i [1/Å]	λ_i [Å]	$\Delta E/\text{FWHM}$ [meV]
30	6.5	558	3.51	1.79	0.21
80	17.2	911	5.76	1.09	0.29
200	43.1	1441	9.11	0.69	0.86
300	64.6	1765	11.22	0.56	3.87
450	96.9	2162	13.65	0.46	9.70

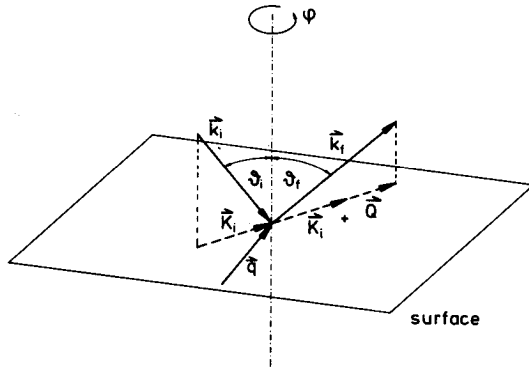


Abbildung 5. : Allgemeine Definitionen der geometrischen Parameter, welche bei der inelastischen Streuung eines Atoms an einer Oberfläche von Bedeutung sind.

Heliumatome, die auf eine Festkörperoberfläche treffen, werden durch ihre Einfalls- und Ausfallswellenvektoren $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ sowie die entsprechenden Energien $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m$ und $E_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m$ charakterisiert, wobei m die Masse des Heliumatoms ist. Bezeichnet man die Einfalls- und Ausfallswinkel in Bezug auf die Oberflächennormale (siehe Abb. 5) mit ϑ_i und ϑ_f , so sind die Projektionen der Wellenvektoren $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ auf die Oberfläche durch $\vec{K}_i = \vec{k}_i \sin \vartheta_i$ und $\vec{K}_f = \vec{k}_f \sin \vartheta_f$ gegeben. Wird das He-atom inelastisch an der Festkörperoberfläche gestreut, so tauscht es Energie mit einem oder mehreren Phononen aus. Unter der Annahme eines Einphononen-Prozesses lauten Energie- und Impuls-Erhaltungssatz:

$$\hbar^2 k_i^2 / 2m = \hbar^2 k_f^2 / 2m + \hbar \omega(\vec{Q}) \quad (2.4.2)$$

$$\vec{K}_i = \vec{K}_f + \vec{Q} + \vec{G} = \vec{K}_f + \Delta \vec{K} \quad , \quad (2.4.3)$$

wobei $\hbar \omega$ die Phononenenergie, $\vec{Q}$ der Wellenvektor des Phonons parallel zur Oberfläche und $\vec{G}$ ein reziproker Gittervektor der Kristalloberfläche ist. Entsprechend dem Vorzeichen von ω spricht man von Phononen-Annihilation ($\omega > 0$) oder Kreation ($\omega < 0$). In Abb. 6 ist der Streuprozess an Hand eines

Ewald diagrammes für den Fall $\vec{G} = 0$ (glatte Metalloberfläche) verdeutlicht. Unter den speziellen Bedingungen unseres Experiments; d.h. fester Streuwinkel $\vartheta_d = \vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$, kann man für die "in-plane" Streuung die folgende Relation zwischen ΔK und ω aus Gl. (2.4.2 und 3) herleiten:

$$\omega = \frac{hk_i^2}{2m} \left[\frac{\sin\vartheta_i + (\Delta K/k_i)}{\cos\vartheta_i} \right]^2 - \frac{hk_i^2}{2m} \quad (2.4.4)$$

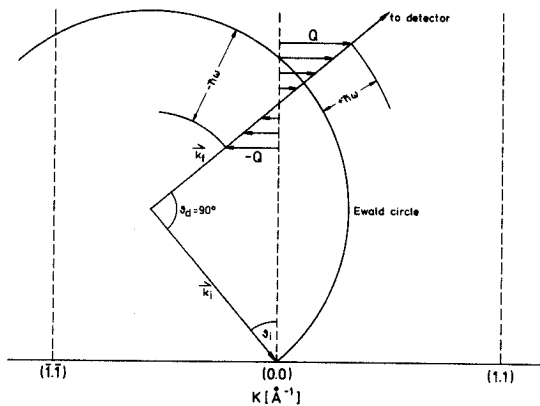


Abbildung 6. : Ewald-Diagramm der inelastischen Streuung eines Atoms an einer glatten Metalloberfläche ($\vec{G} = 0$) in der $\vec{H}$ Richtung.

Man bezeichnet die parabolische Funktion $\omega(\Delta k)$ auch als Scankurve. Abb. 7 zeigt eine Reihe von Scankurven für einen Heliumstrahl mit einer Einfallsenergie $E_i = 18$ meV für Einfallswinkel zwischen 30° und 55° . Mit eingezeichnet ist die theoretische Dispersionskurve der Rayleighwelle von Pt(111) aus Abb. 3b für den $\langle 11\bar{2} \rangle$ Azimut. Unter den kinematischen Bedingungen unter denen sich Scankurve und Dispersionskurve schneiden, können Phononen annihilert oder kreiert werden. Abb. 7 zeigt einleuchtend die Möglichkeit der Vermessung einer Dispersionskurve durch Variation des Einfallswinkels bei konstanter Strahlenergie. Ob ein Phonon unter den kinematischen Bedingungen im Experiment beobachtet wird, hängt jedoch vom dynamischen Streuquerschnitt dieses speziellen Prozesses ab.

Die wesentliche Voraussetzung zur Auswertung von Flugzeitspektren mit Gl. (2.4.2 und 3) ist, daß die gemessenen Energieverluste oder -gewinne aus Einphononenprozessen stammen. Multiphononenprozesse würden keine eindeutige Zuordnung von ω und Q zulassen. Da in Multiphononenprozessen meist mehrere Phononen erzeugt und zerstört werden, verursachen diese Prozesse lediglich

einen verschmierten Untergrund; trotzdem ist es wünschenswert, diesen Untergrund soweit wie möglich zu reduzieren. Weare /84/ schätzt dazu ab, daß Einphononenprozesse unter der Bedingung

$$\frac{m_{\text{He}}}{m_s} \frac{E_{iz} T_s}{k_B \theta_s^2} < 0.01 \quad (2.4.5)$$

dominieren, wobei m_s die Masse des Oberflächenatoms, E_{iz} die Energiekomponente des Heliumatoms normal zur Oberfläche, T_s die Oberflächentemperatur und θ_s die Oberflächen-Debyetemperatur ist. Für Platin mit seiner Debyetemperatur $\theta_s = 231 \text{ K}$ /85/ bedeutet dies bei einer Strahlenergie von 18 meV und einem Einfallswinkel von 40° , daß die Oberflächentemperatur kleiner als 200 K sein muß.

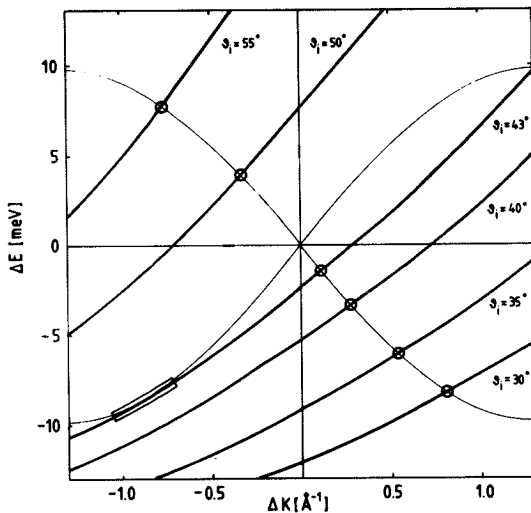


Abbildung 7. : Kinematik der Spektroskopie von Oberflächenphononen mit He-Streuung. Die durchgezogenen fetten Linien zeigen Scankurven eines 18 meV He-Strahl für verschiedene Einfallswinkel. Die dünne Linie ist die Rayleigh-Phonondispersionskurve für Pt(111) in der $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ Richtung aus /46/.

Sind nur Einphononenprozesse beteiligt, kann man den dynamischen Streuquerschnitt schreiben /86,87/

$$\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} = \frac{(\Delta k_z)^2}{2\pi^3} \frac{k_f}{|k_{iz}|} |n^\pm|^2 g(\vec{k}-\vec{G}) \rho(\vec{Q}, \omega) \quad , \quad (2.4.6)$$

wobei Δk_z die Differenz der Normalwellenvektoren k_{iz} der Normalwellenvektor des einfallenden Heliums und $n^\pm$ der Bosefaktor ist. Die Größe $g(\vec{k}-\vec{G})$ ist ein Kopplungsfaktor, der proportional zur elastischen Streuintensität des

Beugungspeaks ist. Der Bosefaktor ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Anregung (Index +) oder Abregung (-) eines Phonons und ist durch Gleichung (2.4.7) gegeben:

$$n^{\pm} = \frac{\delta_0}{2 \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T_S}} \pm \frac{\delta_0}{2} \quad , \quad (2.4.7)$$

wobei δ_0 die Übergangswahrscheinlichkeit für die Anregung eines Phonons bei der Temperatur $T_S = 0K$ ist. In Abb. 8 ist der Bosefaktor in Einheiten von δ_0 für die Phononenkreation und -annihilation als Funktion von $\hbar\omega/k_B T_S$ aufgetragen. Mit wachsender Frequenz und/oder sinkender Oberflächentemperatur sinkt die Wahrscheinlichkeit beider Prozesse deutlich ab, wobei die Kreation dem asymptotischen Wert δ_0 zustrebt während die Annihilation kontinuierlich sinkt. Um Multiphononprozesse zu vermeiden muß man also deutliche Intensitätseinbußen im Experiment hinnehmen. Zudem fällt der Streuquerschnitt stark mit wachsender Phononenfrequenz ab /88-90/. Dieses Verhalten ist im wesentlichen auf den sogenannten Armand-Effekt /91-93/ und den Levi-Effekt /89/ zurückzuführen.

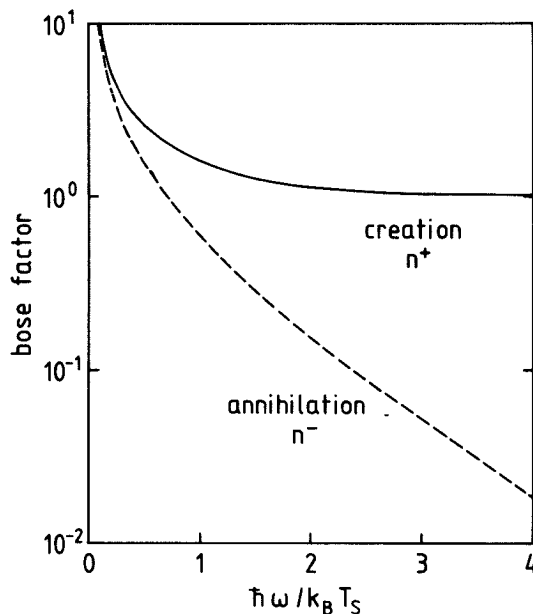


Abbildung 8. : Bosefaktor für die Phononen-Kreation und die Annihilation in Einheiten von δ_0 .

Der Armand-Effekt beruht auf der Tatsache, daß die thermischen Heliumatome am repulsiven Teil des Oberflächenpotentials gestreut werden, wobei der

klassische Umkehrpunkt etwa 4-8 a.u. vor der Oberfläche liegt. Da die Größe des einfallenden Heliumatoms vergleichbar mit dem Gitterparameter der Festkörperoberfläche ist, wechselwirkt es während des Streuprozesses mit mehr als einem Oberflächenatom. Physikalisch bedeutet dies, daß das einfallende Atom hochfrequente Oszillationen in der Oberfläche nicht spürt; der inelastische Streuquerschnitt fällt exponentiell mit der Phononenfrequenz, d.h. dem Impulsübertrag, ab /88/.

Der Levi-Effekt beruht auf der endlichen Wechselwirkungszeit τ des streuenden Teilchens mit dem Oberflächenpotential. Es ist offensichtlich, daß die Phononenfrequenz ν klein sein muß im Vergleich zur inversen Wechselwirkungszeit des Teilchens, anderenfalls wird die Schwingung ausgemittelt.

$$\nu_{\text{Phonon}} \ll \tau^{-1} = \tilde{v}/\ell, \quad (2.4.8)$$

wobei $\tilde{v}$ die mittlere Geschwindigkeit und ℓ eine typische Wechselwirkungslänge von der Größenordnung 10^{-8} cm ist. Für einen 20 meV Helium-Strahl bedeutet das eine obere Grenze der Phononenfrequenz von etwa 10^{13} Hz. Ibach /94/ zeigt unter der Annahme eines realistischen Wechselwirkungspotentials, daß der inelastische Streuquerschnitt eines 20 meV Helium-Strahls um mehr als eine Größenordnung zwischen $\hbar\omega = 10$ meV und 40 meV abfällt. Der Levi-Effekt ist auch die Ursache, warum es nicht möglich ist durch Neon-Streuung die Phononendispersion entlang der gesamten zweidimensionalen Brillouinzone zu messen /95-96/.

Wichtige Prozesse, die bisher nicht erwähnt wurden, können den Streuquerschnitt jedoch ebenfalls beeinflussen und unter gewissen kinematischen Bedingungen zu einer Intensitätserhöhung führen; dies sind sogenannte "bound-state resonances" und "kinematical focusing". In der resonanten Streuung wird das einfallende Teilchen in einen gebundenen Zustand des Oberflächenpotentials eingefangen und gleitet dann für einige 10^{-12} Sekunden und Entfernungen von einigen hundert Ångström entlang der Oberfläche. Die Wahrscheinlichkeit für inelastische Stöße wird stark erhöht. Diese resonante inelastische Streuung wurde für eine Reihe von Systemen beobachtet /97-103/. Das zweite Phänomen wurde zuerst von Benedek /104/ vorausgesagt und ist einfach anhand von Abb. 7 zu erläutern. Betrachtet man die Scankurve

mit $\theta_i = 43^\circ$, so berührt diese die Dispersionskurve nahezu tangential bei etwa $\Delta K = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$. Da die Dispersionskurve eine endliche Breite durch die Lebenszeitverbreiterung der Phononen hat und die Scankurve durch die endliche Energieauflösung des Heliumstrahls ebenfalls eine endliche Breite hat, sollte man unter diesen kinematischen Bedingungen einen breiten, sehr intensiven Phononenpeak finden. Solche Strukturen wurden bei Messungen an NaF- und NaCl-Oberflächen gefunden /105,106/.

Die Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie wird im Gegensatz zur Atomstreuung vom Armand- und vom Levi-Effekt nicht berührt. Zum einen streuen die Elektronen am Coulombpotential einzelner Kristallionen, zum anderen liegt die typische Wechselwirkungszeit τ für 100 eV Elektronen in der Größenordnung von 10^{-17} Sekunden. Der Streuquerschnitt der Elektronen zeigt also keine signifikante Abhängigkeit von der Frequenz der Phononen oder vom Wellenvektorübertrag. Die wesentliche Beschränkung von EELS liegt in der mehr als zehnfach schlechteren Energieauflösung von 6-8 meV (FWHM), wodurch die Untersuchung niederfrequenter Moden oder von Oberflächen mit hoher diffus elastischer Streuung kaum möglich ist. Messungen an Isolatoroberflächen sind aufgrund von Aufladungseffekten ebenfalls sehr schwierig.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Helium-Streuung und die Elektronen-Streuung zwei komplementäre Methoden zur Untersuchung der Oberflächendynamik sind. Phononenmoden hoher Frequenz, das heißt insbesondere Schwingungen stark gebundener (chemisorbierter) Adsorbate auf Festkörperoberflächen, sind die Domäne der Elektronenspektroskopie. Aufgrund der hohen Energieauflösung, die etwa der inversen Lebensdauer der Phononen entspricht, ist die He-Streuung beim Studium niederfrequenter Moden, wie etwa den Schwingungen physisorbierter Moleküle, überlegen. Vom Standpunkt der Meßzeit, die etwa bei reaktiven Oberflächen von Bedeutung ist, sind beide Methoden vergleichbar. Die Meßzeit für die Aufnahme eines Verlustspektrums (Rayleighphonon) am Zonenrand beträgt mit Elektronenstreuung etwa 20 Min. /107/ und mit Heliumstreuung etwa 30 Min. /71/.

3. Zweidimensionale Phasenübergänge

3.1 Zweidimensionale Adsorbatphasen

In den letzten Jahren sind zweidimensionale Systeme und ihre Phasenübergänge zum Gegenstand intensiver theoretischer und experimenteller Untersuchungen geworden. Die überwiegende Zahl von Experimenten zur Untersuchung kollektiver Phänomene in zwei Dimensionen (2D) können in zwei Klassen eingeteilt werden: (1) Experimente mit quasi 2D-Magneten wie K_2CuF_4 , und (2) Experimente mit adsorbierten monomolekularen Filmen auf Festkörperoberflächen. Insbesondere die stürmische Entwicklung oberflächenanalytischer Methoden im letzten Jahrzehnt führte zu einer Vielzahl von neuen Erkenntnissen über Adsorbatphänomene auf Festkörperoberflächen. Einige dieser Adsorbatphasen gleichen denjenigen dreidimensionaler Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper, einige aber haben kein Analogon im Dreidimensionalen.

Ungeachtet dieser Entwicklung in den letzten Jahren hat die Untersuchung von 2D-Systemen eine lange Tradition, so Langmuir's Theorie der Gasadsorption auf Oberflächen (1938 /108/); Peirls Argument der Abwesenheit von langreichweitiger Ordnung in 2D-Festkörpern und isotropen Ferromagneten (1934-35 /109/) oder Onsagers Lösung des 2D-Ising Modells (1944 /110/). Nicht zuletzt Peirls /108/ und Landaus /111/ klassische Arbeiten zur Abwesenheit von langreichweitiger Ordnung im 2D-Festkörper waren es jedoch, die die Untersuchung dieser Systeme für lange Jahre eher hemmte als förderte. Beide zeigten, daß bei endlicher Temperatur die "perfekte" Translationsordnung im Kristall unabhängig von der Dimensionalität durch die statistische thermische Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtslage zerstört wird. Im Gegensatz zum 3D-Kristall werden die atomaren Gleichgewichtslagen im 2D-Kristall jedoch unkorreliert für große Entfernungen; die "mean square" Fluktuation $\langle (r-\bar{r})^2 \rangle$ des Abstandes r zwischen zwei Atomen mit einem mittleren Abstand $\bar{r}$ divergiert logarithmisch mit $\bar{r}$.

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow \infty} \langle (r-\bar{r})^2 \rangle \sim \ln \bar{r} \quad (3.1.1)$$

Für dreidimensionale Kristalle sind diese Fluktuationen endlich, für $\bar{r} \rightarrow \infty$. Dies bedeutet, daß die Position eines Atoms effektiv die Position aller

anderen Atome im Kristall bestimmt. Im Zweidimensionalen ist die Abweichung von der langreichweitigen Ordnung hingegen infinit und die Existenz eines 2D-Festkörpers somit nach Peirls "unmöglich".

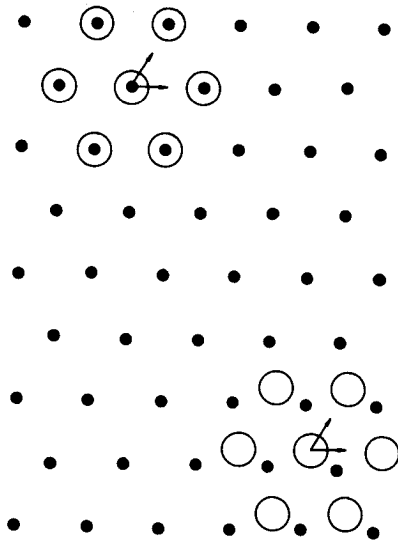


Abbildung 9. : Schematische Darstellung eines 2D-Festkörpers. Die Atome auf der linken oberen Seite (offene Kreise) sind koinzident mit den schwarzen Punkten. Die Atome rechts unten sind hingegen nicht koinzident mit den schwarzen Gitterpunkten, d.h. nicht in Positionskorrelation mit den Atomen links oben. Die beiden Gebiete haben jedoch gleiche Orientierungsordnung.

Erst vierzig Jahre später führten Kosterlitz und Thouless /112-114/ eine andere Definition der langreichweitigen Ordnung, die sogenannte "topological long range order" für 2D-Kristalle ein. Diese Definition basiert auf der Idee, daß der 2D-Festkörper genug kurzreichweitige Ordnung hat, so daß eine lokale kristalline Struktur definiert werden kann. Als Folge des Widerstands gegen Scherungen, fällt die Positionskorrelation algebraisch mit wachsendem Abstand r ($\sim 1/r^n$), während in einer Flüssigkeit der Abfall exponentiell ist. Der Exponent n hängt von der Temperatur und den elastischen Moduli ab. Als Folge hat der 2D-Festkörper zwar keine "wahre" langreichweitige Ordnung, er hat jedoch langreichweitige Ordnung in Bezug auf die Orientierung der Kristallachsen. Abbildung 9 veranschaulicht das schematisch. Während die Abweichung der Atome aus der Gleichgewichtslage in den einzelnen Regionen nicht korreliert ist, haben die Kristallachsen in allen Regionen gleiche Orientierung. Die physikalische Relevanz des Konzepts der topologischen- oder orientierungs- langreichweitigen Ordnung für die reale Welt soll ein Zahlenbeispiel zeigen. Um kristalline Korrelation von einer Gitterkonstante ($\sim 3 \text{ \AA}$) zu verlieren, müßte der 2D-Kristall eine Fläche von $\sim 10^{43} \text{ \AA}^2$ haben /115/, eine unvorstellbare Größenordnung. Hingegen liegen

experimentelle Systeme in der Größenordnung von einigen $10^6 \text{ \AA}^2$, so daß in der Tat 2D-Kristalle existieren.

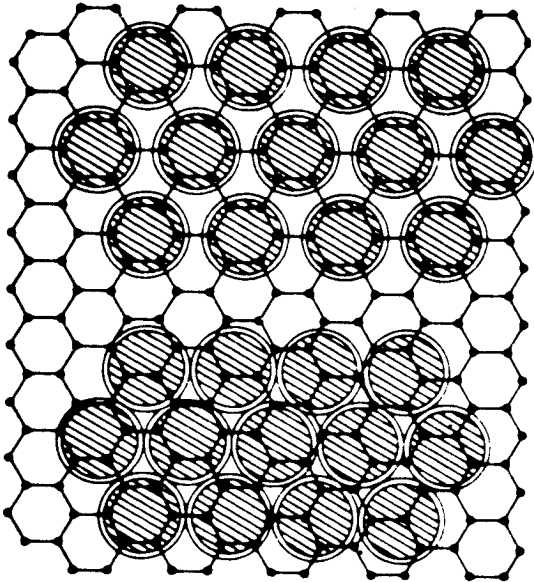


Abbildung 10. : Die Hexagone stellen die Oberflächenstruktur des Graphitsubstrats dar. Die Kreise repräsentieren Adatome. In der oberen Struktur bilden sie eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ Phase. Die untere Struktur repräsentiert eine inkommensurable Phase.

Die idealen 2D-Systeme, wie wir sie bisher betrachtet haben sind theoretische Konzepte. Die experimentelle Realisation solcher Systeme, mit denen wir uns im folgenden beschäftigen, sind adsorbierte Monoschichten auf Festkörperoberflächen. Es stellt sich die Frage, in wie weit diese Systeme als ideal betrachtet werden können, und welche "Modifikationen" die Festkörperoberfläche verursacht. Eine Eigenschaft ist die, daß das Substrat ein elastisches Medium ist, wobei Adatome Spannungen verursachen, die indirekt zu langreichweitigen Wechselwirkungen führen können /116,117/. Die wohl wichtigste Eigenschaft des Substrats ist jedoch, daß es ein periodisches Potential erzeugt, das auf die Adatome wirkt. Aufgrund dieses Potentials kann eine Monoschicht im Prinzip drei unterschiedlichen Phasen angehören:

- 1) eine Phase, die charakterisiert ist durch stochastische Anordnung von Adatomen auf Gitterplätzen des Substrats.

- 2) eine Phase, deren invariante Gruppe eine Untergruppe der invarianten Gruppe der Substratoberfläche ist;
- 3) eine Phase, die keine Eigenschaften mit der Substratoberfläche gemein hat.

Phase 1 bezeichnet man auch als "Fluid", d.h. Gas oder Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Dichte. Phasen vom Typ 2 werden als kommensurable (C) Festkörper bezeichnet, während Phasen vom Typ 3 als inkommensurable (I) Festkörper bezeichnet werden. Abb. 10 zeigt zur Illustration eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -kommensurable und eine inkommensurable Phase einer Adsicht auf Graphit. Im folgenden werden wir uns mit den grundlegenden theoretischen Beschreibungen der Übergänge zwischen diesen Phasen beschäftigen.

3.2 C $\rightarrow$ I Übergang

Ein einfaches Modell einer adsorbierten Monoschicht auf einer Festkörperoberfläche ist in Abb. 11 gezeigt. Eine Reihe von Atomen, die mit elastischen Federn gekoppelt sind, liegen in einem Potential der Periode b . Ist das Substratpotential schwach im Vergleich zu den Adatom-Adatom Wechselwirkungen, so wird eine Gitterkonstante a der Adsicht begünstigt, welche im allgemeinen inkommensurabel mit b ist: das Adsorbategitter bildet eine inkommensurable (I) Struktur (Abb. 11b). In einem Beugungsexperiment würde man Bragg-Peaks mit $Q = 2\pi n/a$, $n = 0, 1, 2, \dots$, erwarten. Keiner dieser Peaks korreliert mit den Beugungspeaks des periodischen Substratgitters mit $Q = 2\pi n/b$. Ist das Potential jedoch stark genug, kann es für das Adsorbategitter energetisch günstig sein in eine kommensurable (C) Struktur "einzurasten", wobei die Gitterkonstante a ein rationales Vielfaches der Periode b ist. Abbildung 11a zeigt eine solche Struktur mit $2a = 3b$. Die Beugungspeaks von Adsorbategitter und Substratgitter sind koinzident. Neben diesen "geordneten" Phasen können jedoch auch chaotische, d.h. ungeordnete Strukturen (Gittergas) ohne definierte Bragg-Peaks existieren. Dies ist zum Beispiel möglich, wenn das Substratpotential sehr stark im Vergleich zur harmonischen Adatom-Adatom Energie ist. Abb. 11c zeigt ein Beispiel einer solchen Phase. Obwohl dieses Modell sehr einfach ist, enthält es doch die meisten Eigenschaften, die im folgenden von Bedeutung sind.

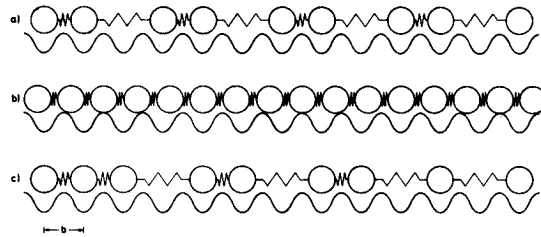


Abbildung 11. : Eindimensionales Modell einer Monoschicht auf einem Substrat. Die Cosinuskurve repräsentiert das Substratpotential, die Federn die harmonische Adatom-Adatom Wechselwirkung; a) stellt eine kommensurable, b) eine inkommensurable und c) eine chaotische Phase dar.

Das entscheidende Element aller modernen Theorien von C $\leftrightarrow$ I Übergängen ist das Konzept der Domänen und Domänenwände. Eingeführt in die Festkörperphysik von F. Bloch (1932 /118/) hat es sich für die Beschreibung von 2D-Phasenübergängen als sehr fruchtbar erwiesen. Abbildung 12 erläutert das Konzept der Domänenwände am Beispiel einer kommensurablen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Adsorbatstruktur auf Graphit (hexagonale Symmetrie). In dieser C-Struktur ist ein Adatom über jedem dritten Hexagon positioniert, d.h. es existieren drei äquivalente Strukturen, die sich nur durch die Translation des Adsorbatfilms um den Vektor von einem Zentrum zu einem Nachbarzentrum unterscheiden. Wir bezeichnen diese Strukturen mit A,B,C. Wenn mehr Atome adsorbiert werden als die kommensurable Phase aufnehmen kann, findet ein C $\leftrightarrow$ I Übergang durch die Bildung von Domänenwänden statt, wobei innerhalb der Domänen die kommensurablen Strukturen A,B,C erhalten bleiben und alle zusätzlichen Atome die Domänenwände auffüllen. Es ist die Domänenwandbildung, welche den Phasenübergang treibt, und die Domänenwandgeometrie, welche die Natur des Phasenübergangs bestimmt. Beide Domänenwandgeometrien in Abbildung 12 wurden experimentell beobachtet, die hexagonale Geometrie in Abb. 12b im Fall von Krypton auf Graphit /119/ und die Streifenphase in Abb. 12c für N₂ und CF₄ Adsorption auf Graphit /120/.

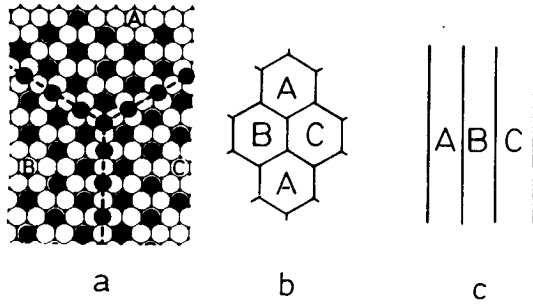


Abbildung 12. : Veranschaulichung von Domänenwänden einer Monoschicht auf Graphit in der Nähe der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ Struktur. a) A, B und C sind drei Domänen wo Atome auf äquivalenten Positionen adsorbiert sind. b) Hexagonale Überstruktur von Domänen. c) Die Streifenphase, die durch parallele Domänenwände gekennzeichnet ist.

Es waren Frank und Van der Merwe [121], die dieses Bild des C $\leftrightarrow$ I Übergangs erstmals für ein eindimensionales Modell (siehe Abb. 11) analytisch behandelten. Die reduzierte Hamiltonfunktion für ein eindimensionales Modell können wir wie folgt schreiben:

$$H = \sum_n \frac{1}{2b^2} (x_{n+1} - x_n - a_0)^2 + V (1 - \cos \frac{2\pi}{b} x_n) \quad (3.2.1)$$

Dabei ist x_n die Position des n-ten Atoms; a_0 ist der Abstand zweier Atome des Adsorbats in Abwesenheit des Substrats, b der interatomare Abstand des Substrats und V das Substratpotential. Minimierung von Gl. (4.2.1) in Bezug auf x_n bei konstanter Adatomzahl liefert:

$$\frac{1}{2\pi} (x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) = bV \sin(2\pi x_n / b) \quad (3.2.2)$$

Eine spezielle Lösung ist die "kommensurable" mit $x_n = npb$, wobei p eine ganze Zahl ist, welche die Ordnung der C-Phase beschreibt (in jedem p-ten Potentialminimum liegt ein Adatom). Oft werden Phasen mit $p = 1$ als kommensurabel bezeichnet, während Phasen mit $p > 1$ als höher kommensurabel bezeichnet werden. Frank und van der Merwe erhielten das Grundzustandsspektrum unter der zusätzlichen Annahme, daß der diskrete Index n als Kontinuum behandelt werden kann. Nach Einführung der Phase u_n , welche den Shift der Adatome in Bezug auf das Potentialminimum durch die Gleichung

$$x_n = npb + \frac{b}{2\pi} u_n \quad (3.2.3)$$

beschreibt, transformiert sich Gl. (3.2.2) unter Benutzung der Kontinuums-

bedingung $du/dn = u_n - u_{n-1}$ zur eindimensionalen Sine-Gordon Gleichung:

$$\frac{d^2 u}{dn^2} = pV \sin(pu) \quad (3.2.4)$$

Neben der einfachen kommensurablen Lösung $u = 2\pi n/p$ hat die Gleichung eine "Solitonenlösung":

$$u(n) = \frac{4}{p} \tan^{-1} \exp(p\sqrt{V}n) \quad (3.2.5)$$

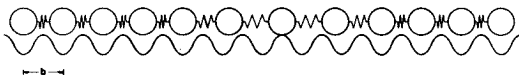
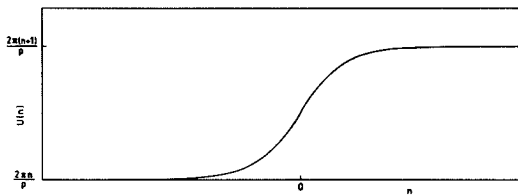


Abbildung 13. : Die Solitonenlösung des Frank - Van der Merwe Modells. Das Soliton ist eine Domänenwand welche zwei kommensurable Regionen voneinander trennt.

Diese Lösung beschreibt eine Domänenwand an der Stelle $n = 0$, welche zwei kommensurable Bereiche mit $u = 2\pi n/p$ und $u = 2\pi(n+1)/p$ voneinander trennt. Abb. 13 zeigt die Positionen der Atome nahe einer leichten Domänenwand. Zwischen den Domänenwänden ist die Monoschicht nahezu kommensurabel; in den Domänenwänden sind die Atome völlig unkorreliert mit dem Substratpotential. Die Breite der Domänenwände w ist umgekehrt proportional zur Wurzel des Substratpotentials $w \sim 1/\sqrt{V}$. Ob die Monoschicht eine kommensurable oder inkommensurable Struktur mit dem Substrat bildet wird dabei vom "natürlichen" Misfit $\delta = (2\pi/b)(a_0 - b)$ bestimmt, wobei b die Gitterkonstante des Substrats und a_0 die Gitterkonstante einer hypothetischen, freitragenden Adsorbatschicht ist. Ist der natürliche Misfit kleiner als der kritische Wert $\delta_c = 4/\pi\sqrt{V}$, minimiert die kommensurable Lösung $u = 2\pi n/p$ die Energie in Gl. (3.2.1). Über diesem kritischen Wert $\delta > \delta_c$ existieren Solitonen, d.h. Domänenwände, im Grundzustandsspektrum, die Monoschicht wird inkommensurabel. Dabei ist die Inkommensurabilität, d.h. der experimentell meßbare reale Misfit $q = (b-a)/b$, proportional zur Dichte der Solitonen, $q \sim 1/\ell$ (ℓ ist der Abstand zwischen zwei Domänenwänden). In der Nähe des $C \rightarrow I$ Pha-

senübergangs gilt (Abb. 14):

$$q \sim \frac{1}{\ell} \sim \ln^{-1}(\delta - \delta_c) \quad (3.2.6)$$

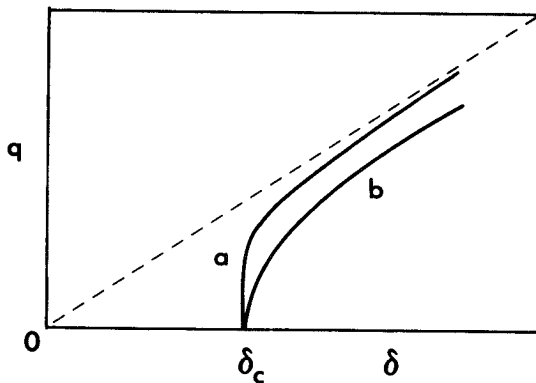


Abbildung 14. : Realer Misfit q (Inkommensurabilität) als Funktion des natürlichen Misfits δ in der Nähe des CI Phasenübergangs. a) Lösung des 1D Frank - Van der Merwe Modells. b) Lösung des 2D Pokrovsky - Talapov Modells.

Pokrovsky und Talapov haben diese elementaren Ideen auf zweidimensionale Systeme übertragen /122-124/. Man kann zeigen, daß die Berechnung der freien Energie des zweidimensionalen Systems auf die Berechnung des Grundzustandsspektrums der eindimensionalen Quanten-Sine-Gordon Gleichung:

$$H = \int \left[\pi^2 T + \frac{1}{2} \left(\frac{du}{dx} - \delta \right)^2 + V \cos(pu) \right] dx \quad (3.2.7)$$

zurückgeführt werden kann. Die Quanten-Sine-Gordon Gleichung ist die Hamiltonfunktion für ein Feld von Quantenpendeln, die durch die harmonische Wechselwirkung $(du/dx - \delta)^2$ gekoppelt sind, welche ein Verdrillen der einzelnen Ketten begünstigt. In der kommensurablen Phase schwingen die Pendel um ihre Gleichgewichtslage, während in der inkommensurablen Phase die einzelnen Ketten im Mittel eine definierte Anzahl von Verdrillungen aufweisen. Eine sehr schöne anschauliche Interpretation der Gleichung läßt sich nach Transformation der Quantensolitonen in ein Fermionenbild geben /125,126/. Diese Fermionenzustände sind in Abb. 15 dargestellt. Es existiert ein "Valenzband" und ein "Leitungsband" von Solitonen. Die Antisolitonen (Löcher im Valenzband) entsprechen den "schweren" Domänenwänden, die Solitonen den "leichten" Domänenwänden. Der natürliche Misfit δ wirkt als chemisches Potential für die Solitonen. Für $|\delta| < \delta_c$ liegt das "Fermi-Niveau"

innerhalb der Bandlücke, das Solitonenband ist leer: das System ist inkommensurabel. Mit steigendem δ erreicht das "Fermi-Niveau" schließlich den Boden des "Leitungsbandes" $\delta_c(T)$: der C $\rightarrow$ I Phasenübergang setzt ein. Mit weiter steigendem chemischen Potential wird das Solitonenband mehr und mehr gefüllt. Aufgrund des quadratischen Minimums gehorcht die Inkommensurabilität q , d.h. die Zustandsdichte n_s im Solitonenband, einem Wurzelgesetz (Kurve b in Abb. 14)

$$q \sim \frac{1}{\ell} \sim n_s \sim (\delta - \delta_c)^{1/2} \quad (3.2.8)$$

In Abb. 16 ist das entsprechende Phasendiagramm des Pokrovsky Talapov Modells dargestellt. Dabei fällt auf, daß über einer kritischen Temperatur T_p keine inkommensurable Phase mehr existiert. Im Quantensolitonen-Bild bedeutet dies, daß die Bandlücke bei dieser Temperatur null wird, d.h. die Nullpunktenergie des Solitonengitters wird gleich der positiven Solitonenbildungsenergie. Das Modell wurde mit Erfolg für das System Xe/Cu(110) /127/ und das $p = 7$ System Br_2C_{28} /128/ angewendet, ist jedoch in dieser Form nicht geeignet für Substrat-Adsorbat-Systeme mit hexagonaler Symmetrie, da die Kreuzung von Domänenwänden nicht berücksichtigt wird.

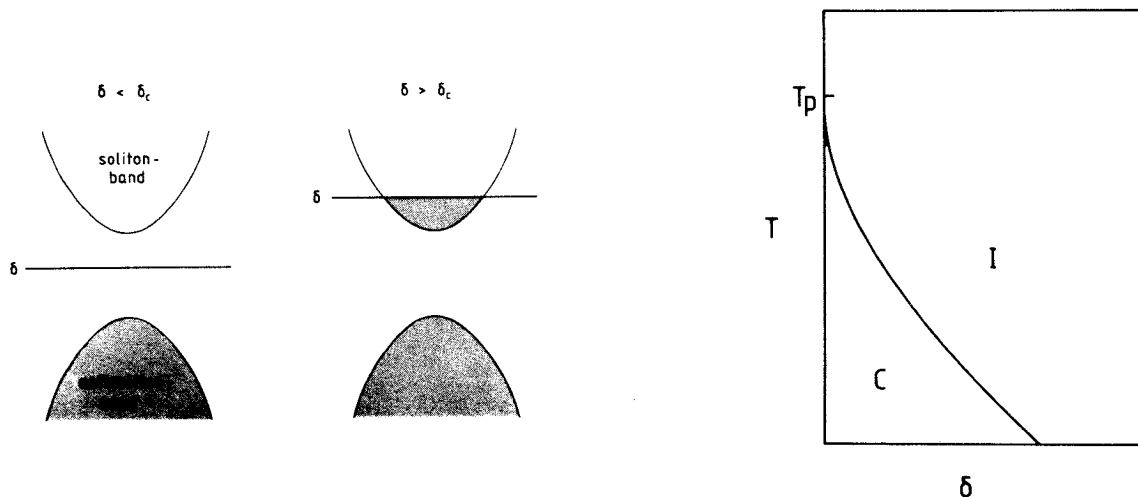


Abbildung 15. : Solitonen-Fermionenbänder aus der Quanten-Sine-Gordon Gleichung. Die Inkommensurabilität eines Systems ist proportional zur Zahl der Solitonen im Grundzustand.

Abbildung 16. : Phasendiagramm des CI Übergangs nach Pokrovsky und Talapov.

Bak et al. /129-131/ berücksichtigen hingegen die Möglichkeit der Domänenwandkreuzung. Es existieren dann, wie bereits erwähnt, zwei Möglichkeiten für die Struktur der inkommensurablen Phase, (1) eine nur in eine Richtung komprimierte Phase mit zueinander parallelen Domänenwänden (Abb. 12c), die sogenannte Streifenphase (Pokrovsky Talapov-Modell) oder ein einheitlich komprimiertes Netzwerk aus Domänenwänden mit hexagonalen C-Kernen (Abb. 12b). Solange der mittlere Abstand zwischen zwei Wänden groß genug ist, wird die "Nulltemperatur-Struktur" nur von zwei Faktoren bestimmt: der Domänenwandenergie pro Einheitslänge und der Wandkreuzungsenergie. Im Fall der Streifenphase, wo die Wände parallel mit dem Abstand ℓ sind, kann die freie Energie in der Nähe des Phasenübergangs

$$F_s = \alpha q + \beta q \exp(-\gamma q^{-1}) \quad (3.2.9)$$

geschrieben werden, wobei der erste Term der Domänenwandenergie und der zweite Term der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden entspricht. Im Fall der hexagonalen I-Phase schreibt sich die Energie:

$$F_h = 2\alpha q + \beta q \exp(-\gamma q^{-1}) + \Lambda q^2 \quad (3.2.10)$$

Der letzte Term ist proportional zur Zahl der Domänenwandkreuzungen und stellt die Domänenwandkreuzungsenergie dar. Wenn $\Lambda < 0$ ist, ziehen sich die Wände an und die hexagonale I-Phase ist stabil. Der Phasenübergang ist erster Ordnung und findet statt wenn $\alpha > 0$ ist. Wenn $\Lambda > 0$ ist stoßen sich die Wände ab und es bildet sich die inkommensurable Streifenphase; dieser Übergang ist kontinuierlich und findet statt wenn $\alpha = 0$ wird. Bak's Modell leidet jedoch unter der Einschränkung, daß es nur für $T = 0$ gilt, d.h. thermische Fluktuationen ignoriert. Villain /132/ erweitert dieses Modell auf finite Temperaturen. Dabei zeigt sich, daß die hexagonale I-Struktur eine Degenerierung dergestalt zeigt, daß man das hexagonale Netzwerk expandieren oder kontrahieren kann ohne die gesamte Domänenwandlänge oder die Zahl der Wandkreuzungen zu verändern; d.h. die Deformation des Netzwerkes kostet keine Energie (siehe Abb. 17). Die Entartung führt zu einer zusätzlichen Entropie und freien Energie

$$\Delta F = -TS = -k_B T (aq)^2 \ln(aq)^{-1} \quad (3.2.11)$$

welche den q^2 Term aus Gl. (3.2.10) für genügend kleine q , d.h. große λ , kompensiert. Der Phasenübergang ist dann immer erster Ordnung, und für $\Lambda > 0$ existiert zwischen der kommensurablen und inkommensurablen Streifenphase stets eine hexagonale I-Phase. Bei sehr niedrigen Temperaturen müßte λ jedoch unvorstellbar groß sein, so daß der Phasenübergang hier weiter kontinuierlich sein sollte.

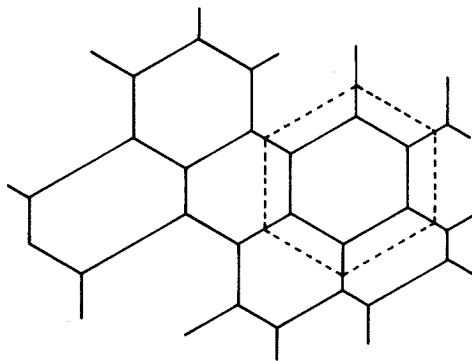


Abbildung 17. : Hexagonales Domänenwand-Muster in der Nähe des CI Übergangs. Die gestrichelte Linien zeigen eine Ausdehnung eines Hexagons, welche die Energie des Gesamtsystems nicht ändert.

Alle bisher behandelten Modelle setzen voraus, daß die inkommensurable Phase stabil in Bezug auf die spontane Bildung von Dislokationen ist, d.h. ein Festkörper ist. Experimentelle Resultate für Kr auf Graphit /21,22/ zeigen jedoch, daß die schwach inkommensurable Phase ein hohes Maß an Unordnung zeigt, d.h. charakterisiert ist durch einen wenig intensiven breiten Beugungspeak (kleine Inseln, Korrelationslänge $< 100 \text{ \AA}$). Coppersmith et al. /135,136/ konnten zeigen, daß in der Tat eine fluide Phase zwischen der C-Phase und der hexagonalen I-Phase existiert. Der $C \leftrightarrow I$ Phasenübergang stellt sich danach als ein Schmelzen der kommensurablen Phase und ein anschließendes Frieren in die hexagonale I-Phase dar. Die entsprechenden Phasendiagramme für $\Lambda < 0$ und $\Lambda > 0$ sind in Abbildung 18 gezeigt.

Auch "molecular dynamics" Rechnungen von Abraham et al. /137,138/ zeigen ein ungeordnetes Netzwerk von Domänenwänden in der schwach inkommensurablen Phase. Um eine befriedigende Beschreibung des $C \leftrightarrow I$ Phasenüberganges zu erhalten, scheint es nötig, die spontane Bildung von Dislokationen und deren Einfluß auf den $C \leftrightarrow I$ Übergang im Detail zu untersuchen. In der jüngsten

Vergangenheit wurden einige Anstrengungen in dieser Richtung unternommen. Da eine Diskussion dieser Untersuchungen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei lediglich auf die entsprechende Literatur verwiesen /139-146/.

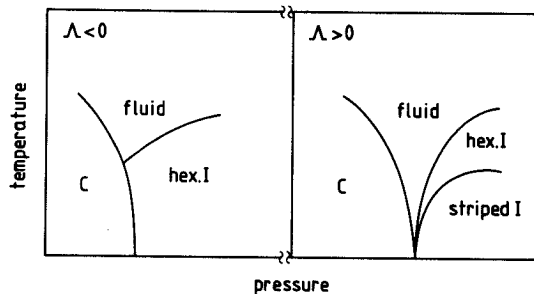


Abbildung 18. : Phasendiagramm des CI Übergangs nach Coppersmith et al. . a) $\Lambda < 0$. b) $\Lambda > 0$, eine fluide Phase und eine hexagonale I-Phase trennen die C-Phase von der Streifenphase.

Die Betrachtungen zur spontanen Bildung von Domänenwänden wurden bisher in der harmonischen Näherung der Adatom-Adatom-Wechselwirkung durchgeführt. Gordon und Villain /147/ zeigten jedoch kürzlich, daß anharmonische Terme nicht vernachlässigt werden dürfen. Insbesondere führen sie aus, daß im Fall von Krypton auf Graphit die Bildungsenthalpie der Domänenwände unterhalb einer definierten Temperatur ($T_{IC} = 34$ K) negativ wird, d.h. Krypton, unabhängig von der Bedeckung, eine inkommensurable Phase bilden sollte. Erst bei höheren Temperaturen wird die Bildungsenthalpie aufgrund anharmonischer Effekte, insbesondere der thermischen Expansion und dem assoziierten "Softening" des Krypton-Gitters, positiv, d.h. die kommensurable Phase wird stabilisiert. Das Substratpotential ist dann in der Lage, die elastische Energie der Monoschicht überzukompensieren. Experimentell wurde diese Art des $C \rightarrow I$ Phasenübergangs kürzlich von Kern et al. /148/ am System Xe/Pt(111) nachgewiesen.

3.3. Rotationsepitaxie

Im Falle der inkommensurablen Adsorbatphasen, die im vorigen Kapitel behandelt wurden, haben die Symmetrieachsen der Monoschichten einfache Orientierungen bezüglich der Substratachsen. Novaco und McTague /149-151/ konnten jedoch zeigen, daß die Dichtemodulationen in inkommensurablen Systemen be-

wirken können, daß die adsorbierte Monoschicht aus den Symmetrieachsen des Substrats herausrotiert. Die anschauliche physikalische Erklärung des Phänomens ist, daß die Dichtemodulationen in Symmetrieorientierungen longitudinale Spannungen beinhalten, während in Nichtsymmetrieorientierungen ein Teil dieser Spannungen transversalen Charakter hat. Da Scherspannungen jedoch weniger Energie kosten, kann es für die Monoschicht energetisch günstiger sein aus der Symmetrieachse herauszurotieren. Der Rotationswinkel minimaler Energie $\varphi_{\min}$ in Bezug auf die Symmetrieachse des Substrats gehorcht dabei nach Novaco und McTague einer einfachen funktionalen Abhängigkeit:

$$\cos \varphi_{\min} = \frac{1 + [(1+q)^2 (1+2n)]}{[1+q] [2+n+n(1+q)^2]} \quad \text{für } n > (1+q)^{-1} \quad (3.3.1)$$

$$\varphi_{\min} = 0 \quad \text{für } n < (1+q)^{-1}$$

Dabei ist $n = (c_{\ell}/c_t)^2 - 1$, wobei c_{ℓ}, c_t die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit des Adsorbatfilms, und q der reale Misfit der Monoschicht bezüglich des Substrats ist. Für einen zweidimensionalen Lennard-Jones Film ist $c_{\ell}/c_t = \sqrt{3}$. Bemerkenswert ist, daß $\varphi_{\min}$ nur vom Misfit und dem Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten abhängt, hingegen keine Abhängigkeit vom Substratpotential existiert. Experimentell wurde der Novaco-McTague Effekt bisher für drei verschiedene Klassen von Adsorbat/Substrat-Systemen beobachtet: Edelgase (Ne, Ar, Kr) auf Graphit /152-154/, Alkali-metallfilme auf (100) Metalloberflächen /155,156/ und Xenon auf Platin (111) /157/. Abbildung 19 zeigt den Winkel $\varphi_{\min}$ als Funktion des Misfits nach Gl. (3.3.1) und die experimentellen Resultate aus /152-157/.

In der Nähe des C $\leftrightarrow$ I Phasenübergangs kann die I-Phase als ein System von Domänenwänden, die C-Domänen voneinander trennen, aufgefaßt werden. Es stellt sich die Frage, ob z.B. die Domänenwände bereits in der C-I Übergangsregion oder erst in der voll ausgebildeten I-Phase rotieren. Villain /158/ behandelt ein System von parallelen Wänden in der Nähe des C $\leftrightarrow$ I Übergangs in einer pseudoharmonischen Näherung des Adsorbat-Substrat Potentials und findet, daß die Domänenwände bereits in der Übergangsregion ro-

tieren, wenn die Scherenergie klein im Vergleich zur Kompressionsenergie ist. Quantitativ ist Villains Bedingung $K > 3\mu$, wobei μ das Schermodul und K das Kompressionsmodul des zweidimensionalen Festkörpers ist. Shiba /159/ behandelt ein hexagonales Netzwerk von Domänenwänden numerisch für verschiedene Werte von K/μ unter der Annahme eines pseudoharmonischen Adsorbat-Substrat Potentials. Für $1 < K/\mu < 2.33$ findet er, daß die Domänenwände im Bereich des C $\rightarrow$ I Übergangs nicht rotieren; die Rotation tritt erst in der inkommensurablen Phase durch einen kontinuierlichen Phasenübergang ein. Gordon und Villain /160/ behandeln erneut das Problem analytisch und gelangen zu einem ähnlichen Resultat; die Domänenwände rotieren erst in der inkommensurablen Phase, wenn die Bedingung $K < 3.8\mu$ erfüllt ist.

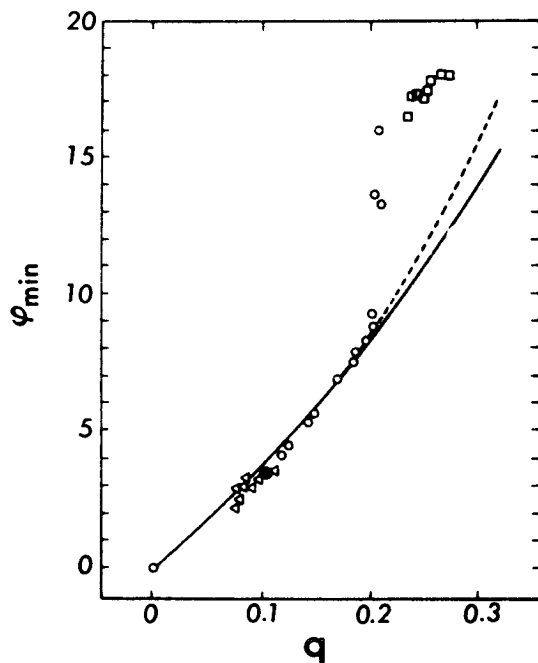


Abbildung 19. : Rotationswinkel $\varphi_{\min}$ als Funktion des realen Misfits q . Die durchgezogene Linie entspricht der Novaco-McTague Theorie mit $c_t / c_s = \sqrt{3}$, und die gestrichelte Linie der 30°-Trajektorie nach Fuselier und Doering. Experimentelle Punkte stammen aus: Δ (Ar,Gr/152/), $\square$ (Ne,Gr/154/), $\circ$ (Na,Ru(100)/156/) und $\bullet$ (Xe,Pt(111)/157/).

Eine alternative und sehr anschauliche Erklärung der Orientierungsepitaxie wird von Fuselier et al. /161/ und Doering /156,162/ gegeben. Sie zeigen, daß bestimmte Orientierungen inkommensurabler Monoschichten, welche nicht mit den Hochsymmetrieachsen des Substrats übereinstimmen, aufgrund von Adatomen in Hochsymmetriepositionen (Potentialminima des Substrats) energetisch begünstigt sein können. Eine Darstellung der Orientierungen als Funktion des Misfits dieser kommensurablen Strukturen höherer Ordnung

($1 < p < 10$) zeigt, daß ein diskreter Satz von Ästen existiert, die im Fall einer hexagonalen Symmetrie hauptsächlich auf die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und (1×1) Struktur konvergieren. Abbildung 20 zeigt einen solchen Plot für eine hexagonale Monoschicht auf einem hexagonalen Substrat. Der sogenannte "lattice fit" R ist durch $R = (i^2 + j^2 + ij)^{1/2} / m$ definiert, wobei i, j und m, n (hier $n=0$) ganze Zahlen sind, welche die Atompositionen des Substratgitters bzw. des Adsorbatgitters in Einheiten der Gittervektoren beschreiben. Einfache geometrische Überlegungen liefern die relative Orientierung $\varphi = \arctan [\sqrt{3}j / (2i + j)]$. Zwischen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und (1×1) Struktur verläuft ein Hauptast, der durch die höchste Dichte von kurzperiodigen, energetisch begünstigten höher kommensurablen Strukturen gekennzeichnet ist. Die einzelnen kurzperiodigen kommensurablen "spots" werden von Bereichen mit langperiodischen ($p > 10$), d.h. effektiv inkommensurablen Strukturen mit nur wenigen Atomen auf Hochsymmetriepunkten, umgeben.

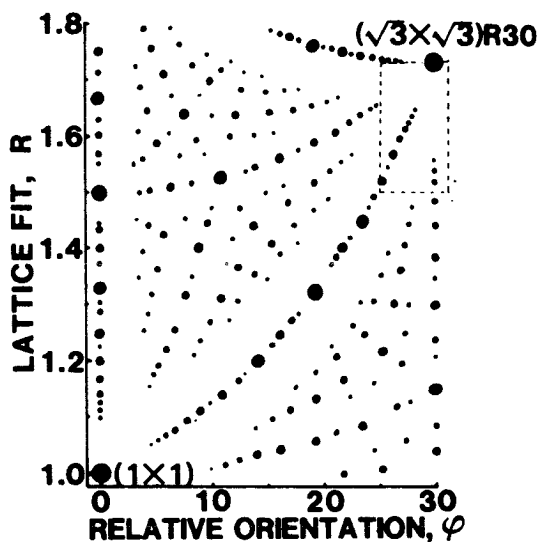


Abbildung 20. : "Lattice fit" R als Funktion der relativen Orientierung einer hexagonalen Monoschicht mit einer Komensurabilität $0 < p < 10$ auf einem hexagonalen Substrat. Größere Punkte entsprechen kürzerperiodigen Strukturen; nach /162/.

Das Verhalten des Hauptastes kann einfach aus der Betrachtung der beiden dominierenden kommensurablen ($p = 1$) Strukturen gewonnen werden. Wird die Adsicht von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur in die (1×1) Struktur transformiert, kann jedes Atom der Adsicht einer 30° Trajektorie folgen. Jede kommensurable Struktur entlang dieser Trajektorie ist durch eine inverse charakteristische Länge t^{-1} bestimmt, die ein ganzzahliges Vielfaches der Substrat-Gitterkonstanten ist. Diese Trajektorie ist als gestrichelte Linie in

Abb. 19 eingetragen. Man erkennt, daß sie gut mit der Novaco-McTague Kurve übereinstimmt. Die Nebenäste können durch ähnliche geradlinige Trajektorien zu anderen kommensurablen Strukturen dargestellt werden. Die 30° Trajektorie folgt dem Substrat-Gittervektor, hat folglich, wie bereits erwähnt, die höchste Dichte von Hochsymmetriepunkten und ist daher begünstigt. In der Tat beschreibt der Hauptast die experimentellen Funde für Argon auf Graphit und Natrium auf Ruthenium sehr gut. Qualitativ können die inkommensurablen Zonen zwischen den kurzperiodigen C-spots als Energiebarrieren angesehen werden, wobei deren Größe ein Maß für die Höhe der Barriere ist. Auch von diesem Standpunkt ist die besondere Bedeutung des Hauptastes offensichtlich.

3.4 Das zweidimensionale Schmelzen

Unter dem 2D-Schmelzen versteht man den Phasenübergang zwischen einer 2D-Phase mit algebraischer Abhängigkeit der Positionskorrelation und einer solchen mit exponentieller Abhängigkeit. Das Schmelzen eines dreidimensionalen Kristalls ist ein Phasenübergang, der streng erster Ordnung ist. Im Zweidimensionalen ist die Natur des Phasenübergangs keineswegs eindeutig, insbesondere scheint es im Gegensatz zum Dreidimensionalen möglich, das zweidimensionale Schmelzen durch das "Dislokations"-Modell zu beschreiben /112,163/. Dabei wird angenommen, daß der zweidimensionale Festkörper Paare von Dislokationen hat, die sich unter dem Einfluß von Scherspannungen bewegen können. Wenn die Temperatur erhöht wird, vergrößert sich der mittlere Abstand zwischen den Dislokationspaaren. Bei einer definierten Temperatur T_m divergiert der mittlere Abstand; die gesamte elastische Rückstellkraft geht verloren und der 2D-Kristall schmilzt. Nach diesem Modell ist die Schmelztemperatur durch

$$T_m = \frac{Ka^2}{16\pi k_B} \quad (3.4.1)$$

gegeben, wobei a die Gitterkonstante und $K = 4\mu E/(\mu+E)$, mit μ und E dem Scher- und Elastizitätsmodul des zweidimensionalen Kristalls, ist. In dieser einfachen Form ist die Theorie jedoch wenig nützlich, da sie nichts über die Ordnung des Phasenübergangs aussagt. Halperin und Nelson /164,165/

sowie Young /166/ konnten jedoch auf der Basis des Kosterlitz-Thouless-Feynman-Modells eine detaillierte Theorie des defektmedierten Schmelzens für einen zweidimensionalen Kristall entwickeln. Nach dieser Theorie handelt es sich beim zweidimensionalen Schmelzen um einen zweistufigen Prozeß von zwei aufeinander folgenden 2. Ordnung-Phasenübergängen (Abbildung 21). Bei der Temperatur T_m führt die Dissoziation von Dislokationen zu einem 2. Ordnung-Übergang von einer festen Phase mit algebraischer Abhängigkeit der Translationsordnung und langreichweitiger Orientierungsordnung zu einer sogenannten hexatischen Phase mit exponentieller Abhängigkeit der Translationsordnung und algebraischer Abhängigkeit der Orientierungsordnung. Bei einer zweiten Temperatur T_i führt die Bildung von Disklinationen (Abb. 22) zu einem zweiten 2. Ordnung-Übergang von der hexatischen Phase zur isotropen flüssigen Phase mit exponentieller Abhängigkeit der Translations- und Orientierungsordnung.

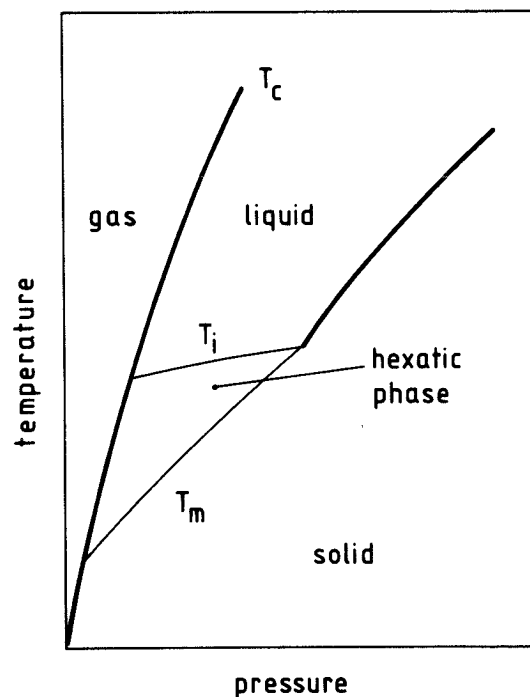


Abbildung 21. : Das Halperin-Nelson Phasendiagramm für das 2D-Schmelzen. Fette Linien bezeichnen Phasenübergänge erster Ordnung, dünne Linien solche höherer Ordnung.

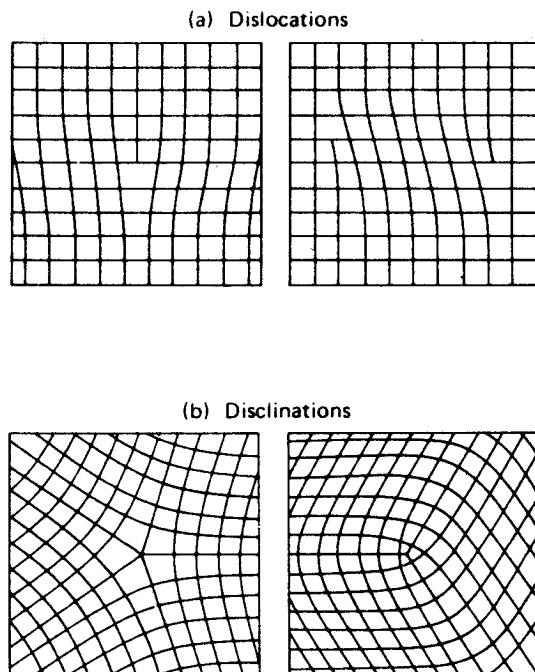


Abbildung 22. : Ein quadratisches Gitter mit a) einer einzelnen und einem Paar von Dislokationen und b) zwei Arten von Disklinationen; nach /114/.

Um eine tiefere Einsicht zu erhalten wurden in jüngster Zeit Monte-Carlo-Simulationen zum Schmelzen von adsorbierten monomolekularen Filmen durchgeführt. Während einige /167,168/ das "Halperin-Nelson"-Modell stützen, deutet die überwiegende Zahl von Simulationen auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hin /115, 169-175/. Abraham /174/ zeigt, daß die durch Dissoziation der Dislokationen gebildete Phase nicht zwangsläufig die Flüssigkeit nach dem Schmelzen ist. Die Kosterlitz-Thouless-Feynman Temperatur T_m ist nicht zwangsläufig die thermodynamische Schmelztemperatur, sie kann vielmehr als eine obere Grenze für die Stabilität einer metastabilen festen Phase aufgefaßt werden. Auch experimentell konnte bisher keine eindeutige Klarheit über den Mechanismus des zweidimensionalen Schmelzens gewonnen werden. Während in einigen Adsorbatsystemen ein Phasenübergang erster Ordnung nachgewiesen wurde /176-179/, zeigen Xe /180,181/, Kr /182/ und He /183-185/ Monoschichten auf Graphit zumindest in bestimmten Bedeckungsbereichen einen kontinuierlichen Phasenübergang.

3.5 Helium-Beugung als Sonde zur Untersuchung zweidimensionaler Phasenübergänge

Bevor wir uns mit der He-Beugung im Detail befassen, sollen kurz die wesentlichen Charakteristiken der gebräuchlichsten Techniken, zur Untersuchung zweidimensionaler Phasenübergänge, erläutert werden. Zwei der wohl verbreitetsten Methoden sind die Messung von Adsorptionsisothermen, d.h. man beobachtet die Menge an adsorbiertem Gas als Funktion des dreidimensionalen Gasdrucks bei konstanter Temperatur /186/, sowie Messungen der Wärmekapazität /187/. Mit diesen beiden Methoden kann eine vollständige thermodynamische Beschreibung von zweidimensionalen Adsorbatsystemen erhalten werden. Mikroskopische Informationen können diese thermodynamischen Methoden nicht liefern; solche strukturelle und dynamische Informationen werden vor allem durch Streuung von Neutronen /188/, Röntgenstrahlen /189/ und Elektronen (LEED) /190/ erhalten. Ähnlich wie in der Festkörperforschung kann die Neutronenstreuung sowohl zur Bestimmung struktureller als auch dynamischer Eigenschaften benutzt werden. Auch magnetische Oberflächenstrukturen sind aufgrund des Neutronenmoments zugänglich. Röntgenstreuung zeichnet sich insbesondere durch die sehr hohe Auflösung aus, wenn sie mit Synchrotronquellen betrieben wird; Momentenauflösungen bis zu $0.0006 \text{ \AA}^{-1}$ (FWHM) werden erreicht. Röntgenstreuung ist besonders für schwere Adatome geeignet, da der atomare Streuquerschnitt dem Quadrat der Kernladungszahl Z proportional ist. Im Gegensatz zur Neutronenstreuung können keine dynamischen oder magnetischen Daten gewonnen werden. Sowohl Röntgen- als auch Neutronenstreuung leiden jedoch besonders unter ihrer Oberflächenunempfindlichkeit. Aus diesem Grund können beide Methoden nur Substrate verwenden, deren Atome, wie z.B. Kohlenstoff, sehr kleine Streuquerschnitte haben; Experimente mit Einkristallmetalloberflächen als Substrat sind nicht möglich. LEED ist die wohl älteste Technik zur strukturellen Untersuchung physisorbiertter Filme. Hinsichtlich des Substrats unterliegt diese Methode keinen Einschränkungen. Da der Streuquerschnitt von Elektronen mit Energien zwischen einigen Zehntel und einigen Hundert eV vergleichbar mit dem geometrischen Atomquerschnitt ist, liegt die Eindringtiefe der Elektronen in den Kristall bei einigen Ångström; die Streuung niederenergetischer Elektronen ist also hinreichend oberflächensensitiv. Die Mehrfachstreuung an Adsorbat- und Substrat-Atomen erschwert jedoch die Interpretation der Beugungsmuster. Ein schwerwiegenderer Nachteil von LEED ist hinge-

gen der große Querschnitt für elektronenstimulierte Desorption in vielen Edelgas/Metall-Systemen /191/. Sowohl die gesamte Bedeckung als auch die Besetzung spezifischer Positionen kann dadurch in unkontrollierbarer Weise verändert werden.

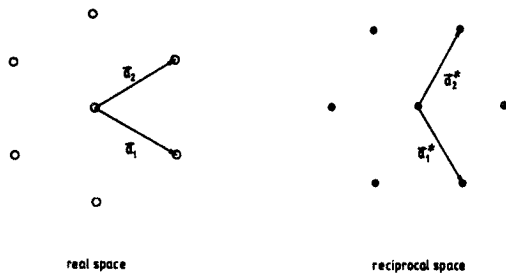


Abbildung 23. : Realer und reziproker Raum eines hexagonalen 2D-Gitters.

Heliumstreuung ist in Prinzip eine ideale Sonde zur Untersuchung der Struktur und Dynamik von Oberflächen. Insbesondere die absolute Oberflächensensitivität (keine Eindringtiefe in die Oberfläche) thermischer Atome und die verschwindende Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuprozesse reduzieren die Strukturanalyse auf ein rein kinematisches Problem. Für die Ableitung des Formalismus der Heliumbeugung erinnern wir uns an den Zusammenhang der Gittervektoren der zweidimensionalen Einheitszelle im realen Gitter ($\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$) und im reziproken Gitter ($\vec{a}_1^*$ und $\vec{a}_2^*$):

$$|\vec{a}_1^*| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_1| \sin\beta} \quad |\vec{a}_2^*| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_2| \sin\beta} \quad (3.5.1)$$

und

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$$

Dabei ist β der Winkel zwischen den Einheitsvektoren im realen Raum. Abbildung 23 illustriert den Zusammenhang für ein zweidimensionales hexagonales Gitter ((111) Fläche von f.c.c. Kristallen). Atombeugung ist prinzipiell dann beobachtbar, wenn ein quasi-monochromatischer Atomstrahl einen mittleren Wellenvektor $k_i = (2mE_i/h^2)^{1/2}$ hat, so daß die de Broglie Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k_i$ kleinergleich der Gitterkonstanten a ist. Für die elastische Beu-

gung ($E_i = E_f$) ist die Position des Beugungspeaks eines ideal monochromatischen Strahls durch den Impulserhaltungssatz gegeben:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{G}_{m,n} \quad , \quad (3.5.3)$$

wobei $\vec{G}_{m,n} = m\vec{a}_1^* + n\vec{a}_2^*$ ein reziproker Gittervektor der Oberfläche ist. Im Fall der "in plane"-Streuung an der Oberfläche und gleicher Länge der Gittervektoren $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, kann Gleichung (3.5.3) geschrieben werden:

$$\sin\theta_f = \sin\theta_i \pm \frac{2\pi}{ak_i \sin\beta} (m^2 + n^2 - 2mn \cdot \cos\beta)^{1/2} \quad (3.5.4)$$

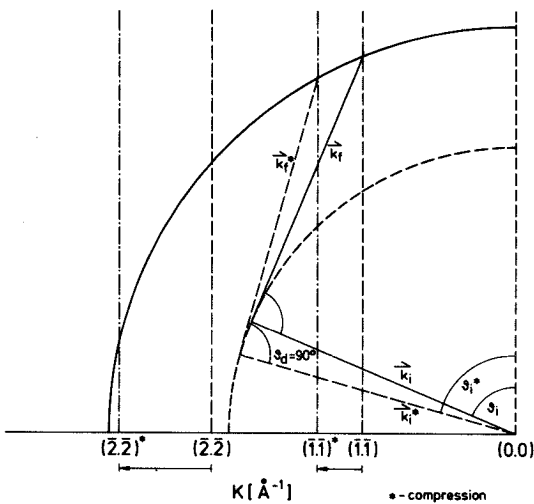


Abbildung 24. : Ewald-Diagramm der elastischen Beugung eines Atomstrahls an einer (111) f.c.c. Fläche in der $\vec{fH}$ Richtung.

Abbildung 24 veranschaulicht die Atombeugung an Hand eines Ewald-Diagramms für die vorliegende experimentelle Anordnung mit der Randbedingung eines festen Streuwinkels $\theta_d = \theta_i + \theta_f = 90^\circ$. Die Heliumbeugung eröffnet nun mehrere Möglichkeiten zur Untersuchung zweidimensionaler Adsorbatphasen:

- Messung der Streuintensität als Funktion des Impulstransfers $Q = K_i$ durch Drehen des Kristalls um eine Achse in der Oberflächenebene; der Vektor $\vec{k}_i$ wandert auf dem inneren Kreis. Diese "Polarprofile" entsprechen den sogenannten Radialprofilen in der Neutronen und

Röntgenstreuung. Aus der Peakposition kann direkt die Gitterkonstante des zweidimensionalen Gitters entnommen werden und aus der Peakbreite die Korrelationslänge, d.h. die mittlere Inselgröße der Adsicht.

- Für einen definierten Gitterparameter kann die Intensität der Bragg-Peaks als Funktion der Bedeckung und/oder der Temperatur gemessen werden.
- Für einen gegebenen Bragg-Peak können Azimutalprofile durch Drehen des Kristalls um seine Normale aufgezeichnet werden. Diese Azimutalprofile entsprechen den sogenannten ω -Scans in der Röntgenstreuung. Sie liefern wertvolle Informationen zu Orientierungsinstabilitäten wie z.B. dem Novaco-McTague-Effekt.

Durch die Randbedingung des festen Streuwinkels, $\theta_d = 90^\circ$, unterscheiden sich die gemessenen Peakbreiten in der vorliegenden Arbeit von denen, die mit einem beweglichen Detektor oder auf einem Bildschirm gemessen würden. Als Faustregel gilt, daß die Polarbreiten kleiner und die Azimutalbreiten größer werden. Eine einfache Rechnung erlaubt jedoch eine Entfaltung der instrumentellen Verbreiterung und die Extraktion von Korrelationslängen (Inselgrößen) und/oder Fluktuationen in der Gittergröße und Orientierung.

Weitere Informationen können auch aus der spekularen sowie inelastischen Heliumstreuung gewonnen werden. Auf die Analyse der Oberflächendynamik mittels inelastischer Heliumstreuung wurde schon ausführlich in Kapitel 2 eingegangen. Poelsema et al. /192,193/ zeigen, daß die Beobachtung der spekularen Intensität als Funktion der Begasung eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung des Gas-Fest-Übergangs zweidimensionaler Adsorbatsysteme ist. Am Phasenübergang zeigt die Intensitätskurve einen scharfen Knick; die korrespondierende Bedeckung bei einer gegebenen Temperatur liefert den zweidimensionalen Dampfdruck, der im Gleichgewicht mit der zweidimensionalen Festphase ist. Die Methode liefert zudem detaillierte Information über die Natur lateraler Wechselwirkungen von Adsorbaten /194/ sowie der Oberflächendiffusion /195/.

Die Beugung von monochromatischen, gut kollimierten thermischen Heliumstrahlen hat keinen der Nachteile der Röntgen-, Neutronen oder Elektronenbeugung, insbesondere unterliegt sie keinen Einschränkungen hinsichtlich des Substrats. Die Möglichkeit vom Prototypen Graphit als Substrat wegzukommen, erlaubt nicht nur den Zugang zu allgemeineren Schlußfolgerungen, sondern auch die Verwendung von Kristallen mit einer um zwei Größenordnungen kleineren Mosaikstruktur. Die "out-of-plane"-Mosaik-Struktur des Graphit-Einkristalls in Ref. 153 ist nahezu 3° FWHM; die "in-plane" ist von gleicher Größenordnung. Die Mosaikstruktur von gut gezüchteten Metalleinkristallen ist hingegen viel kleiner. Der Platin-Einkristall, der in dieser Arbeit benutzt wird, hat eine volle Mosaik-Halbwertsbreite von etwa 90-100 Bogensekunden.

4. Experimentelles

Eine schematische Darstellung der Apparatur, die eine feste rechtwinklige Streugeometrie, d.h. $\vartheta_d = \vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$ hat, ist in Abb. 25 gegeben. Das Vakuumsystem besteht aus vier Einheiten: der aus drei Kammern bestehenden Düsenstrahlquelle; der Streukammer mit Probenmanipulator, LEED-, CMA-Auger-System, Sputterkanone und Gasdoser; der Rotorkammer mit dem pseudostatistischen Chopper und der ebenfalls aus drei Kammern bestehenden Detektoranordnung mit Elektronenstoßionisator, Quadrupolmassenfilter und Channeltron. Die Untersuchung von definierten reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen mittels Heliumstreuung stellt generell hohe Anforderungen an die Reinheit des gesamten Vakuumsystems. Für die experimentellen Studien in dieser Arbeit ist zudem eine extreme Empfindlichkeit (etwa zwei-drei Größenordnungen höher als in üblichen Molekularstrahlmaschinen) des Detektors notwendig; praktisch bedeutet dies, daß ein Helium-Partialdruck von $\sim 10^{-15}$ - 10^{-16} mbar in der Detektorkammer erreicht werden muß.

Für die konstruktiven Details des Düsenstrahls, der Streukammer und des Flugzeitspektrometers sei auf Referenzen /81,82,196,197/ verwiesen. Hier wird nur über die wichtigsten Modifikationen, die für die nachfolgenden Experimente von Bedeutung sind, berichtet. Der Düsendurchmesser wurde von $10\mu\text{m}$ auf $5\mu\text{m}$ verkleinert, wodurch Quellendrucke von bis zu 200 bar (bei $T_0 = 78\text{ K}$) bei einem resultierenden Quellenkammerdruck von 2×10^{-3} mbar und totale Flußraten von $2.5\text{ mbar } \text{s}^{-1}$ möglich werden. Die durch die Skimmergeometrie ($\varnothing_{S1} = 0.29\text{ mm}$, $\varnothing_{S2} = 0.3\text{ mm}$, $\varnothing_{A1} = 1.3\text{ mm}$) definierte geometrische Strahldivergenz von 0.2 Grad resultiert in einem Strahlfleck von 3.4 mm^2 auf der Probe ($\vartheta_i = 0^\circ$). Der maximale Teilchenfluß eines 18 meV He-Strahls, der auf die Probe trifft, ist $\sim 3 \cdot 10^{19}$ Teilchen $\text{sr}^{-1}\text{s}^{-1}$, bei einer Geschwindigkeitsauflösung von $\Delta v/v \approx 0.8\%$. Extra reines Helium ($< 2\text{ ppm}$ Verunreinigungen), das zusätzlich zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte 10- und $4\mu\text{m}$ Sinterfilter durchströmt, wurde verwendet, um Düsenverstopfung und die durch den Heliumstrahl prinzipiell mögliche Kontamination der Probe zu vermeiden.

Die Streukammer hat einen Basisdruck im unteren 10^{-11} mbar Bereich. Dies wird durch eine magnetisch gelagerte Turbomolekularpumpe ($560\text{ } \text{s}^{-1}$),

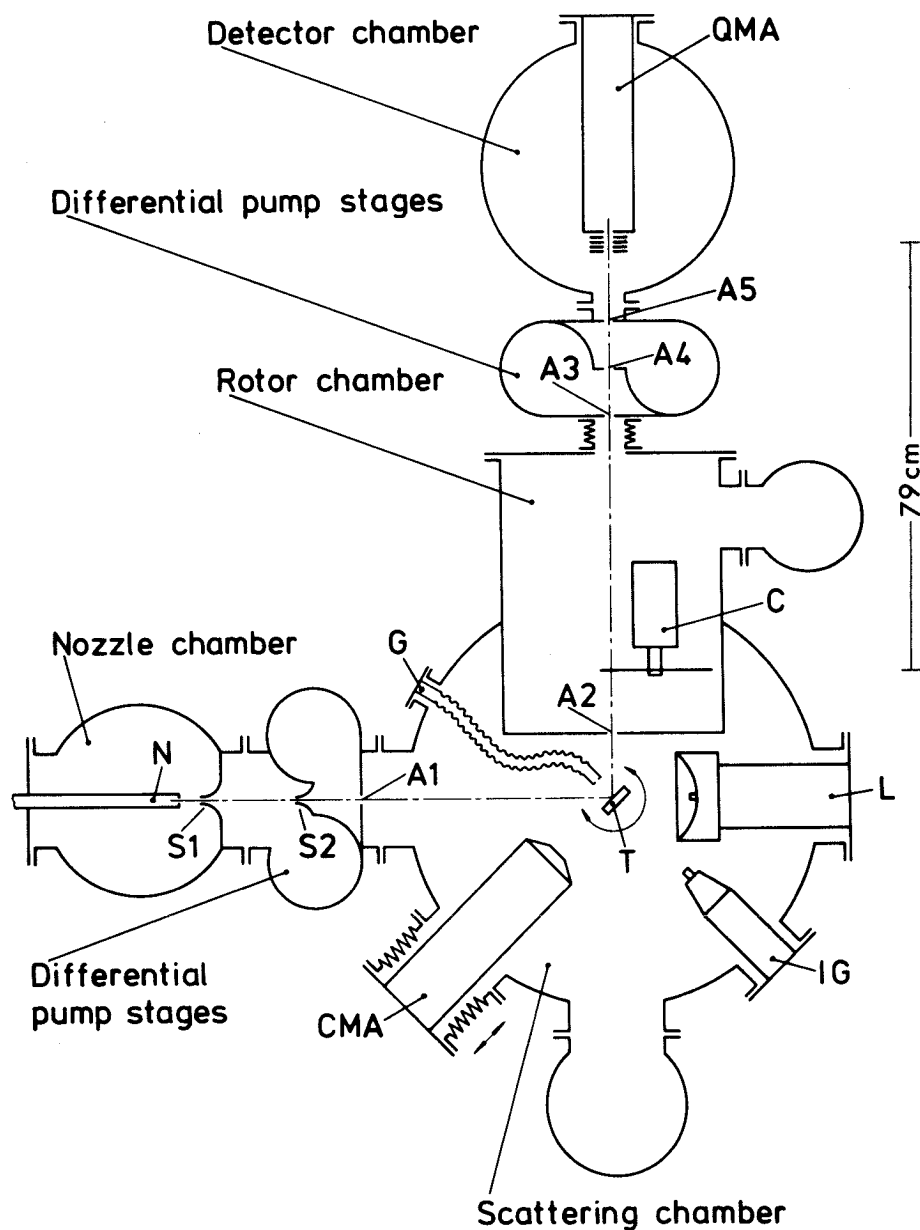


Abbildung 25. : Schematische Darstellung des He Flugzeit-Spektrometer : N-Düsenstrahlquelle; S-Abschäler; A-Blenden; T-Kristall; G-Gasdoser; CMA-Augerspektrometer; IG-Ionenkanone; L-LEED; C-magnetisch gelagerter Kreuzkorrelations-Chopper; QMA-Quadrupol Massenanalysator mit Channeltron

Kompression für Helium: $3 \cdot 10^6$) und eine von Zeit zu Zeit genutzte Titansublimationspumpe ($40000 \text{ } \ell\text{s}^{-1}$) erreicht. Während der Messung steigt der Druck aufgrund des einströmenden Heliums auf maximal ($\vartheta_i \neq \vartheta_f$) etwa 2.7×10^{-9} mbar an. Die Rotorkammer mit dem pseudostatistischen Chopper wird von einer $1000 \text{ } \ell\text{s}^{-1}$ Turbomolekularpumpe evakuiert, welche zusammen mit den beiden $150 \text{ } \ell\text{s}^{-1}$ Turbopumpen der folgenden differentiellen Pumpstufen von einer weiteren $150 \text{ } \ell\text{s}^{-1}$ Turbopumpe evakuiert wird, um einen möglichst niedrigen Helium-Untergrund in der Detektorkammer zu erreichen. Die Detektorkammer selbst wird von einer magnetisch gelagerten $560 \text{ } \ell\text{s}^{-1}$ Turbopumpe (welche ebenfalls von einer Turbopumpe ($50 \text{ } \ell\text{s}^{-1}$) evakuiert wird) und von Zeit zu Zeit von einer Titansublimationspumpe evakuiert. Der im Detektor erreichte Helium-Partialdruck liegt bei einigen 10^{-16} mbar wenn der Strahl in die Streukammer gelangt, jedoch nicht in den Detektor gestreut wird. Dies führt zu einer Untergrundzählrate von etwa $30\text{--}40 \text{ counts s}^{-1}$ bei üblichen Meßbedingungen (5 mA-Emissionsstrom der Ionenquelle). Das Signal eines spekulär ($\vartheta_i = 45^\circ$) an einer auf 25 K gekühlten Pt(111) Oberfläche gestreuten 18 meV He-Strahls beträgt etwa $2.5 \cdot 10^7 \text{ counts s}^{-1}$; die totale Intensität für die inelastische Streuung am Rand der zweidimensionalen Brillouinzone beträgt unter diesen Bedingungen etwa 50 counts s^{-1} . Der Akzeptanzwinkel des Detektors, der durch die Blenden A5 festgelegt ist ($\vartheta_{A3} = 3.5 \text{ mm}$, $\vartheta_{A4} = 3.4 \text{ mm}$, $\vartheta_{A5} = 3.1 \text{ mm}$) ist 0.2 Grad.

Wegen der Vielzahl von Blenden und der erforderlichen Präzision ist die Justierung der Apparatur sehr aufwendig und kann hier nur kurz erläutert werden. Der Kreuzungspunkt der optischen Strahl- und Detektorachse wird mit zwei Teleskopen überprüft, die beide gleichzeitig auf eine dünne Spitze fokussiert sind, welche sich im Punkt des geometrischen Zentrums der Probenoberfläche befindet. Nach der Einjustierung aller Blenden der beiden Achsen, wird die optische Position der Probenoberfläche mit den beiden Teleskopen in den zwei streifenden Richtungen überprüft (± 180 gedreht für jedes Teleskop). Die absolute Genauigkeit des geometrischen Winkels (90°) zwischen Strahl- und Detektorachse wurde mit Laser-Reflektion von der Probe auf kleiner als $\pm 0.1^\circ$ abgeschätzt. Die Koinzidenz der polaren Rotationsachse mit der Oberflächennormalen, und die der Azimutalachse mit der Oberfläche selbst, wird am ausgebauten Manipulator mit Laser-Reflektion und Mikrometerverstellung erreicht.

Die experimentellen Anforderungen an den Probenmanipulator sind durch die folgenden Bedingungen charakterisiert; x,y,z-Bewegung: ± 0.5 , ± 0.5 , 240 mm; Polarwinkel $\theta \pm 140^\circ$; Azimutalwinkel $\phi \pm 60^\circ$; Tilt $\pm 10^\circ$; Temperaturen der Probe $20 \text{ K} \leq T_s \leq 2000 \text{ K}$. Abb. 26 zeigt konstruktive Details des Probenhalters, der diese Spezifikationen erfüllt. Während der Streuexperimente ist die Azimutalachse des Manipulators durch einen Justierstift, welcher in einem fixierten Kugellager sitzt, geführt, um die unvermeidliche Kraft, welche die flüssig Helium gekühlte Kupferlitze (1) auf die Probe ausübt, zu kompensieren. Sowohl die Polarachse, als auch die Azimutalachse werden mit Schrittmotoren angetrieben, welche eine reproduzierbare und gleichmäßige Variation der entsprechenden Winkel ermöglicht. Die Kupferlitze (Länge 110 mm, Durchmesser 5.5 mm) verbindet direkt einen mit flüssigem Helium gekühlten Wärmetauscher (2) und den Molybdän-Ring (3), an den die Probenhalterung (4,5) fest angeschraubt ist. Die Kupferlitze wurde vor dem Einbau etwa 1 Stunde bei 1100 K in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, wodurch sich die thermische Leitfähigkeit im Bereich unter 100 K stark erhöht, und in 7 kleine Bündel aufgezieselt, um die Steifigkeit zu reduzieren. Der Kühlfinger (2) folgt den Translationsbewegungen, nicht jedoch den Rotationsbewegungen der Probe. Die Heizung des Kristalls erfolgt durch Elektronenstoß von der Rückseite. Zur Messung der Temperatur wurde ein NiCr-Ni-Thermoelement, das direkten Kontakt zur Probe hat, verwendet. Die Kristalltemperatur wird elektronisch stabilisiert. Eine absolute Eichung des Thermoelements, die auf der Messung des Dampfdruckes von Edelgasen mittels Oberflächenphononenspektroskopie beruht, wird in Kapitel 8 beschrieben. Nach einem Flash auf 1000 K dauert es weniger als 1 Minute bevor der Kristall auf die gewünschte Temperatur stabilisiert ist. Der durchschnittliche Heliumverbrauch dieser Anordnung liegt bei etwa 2 Liter pro Stunde.

Der Nachweis der gestreuten Heliumatome in der Detektorkammer geschieht durch Ionisation mittels eines modifizierten Extranuclear Elektronenstoßionisators, der sich durch eine hohe Ionisationseffizienz und einen zur Detektorachse symmetrischen Aufbau auszeichnet. Ein einfaches Linsensystem extrahiert die gebildeten Ionen und fokussiert sie in ein Extranuclear-Quadrupolmassenfilter mit einer Pollänge von 22 cm. Die Ionen werden von

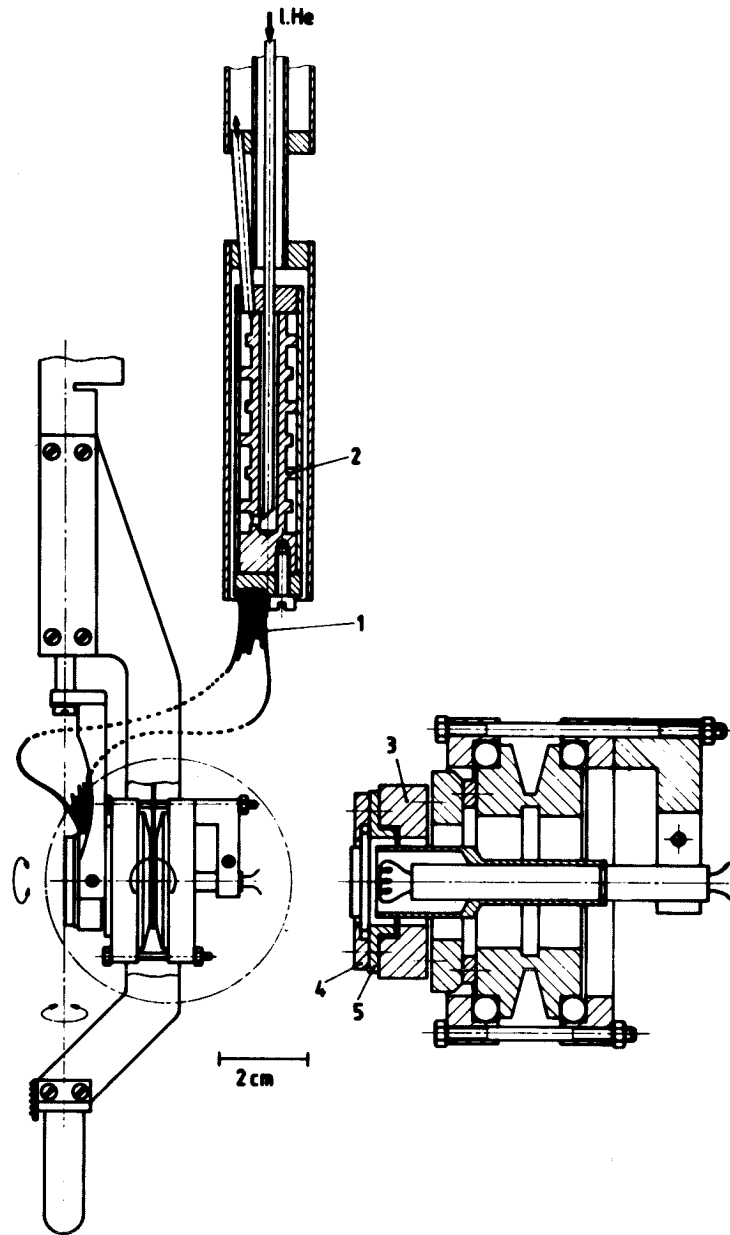


Abbildung 26. : Konstruktive Details des Probenhalters :
 1-Kupferlitze; 2-Kühlfinger; 3-Molybdänring;
 4,5-Probenhalter.

einem Galileo 4816 Channeltron nachgewiesen; die Pulse werden anschließend von einem Röhrenvorverstärker verstärkt, dann von einem ORTEC 450 Spektroskopieverstärker und einem ORTEC 550 Diskriminator nachbehandelt und schließlich in einem NICOLET 1072-Vielkanalanalysator mit 4 x 256 Kanälen (Kanalbreite 10 μ s - 0.5 s) gespeichert. Für Flugzeitmessungen (Kanalbreite = 10 μ s, Flugstrecke = 790 mm) ist die X-Achse des Analysators mit der Chopper-Umdrehung korreliert, für Messungen von Beugungsprofilen ist sie mit der Schrittzahl der Schrittmotoren der Polar- bzw. Azimutalachse korreliert.

Die Experimente in dieser Arbeit wurden an einer funkenerosionsgeschnittenen und mit Laue-Rückstreuung auf 0.1° genau orientierten Pt(111) Einkristallfläche /198/ durchgeführt. Die Oberflächenzusammensetzung des Platin-kristalls wurde mit einem CMA-Auger-System analysiert. Die Hauptverunreinigungen der neu eingebauten Probe waren Kohlenstoff und Silicium, sowie in geringen Mengen Schwefel und Calcium. Kohlenstoff und Schwefel wurden durch wiederholtes Heizen in einer Sauerstoff-Atmosphäre (10^{-6} mbar) bei 800 K und anschließendes kurzzeitiges Glühen auf 1300 K im UHV (10^{-11} mbar) entfernt. Dabei reicherten sich Calcium und Silicium an der Oberfläche an. Beide Verunreinigungen wurden durch Argon-Ionenbeschuß bei einer Proben-temperatur von 300 K entfernt. Zum Ausheilen der durch Ionenbeschuß induzierten Defekte wurde der Kristall für einige Sekunden bei 1500 K im UHV ge-glüht. Mundschau und Vanselow /199/ zeigten jedoch kürzlich, daß die Auger-Reinheitsanalyse des Platins aufgrund von Überlagerungen von Augerlinien nicht unproblematisch ist. Eine über die Möglichkeiten der Auger-Spektroskopie weit hinausgehende Methode zur Charakterisierung der Oberflächen-qualität ist die Heliumstreuung selbst. Die extreme Empfindlichkeit ist in den großen Streuquerschnitten von Adsorbaten und Defekten /200,201/ begrün-det. Die abschließende Kontrolle der Oberflächenqualität wurde aus diesem Grund mit Helium-Reflektivitäts- und Interferenz-Messungen durchgeführt /202,203/. Die so charakterisierte reine Pt(111) Fläche hatte eine Defekt-dichte von kleiner 0.1%

5. Die reine Pt(111)-Oberfläche

5.1. Einführung

Die bisherigen Untersuchungen der inelastischen Heliumstreuung an Metalloberflächen durch die Arbeitsgruppe um Toennies /12,69/ und durch Lambert et al. /204/ zeigten ein überraschendes Ergebnis: sowohl die kreierte als auch die annihilierten Rayleighphononen scheinen sich in die gleiche Richtung fortzupflanzen, nämlich in die entgegengesetzte Richtung der Projektion des Einfallsvektors $\vec{k}_i$ der He-Atome auf die Oberfläche. Anscheinend können Phononen, die sich in Richtung der einfallenden He-Atome fortpflanzen weder kreiert noch annihiliert werden. Jedes Flugzeit (TOF)-Spektrum zeigte entsprechend meist nur einen Rayleighphononen-Peak; die Wechselwirkung ist durch die schwache periodische Korrugation der verwendeten dichtgepackten Metallflächen ohnehin auf die erste Brillouinzone beschränkt. Aufgrund der festen Streugeometrie in beiden experimentellen Anordnungen ($\vartheta_d = 90^\circ$ in /12/ und $\vartheta_d = 122^\circ$ in /204/) wurde die Kreation von Phononen nur für $\vartheta_i < \vartheta_d/2$ und die Annihilation von Phononen nur für $\vartheta_i > \vartheta_d/2$ beobachtet. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der inelastischen Heliumstreuung an Alkalihalogenid-Oberflächen /205/.

Lambert et al. /204/ stellen ihre gemessene Phononendispersion (Abb. 2 in /204/) in einer sehr geeigneten Weise dar, um das oben beschriebene Verhalten zu verdeutlichen. Die bisherigen experimentellen Daten für Metalloberflächen liegen ausschließlich in den Quadranten I und III (siehe auch Abb. 27, wo die gleiche Art der Darstellung gewählt ist.) Toennies /12/ beschränkt sich vorsichtigerweise auf eine einfache Darstellung der offensichtlichen Fakten ("the conditions are such that essentially only phonons with $\omega > 0$, $Q < 0$ and $\omega < 0$, $Q > 0$ are observed for $\vartheta_i > 45^\circ$ and $< 45^\circ$, respectively"), ohne zu erwähnen, daß dieses Verhalten eine definierte Vorzugsrichtung implizieren könnte: Helium-Atome wechselwirken nur mit Phononen, die sich in eine bestimmte Richtung fortpflanzen. Lambert et al. /204/ suchten hingegen nach einer detaillierten Erklärung für dieses Verhalten. Sie analysierten zuerst den Einfluß des "kinematical focusing" auf den Phononen-Streuquerschnitt. Die Analyse lieferte jedoch das exakte Gegenteil der experimentellen Resultate: die dominanten Prozesse sollten in den

Quadranten II und IV beobachtet werden. Daraufhin, aufbauend auf Argumenten von Meyer /206/, schlugen Lambert et al. vor, daß dynamische Effekte den Einfluß des "kinematical focusing" überkompensieren sollten. Insbesondere sollten die beobachteten Einschränkungen (Meßpunkte entweder in Quadrant I oder III und keine in II oder IV) immer dann auftreten, wenn $\tilde{v}/(c \sin \theta_i) \gtrsim 0.4$ ist, wobei $\tilde{v}$ und c die Geschwindigkeit der einfallenden Helium-Atome beziehungsweise die Schallgeschwindigkeit des entsprechenden Oberflächenphononen-Zweigs ist.

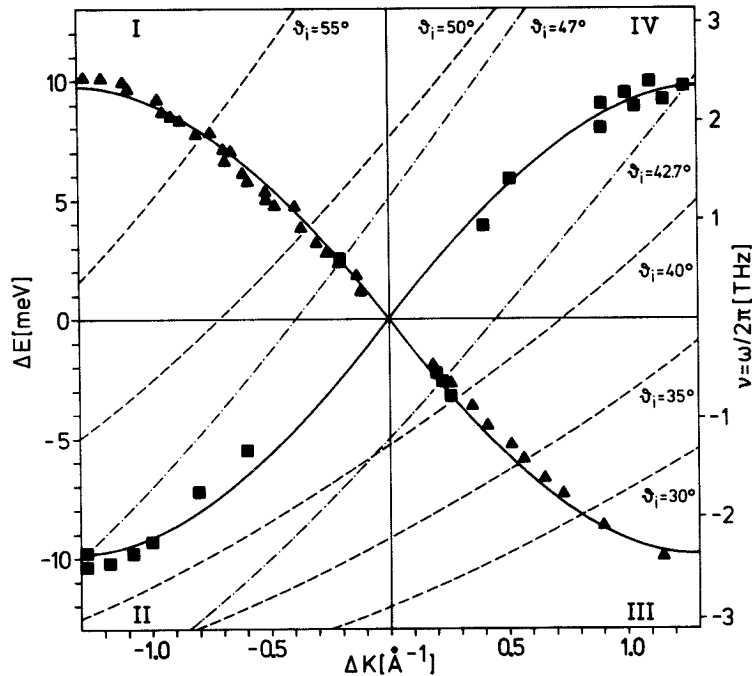


Abbildung 27. : Energieübertrag ΔE vs Momentenübertrag ΔK für He-Atome die an einer Pt(111)-Oberfläche in der TM Richtung gestreut wurden ($\theta_f = 90^\circ$). Gestrichelte und gepunktete Linien stellen Scankurven für Strahlenergien von 18 bzw. 33.4 meV bei verschiedenen Einfallswinkeln dar. Dreiecke (18 meV) und Quadrate (33.4 meV) entsprechen den in den Flugzeit-Spektren beobachteten Phononen-Peaks. Die durchgezogene Linie entspricht der von Black et al. /46/ berechneten Dispersionskurve der Rayleighwelle für Pt(111) $\vec{\Gamma}\vec{M}$.

Im folgenden wird gezeigt, daß einfache Kinematik, welche die Messung von Punkten in Quadranten II und IV unter bestimmten Bedingungen verhindert, die Ursache für die beobachteten Einschränkungen ist; d.h. es existiert keine Vorzugsrichtung für die Fortpflanzung der Oberflächenwelle in bezug auf die Einfallsrichtung der Helium-Atome. Es wird gezeigt, daß bei einer geeigneten Wahl der experimentellen Parameter Meßpunkte auch in Quadranten II und IV erhalten werden können. Es ist darüber hinaus möglich Flugzeit-Spektren zu messen, in denen Rayleighphononen Annihilations und Kurations-Peaks gleichzeitig auftreten, und das unter der nach Lambert et al. höchst unvorteilhaften Bedingung $\tilde{v}/(c \sin \theta_i) \approx 1.2$.

In Abb. 27 sind Scan-Kurven für $E_i = 18$ meV und $\theta_d = 90^\circ$ für verschiedene Einfallswinkel als gestrichelte Linien eingezeichnet. Ebenfalls dargestellt ist die von Black et al. /46/ berechnete Dispersion der Rayleighphononen der Pt(111) Oberfläche in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. Phononen-Anregungen können für die kinematischen Bedingungen beobachtet werden, unter welchen sich Scan-kurve und Dispersionskurve schneiden. Es ist offensichtlich, daß die Dispersionskurve in den Quadranten I und III in einem großen Einfallswinkelbereich mit dem 18 meV-Strahl ausgemessen werden kann. Die gezeichneten Dreiecke entsprechen Peaks in den Flugzeit-Spektren für $E_i = 18$ meV, welche in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Richtung gemessen werden. Die Übereinstimmung mit der von Black et al. (Modell I in Ref. 46) berechneten Dispersionskurve ist gut.

Das einzige Problem beim Nachweis der Kreation oder Annihilation von Phononen, welche sich in Richtung des einfallenden Helium-Atoms fortpflanzen, ist, die geeigneten kinematischen Bedingungen zu finden, unter denen eine Scankurve die Dispersionskurve in den Quadranten II und IV schneidet. In Anbetracht der generellen Form der Scankurven ist der Bereich der Einfallswinkel θ_i , unter welchen sich Dispersionskurve und Scankurve in II und IV schneiden, auf einen sehr kleinen Bereich um $\theta_d/2 = 45^\circ$, d.h. um den sehr intensiven spekulär gestreuten Strahl, beschränkt. Die Anwesenheit dieses sehr intensiven Strahls behindert die Messung von Flugzeit-Spektren bei Winkeln θ_i sehr nahe an $\theta_d/2$ erheblich. Um die Dispersionskurve in den Quadranten II oder IV zu schneiden, ohne zu nah an den Winkel $\theta_d/2$ zu kommen, muß eine geeignetere Form der Scankurve, welche an die Form der Dispersionskurve angepaßt ist, gefunden werden. Im folgenden wird das durch

die Verwendung einer höheren Einfallsenergie $E_i = 33.4$ meV erreicht. Zwei dieser Scankurven, die zu Meßpunkten in den Quadranten II und IV führen, sind ebenfalls in Abb. 27 gezeigt (gepunkt-strichelt). Die eingezeichneten Quadrate, welche den Peaks in den entsprechenden Flugzeit-Spektren entsprechen, zeigen, daß auch Phononen, welche sich in Richtung des einfallenden Helium-Strahls fortpflanzen, annihiliert und kreiert werden können.

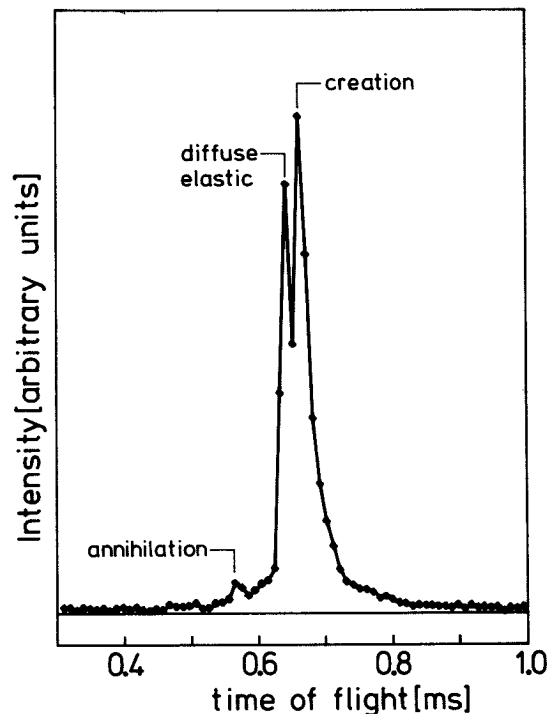


Abbildung 28. : Gemessenes Flugzeit-Spektrum für $E_i = 33.4$ meV und $\theta_i = 42.7^\circ$ (siehe auch die entsprechende Scankurve in Abb. 27).

In Abb. 28 ist eines dieser Flugzeit-Spektren mit $E_i = 33.4$ meV und $\theta_i = 42.7^\circ$ dargestellt. Neben dem diffus elastischen Peak sind sowohl ein Phononen-Annihilations als auch Phononen-Kreations Peak klar sichtbar. Von der entsprechenden Scankurve in Abb. 27 entnimmt man, daß das annihilierte Phonon sich in Richtung des einfallenden Helium-Strahls fortpflanzt, während das kreierte Phonon sich entgegen dieser Richtung fortpflanzt. Der starke Intensitätsunterschied der zwei Peaks steht in Übereinstimmung mit Berechnungen von Celli et al. /88/, der Anihilations-Peak entspricht der Anregung eines Phonons am Rand der Brillouinzone.

5.2 Atom-Oberflächen Potential und Phononenintensität

In Kapitel 2.4 wurde bereits qualitativ erläutert, daß der inelastische Streuquerschnitt, d.h. die Phononenintensität, stark mit dem Impulsübertrag absinkt. Den Schlüssel zum Verständnis dieses Verhaltens liefert das Gas-Oberflächen Potential. Eine schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Atoms mit einer Festkörperoberfläche ist in Abb. 29 gegeben. Bei der Annäherung an die Oberfläche erfährt das Atom zunächst eine langreichweitige attraktive Van der Waals Wechselwirkung, bevor die Überlappung der Elektronenzustände des Atoms und der Festkörperoberfläche zu einer starken Abstoßung führen. Der attraktive Teil des Potentials hat die Form /207/:

$$V_{\text{attr}}(u) = - C_3 z^{-2} \quad (5.2.1)$$

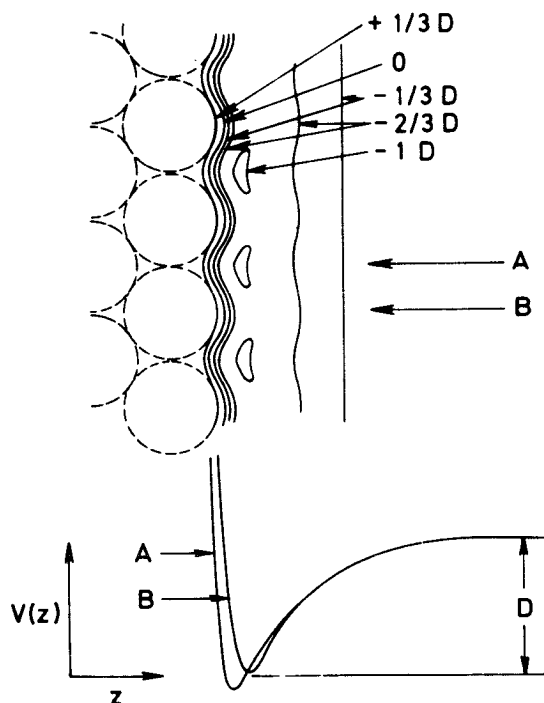


Abbildung 29. : Äquipotentiallinien für die Wechselwirkung eines Atoms mit einer Festkörperoberfläche. Die negativen Potentialenergien sind in Einheiten der Potentialtiefe D gegeben. Der untere Teil der Abbildung zeigt das Potential als Funktion von z, der Entfernung senkrecht zur Oberfläche, für zwei verschiedene Trajektorien, nach /316/.

Im Gegensatz dazu existiert kein allgemein gültiger Ausdruck für den repulsiven Teil des Potentials. Norskov und Mitarbeiter /208,209/ schlugen vor, den repulsiven Teil des Potentials durch eine lineare Funktion der Oberflächenladungsdichte $\rho(\vec{r})$ am klassischen Umkehrpunkt des streuenden Atoms zu beschreiben.

$$V_{\text{rep}}(\vec{r}) = \alpha \rho(\vec{r}) \quad (5.2.2)$$

Das Norskov-Potential hat sich in einer Reihe von elastischen Streuexperimenten an Metalloberflächen bewährt. Der Grund, warum eine Superposition von atomaren Ladungen zur Beschreibung des repulsiven Potentials benutzt werden kann, ist, daß die streuenden thermischen He-Atome nur in großer Entfernung von der Oberfläche (7-8 a.u.) mit deren Ladungsdichte wechselwirken, wo Oberflächenzustände oder Bindungseffekte vernachlässigbar sind.

Für die Phononenstreuung ist nur der repulsive Teil des Potentials von Bedeutung, das Wechselwirkungspotential für Einphononenprozesse läßt sich schreiben

$$V_{\text{ph}}(\vec{r}) = \sum_{\ell} \vec{u}_{\ell} \cdot \vec{\nabla}_{\ell} V_{\text{rep}}(\vec{r}) \quad , \quad (5.2.3)$$

wobei ℓ die Atome und $\vec{u}_{\ell}$ ihre relativen Auslenkungen beschreibt. Cluster-Rechnungen von Bortolani et al. /90,210/ zeigen, daß das repulsive Potential als

$$V_{\text{rep}}(\vec{r}, z) = V \exp(-\beta z) \sum_{\ell} \exp(-\beta(\vec{r} - \vec{r}_{\ell})^2 / 2z_t) \quad (5.2.4)$$

geschrieben werden kann, wobei β der softness Parameter /211/ und z_t der klassische Umkehrpunkt ist. Die zweidimensional r-Fourier-transformierte $F_{\perp}$ dieses Potentials hat die Form

$$F_{\perp}(Q, z) \sim \exp(-Q^2 / Q_c^2) \quad , \quad (5.2.5)$$

d.h. die Anregungswahrscheinlichkeit für rein vertikale Schwingungen ist proportional zu einer Gaußkurve in Q . Dieser laterale "cut-off" gibt eine quantitative Beschreibung des Armand-Effektes. Der "cut-off" ist direkt verknüpft mit der Deformation einer, von einem bewegten Atom produzierten Ladung, und existiert wegen der Weichheit des Potentials.

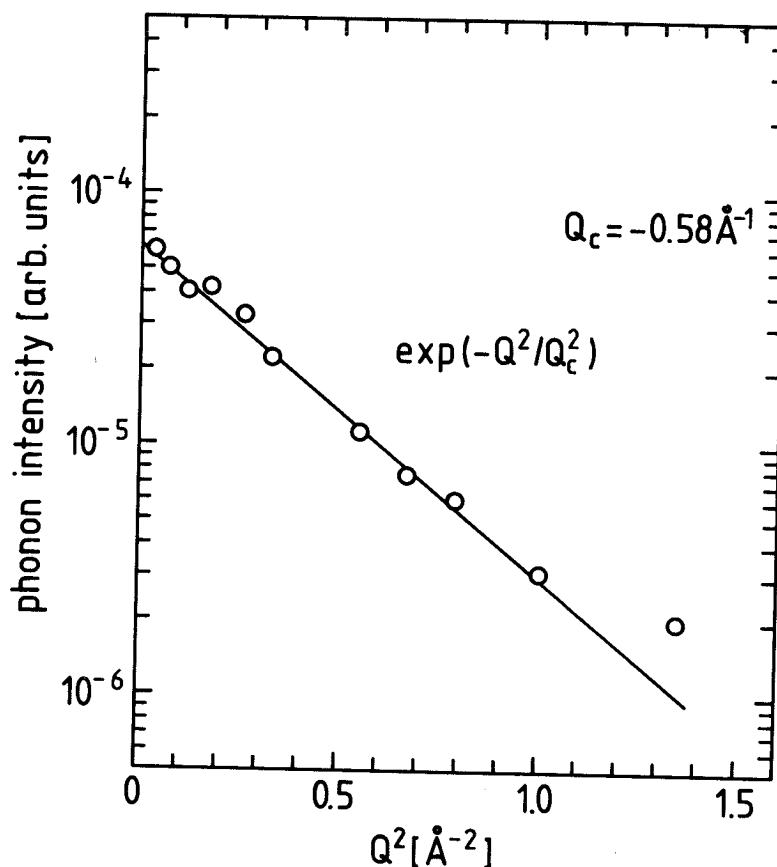


Abbildung 30. : Intensität der inelastischen He-Streuung an Rayleighphononen der Pt(111)-Fläche entlang des $\bar{1}\bar{1}$ -Azimuths. Die experimentellen Daten wurden mit dem Bosefaktor $n^{\pm}$ korrigiert.

In Abb. 30 ist die Intensität der inelastischen Heliumstreuung von Rayleighphononen auf Pt(111) entlang des $\bar{1}\bar{1}$ -Azimuths dargestellt. Die Intensitäten stammen aus Flugzeit-Spektren, die mit einer Einfallsennergie von $E_i = 27$ meV und bei Oberflächentemperaturen von 105 K gemessen wurden. Die Daten sind mit dem Bosefaktor $n^{\pm}(\omega)$ korrigiert und auf einer Log-Skala als Funktion des Quadrats des Impulsübertrags Q^2 aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung $\exp(-Q^2/Q_c^2)$, mit $Q_c = 0.58 \text{\AA}^{-1}$, verhalten sich also nach der von Bortolani et al. /90/ vorhergesagten Abhängigkeit. Der numerische Wert des Platins von $0.57 \text{\AA}^{-1}$ für den kritischen Wellenvektor ist vergleichbar mit dem des Silbers von $0.62 \text{\AA}^{-1}$ /55/. Diese Werte stehen in recht guter Übereinstimmung mit dem von Bortolani et al. /90/ theoret. berechneten Wert $Q_c = 0.74 \text{\AA}^{-1}$ für die Edelmetalle Cu, Ag, und Au.

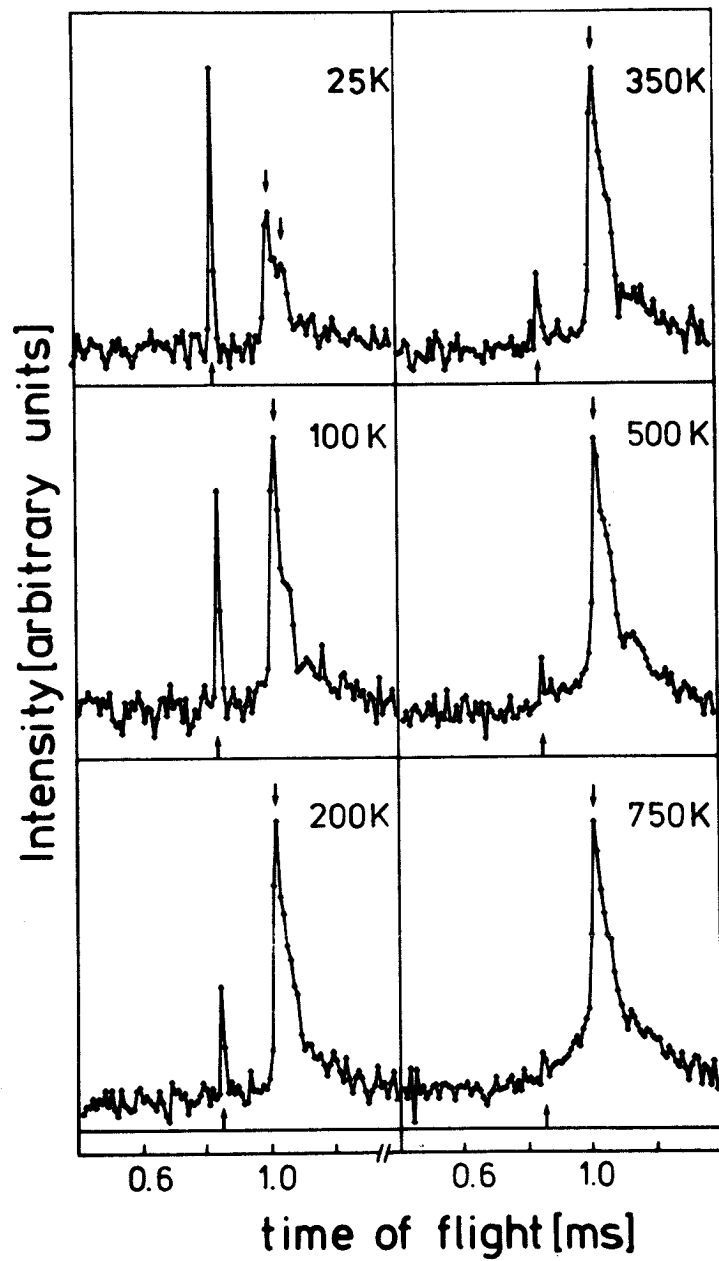


Abbildung 31. : Serie von Flugzeit-Spektern, die für verschiedene Probentemperaturen zwischen 25K und 750K aufgezeichnet wurden.

Flugzeit-Spektren, welche mit einem He-Strahl von $E_i = 63$ meV gemessen wurden, zeigten keine aufgelösten Strukturen. Entsprechend den geometrischen Bedingungen wurden breite Peaks gefunden, die entweder zur Annihilations- (kürzere Flugzeit) oder Kurations-Seite (längere Flugzeit) verschoben waren. Eine Unterscheidung zwischen Einphononen-, Multiphononen- oder Volumenphononen-Anregungen war nicht möglich. Eine Abschätzung mit Gleichung (2.4.5) zeigt jedoch eine hohe Wahrscheinlichkeit von Multiphononenprozessen.

In Abb. 31 ist eine Serie von Flugzeit-Spektren dargestellt, die mit einer Strahlenergie von 19 meV und einem Einfallswinkel von 35° bei verschiedenen Oberflächentemperaturen gemessen wurden. Die Pfeile am Boden markieren den diffus elastischen Peak, der wahrscheinlich von Streuung an Defekten herührt. Die signifikanten Phononenanregungen sind durch Pfeile über dem Peak markiert. Jedes Spektrum wurde direkt nach einem Flash und schnellem Abkühlen aufgenommen. Die Meßzeit war jeweils 20 Min. In dem bei einer Oberflächentemperatur von 25 K aufgezeichneten Spektrum sind neben dem diffus elastischen Peak deutlich zwei Energieverluste mit $\Delta E = -6.1$ und -7.1 meV erkennbar. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist das erste Phonon der Rayleighwelle zuzuordnen, während das zweite Phonon einer longitudinal-vertikal gemischten Mode entspricht. Mit steigender Oberflächentemperatur wird die Trennung beider Moden immer ungenügender, die höherfrequente Schwingung erscheint schließlich nur noch als Schulter des Rayleigh-Peaks.

In Abb. 32 ist die Peakhöhe des Rayleighphonons als Funktion der Oberflächentemperatur aufgetragen; ebenfalls eingetragen ist die theoretische Kurve nach Gl. (2.4.7), welche die statistische Population nach der Bose-statistik beschreibt. Mit steigender Temperatur weichen die experimentellen Daten immer stärker vom idealen Verhalten ab; dieses Abweichen beschreibt den Übergang von der Einphononen-Wechselwirkung bei niedrigen Temperaturen ($T_s \lesssim 200$ K) zur Multiphononen-Wechselwirkung bei höheren Oberflächentemperaturen. Die Übergangstemperatur stimmt gut mit der in Kapitel 2 nach Weare berechneten überein. In den Spektren bei höherer Temperatur zeigt sich die Multiphononen-Streuung als breiter unstrukturierter Untergrund mit einem langen Schwanz auf der Energieverlustseite. Ebenfalls eingezeichnet in Abb. 32 ist der Verlauf der diffus elastischen Streuintensität. Aus

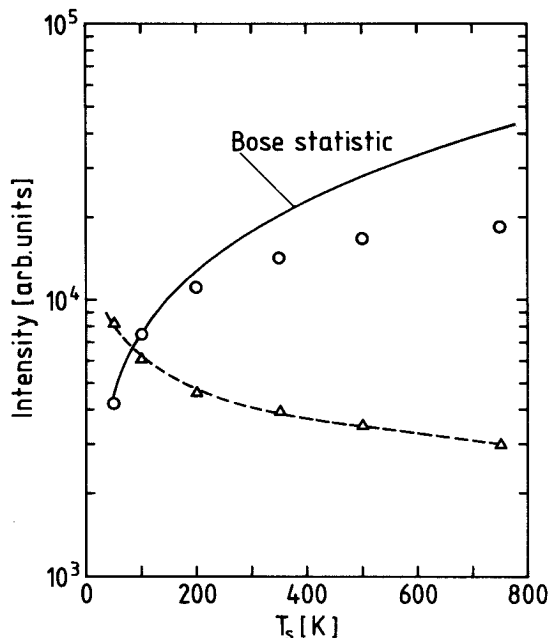


Abbildung 32. : Peakhöhe des Rayleighphonons (o) aus Abb.31 als Funktion der Oberflächentemperatur. Die durchgezogene Linie entspricht dem nach der Bose-Statistik erwarteten Verlauf. Ebenfalls eingetragen ist die Höhe des diffus elastischen Peaks (Δ).

einfachen Debye-Waller Überlegungen würde man ein lineares Absinken der diffus elastischen Intensität mit der Temperatur erwarten. Aus Abb. 32 erkennt man jedoch zwei Bereiche mit deutlich unterschiedlicher Steigung ($T_s < 100$ K, $T_s > 200$ K). Ein solches Verhalten kann zwei Ursachen haben: (1) ein thermisches "Roughening" der Oberfläche bei höheren Oberflächentemperaturen, wie es z.B. für verschiedene Kupferoberflächen beobachtet wurde /212/,213/, das zu einem Abflachen der Steigung bei höheren Temperaturen führen sollte, oder (2) erhöhte Kontamination der Oberfläche durch Adsorbate bei tiefen Temperaturen, was dort zu einem starken Anstieg der diffus elastischen Intensität führen sollte.

Möglichkeit (1) kann durch Messung der spekularen Intensität als Funktion der Oberflächentemperatur verifiziert werden; im Falle eines thermischen "Roughenings" sollte ein logarithmischer Plot von (I/I_0) vs T_s eine Abweichung vom linearen Debye-Waller-Verhalten ($I/I_0 \sim \exp(-2W)$) zeigen. Abb. 33 zeigt ein Beispiel einer solchen Messung, die mit einer Einfallsennergie $E_i = 18.9$ meV durchgeführt wurde; keine signifikanten Abweichungen vom linearen Verhalten sind zu erkennen, d.h. thermisches Roughening kann als Ursache für die Kurvenform der diffus elastischen Intensität in Abb. 32 ausgeschlossen werden. Aus der Steigung der Geraden in Abb. 33 kann direkt die Oberflächen-Debyetemperatur θ_s bestimmt werden /93,214/. Unter der Annahme einer He-Pt Potentialtopftiefe von 6 meV erhält man einen Wert von $\theta_s = 232$

K, der in guter Übereinstimmung mit dem von Poelsema et al. /202/ bestimmten Wert steht. Der mit He-Streuung bestimmte Wert von θ_s ist erheblich größer als die mit LEED bestimmte Oberflächen-Debye-Temperatur von 111 K, dies ist eine direkte Folge des Armand-Effekts (siehe 2.3).

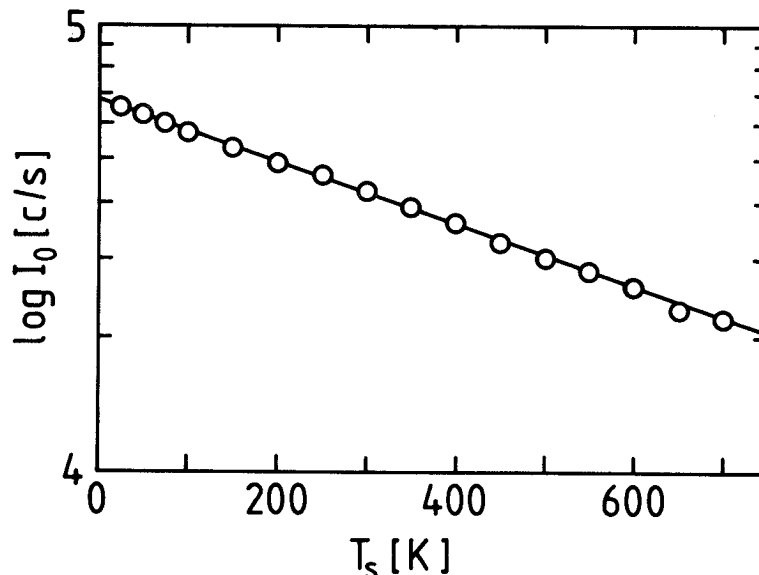


Abbildung 33. : Intensität der spekularen He-Streuung bei einer Einfallenergie $E_i = 18.9 \text{ meV}$ als Funktion der Oberflächentemperatur.

Die Untersuchung der Kontamination der Oberfläche durch Adsorbate ist ebenfalls mit Hilfe der spekularen Streuung möglich. Der gemessene Intensitätsabfall pro Zeiteinheit ist ein direktes Maß für die Kontamination der Oberfläche. Es zeigt sich, daß insbesondere im Bereich sehr kleiner Temperaturen, $T_s < 100 \text{ K}$, die Abfallrate der spekularen Intensität stark wächst. Für Temperaturen $T_s > 100 \text{ K}$ ist die Rate dI_0/dt stets kleiner als 5 % pro Stunde, während sie für 25 K immerhin 25 % pro Stunde beträgt. Dies deutet auf die Adsorption von Edelgasen und Wasserstoff als Ursache für das starke Anwachsen der diffus elastischen Intensität bei tiefen Temperaturen. Wir wollen im folgenden grob abschätzen, welche Kontaminationsbedeckung die Oberfläche nach 1h hat. Nehmen wir statistische Adsorption (Gittergas) an, verwenden einen mittleren Adsorbatstreuquerschnitt $\Sigma_{Ad} \approx 120 \text{ \AA}^2$ sowie $n_s =$

$1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Adsorptionsplätze pro Einheitsfläche für Edelgase (bzw. $\Sigma_{\text{Ad}} \approx 40 \text{ \AA}^2$ für Wasserstoff), erhalten wir mit $I/I_0 = \exp(-\Theta_{\text{S}} \Sigma_{\text{Ad}})$ eine Kontaminationsbedeckung von $\sim 2\%$ pro Stunde bei 25 K, und $< 1\%$ bei Oberflächentemperaturen $T_{\text{S}} > 100 \text{ K}$.

Aus den obigen Ergebnissen folgt für die experimentellen Randbedingungen zur Vermessung der Phononendispersion der reinen Platinfläche:

- a) Oberflächentemperatur, wenn intensitätsmäßig möglich, 25 K, jedoch nicht höher als 350 K.
- b) Für $T_{\text{S}} = 25 \text{ K}$ muß die Probenoberfläche jede halbe Stunde, für $T_{\text{S}} > 100 \text{ K}$ alle 2 Stunden, kurz gegläht werden, um die Kontamination vernachlässigbar klein ($< 1\%$) zu halten.

5.3 Phononendispersion von Pt(111)

Die Dispersion der (111)-Oberflächenphononen von verschiedenen f.c.c. Metallen (Cu, Ag und Au) wurden kürzlich mit inelastischer Heliumstreuung /69,215-217/ gemessen. Obwohl, wie in Kap. 2.2 erwähnt, die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtung der (111)-Oberfläche von f.c.c. Kristallen eine deutlich niedrigere Symmetrie aufweist als die $\langle 11\bar{2} \rangle$ Richtung, zeigt keines dieser Experimente einen signifikanten Unterschied im Dispersionsverhalten zwischen den zwei Symmetrie-Richtungen. Insbesondere zeigt die Rayleighwelle für alle drei Metalle nahezu identisches Verhalten in den beiden Symmetrie-Richtungen. Im folgenden werden Ergebnisse der inelastischen Heliumstreuung an Pt(111) vorgestellt, welche einen signifikanten Unterschied der Dispersionskurven zwischen den zwei Hochsymmetrie-Richtungen aufzeigen. Die gemessene Dispersion der Oberflächenphononen wird mit theoretischen Berechnungen, die auf einem Nächste-Nachbarn Zentralkraftmodell basieren /53,54/, verglichen. Wir finden eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Analyse zeigt zudem, daß zum ersten Mal eine höherfrequente Mode, deren maximale Amplitude in der zweiten Schicht liegt, mit Heliumstreuung gemessen wurde.

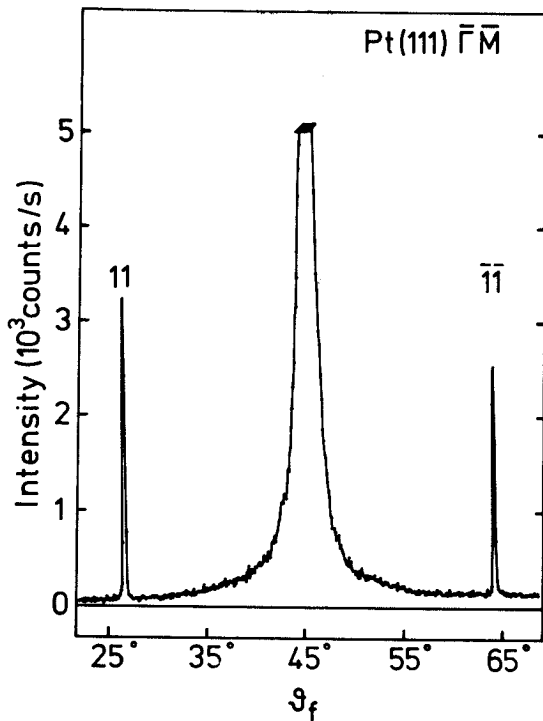


Abbildung 34. : Polares He-Beugungsprofil der reinen Pt(111)-Fläche entlang des $\bar{1}\bar{1}$ Azimuths. Die Strahlenergie war $E_i=17.1\text{meV}$ und die Oberflächentemperatur $T_s=25\text{K}$.

Vor den Flugzeit-Messungen zur Bestimmung der Phononendispersion wurde jeweils die Oberflächenqualität der Probe mittels He-Beugung analysiert. Aufgrund der sehr kleinen Korrugation der dichtgepackten Pt(111)-Fläche von $\sim 0.01 \text{ \AA}$ erscheint die gebeugte Intensität bei der Streuung thermischer He-Atome fast ausschließlich in der spekularen Richtung (0-te Beugungsordnung). Das polare Beugungsprofil eines 17.1 meV He-Strahls bei einer Oberflächentemperatur von 25 K entlang der $\langle 11\bar{2} \rangle$ Richtung ist in Abb. 34 gezeigt. Entlang dieser Richtung ist der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Reihen von Platin Atomen $2.40 \text{ \AA}$. Die daraus berechneten Peakpositionen von $\theta_i = 45^\circ \pm 18.9^\circ$ stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Höhe des $(\bar{1}, \bar{1})$ Pt-Peaks ist etwa 2.3×10^{-4} mal die Höhe des spekularen Peaks. Im Gegensatz zu den Beugungsprofilen von Ag(111), die von Toennies et al. /218/ gemessen wurden, zeigen die Pt-Profile keine undefinierten Strukturen neben den Beugungspeaks, was die ausgezeichnete Oberflächenqualität dokumentiert.

Neben den $(\bar{1}, \bar{1})$ und $(1, 1)$ Beugungs-Peaks in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung wurde auch zum erstmals die $(\bar{2}, \bar{1})$ -Beugung in der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung eines f.c.c. (111) Kristalls beobachtet; die Peakhöhe ist nur etwa 10^{-5} der Höhe der spekularen Beugung (0-te Ordnung). Der $\langle 11\bar{2} \rangle$ Azimut wurde vor jeder Messung einfach durch Optimierung des $(\bar{1}, \bar{1})$ -Beugungs-Peaks der reinen Platin-Fläche orientiert. Wegen der geringen Beugungsintensität in der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtung wurde dieser Azimut durch Optimierung des $(\bar{1}, \bar{1})$ Beugungs-Peaks der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° Xe-Monoschicht orientiert (siehe auch Kapitel 7).

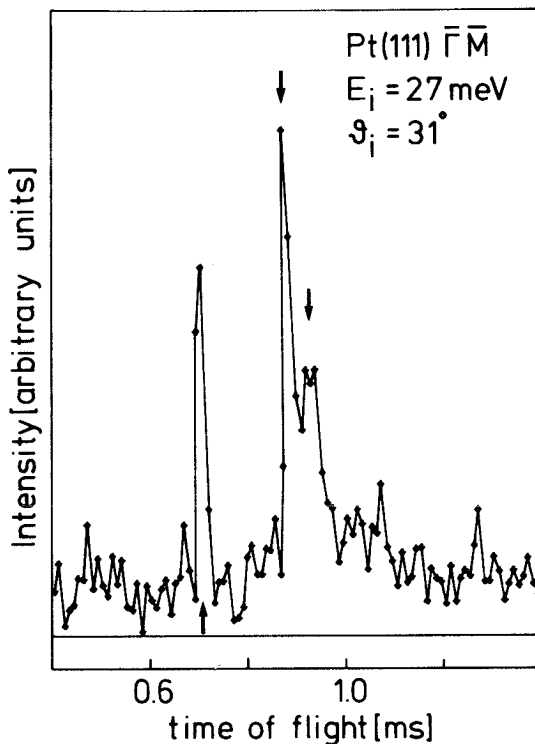


Abbildung 35. : Flugzeit-Spektrum für den $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Azimuth, das mit einem 27 meV He-strahl für $\theta_i = 31^\circ$ bei einer Oberflächentemperatur von 100K aufgezeichnet wurde.

In Abb. 31 wurde bereits ein typisches Flugzeit-Spektrum des $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Azimuts vorgestellt, das aufgrund der kinematischen Bedingungen Phononen in der Mitte der zweidimensionalen Brillouinzone probt. Abb. 35 zeigt ein weiteres Flugzeitspektrum, das entlang des $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Azimuts gemessen wurde. Die kinematischen Bedingungen sind hier $E_i = 27$ meV und $\theta_i = 31^\circ$, d.h. die Scankurve probt die Phononendispersion nahe dem Rand der Brillouinzone. Analog zu der Messung in Abb. 31 erkennt man neben dem diffus elastischen Peak zwei Energieverluste mit $\Delta E = -10.1$ meV und -11.7 meV, die entsprechenden Impuls-

übertragen sind $1.16 \text{ \AA}^{-1}$ und $0.94 \text{ \AA}^{-1}$. Die meisten Spektren, die entlang des $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Azimuts gemessen wurden, zeigen das gleiche Muster, es werden zwei Phononen angeregt, von denen das niederfrequenterere stets eine höhere Intensität hat. Dieses Verhalten ist identisch mit dem bei Cu, Ag und Au beobachteten Verhalten /215/. Die gemessene Phononendispersion entlang des $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Azimuts ist in Abb. 41 wiedergegeben. Die Dispersion der niederfrequenten Mode stimmt gut mit dem für die Rayleighwelle vorhergesagten Verlauf /46/ überein. Die höherfrequente Mode, die zwischen der transversalen und longitudinalen Volumenmode verläuft, wird hingegen im einfachen Modell von Black et al. nicht vorausgesagt. In Abb. 36 wird ein Flugzeit-Spektrum der Annihilations-Seite ($\theta_i = 61.5^\circ$), das mit einem 18.3 meV Strahl gemessen wurde, gezeigt. Das Spektrum zeigt einen relativ breiten Energiegewinn-Peak bei $\Delta E = 17 \text{ meV}$. Diese Mode wurde nur in der Nähe des $\bar{M}$ -Punktes und bei höheren Oberflächentemperaturen ($\sim 300 \text{ K}$) beobachtet.

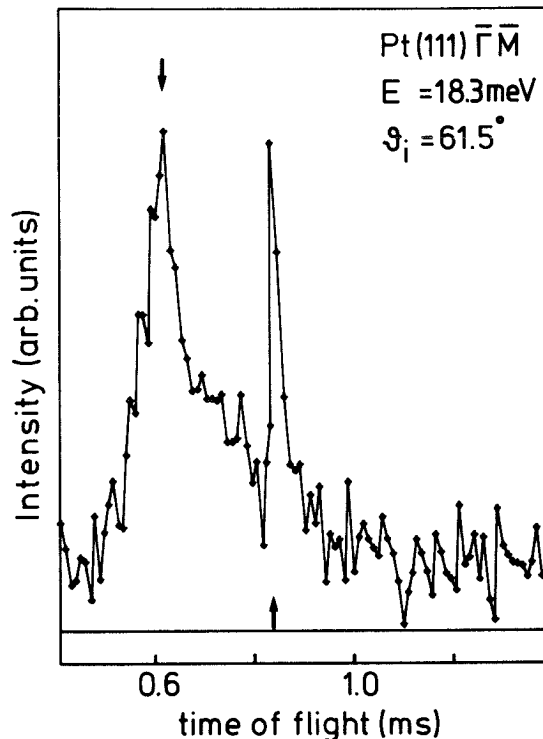


Abbildung 36. : Flugzeit-Spektrum für den $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Azimut, aufgezeichnet bei einer Oberflächentemperatur von 300K und einer He-Strahlenergie von 18.3 meV. Der Einfallswinkel war $\theta_i = 61.5^\circ$.

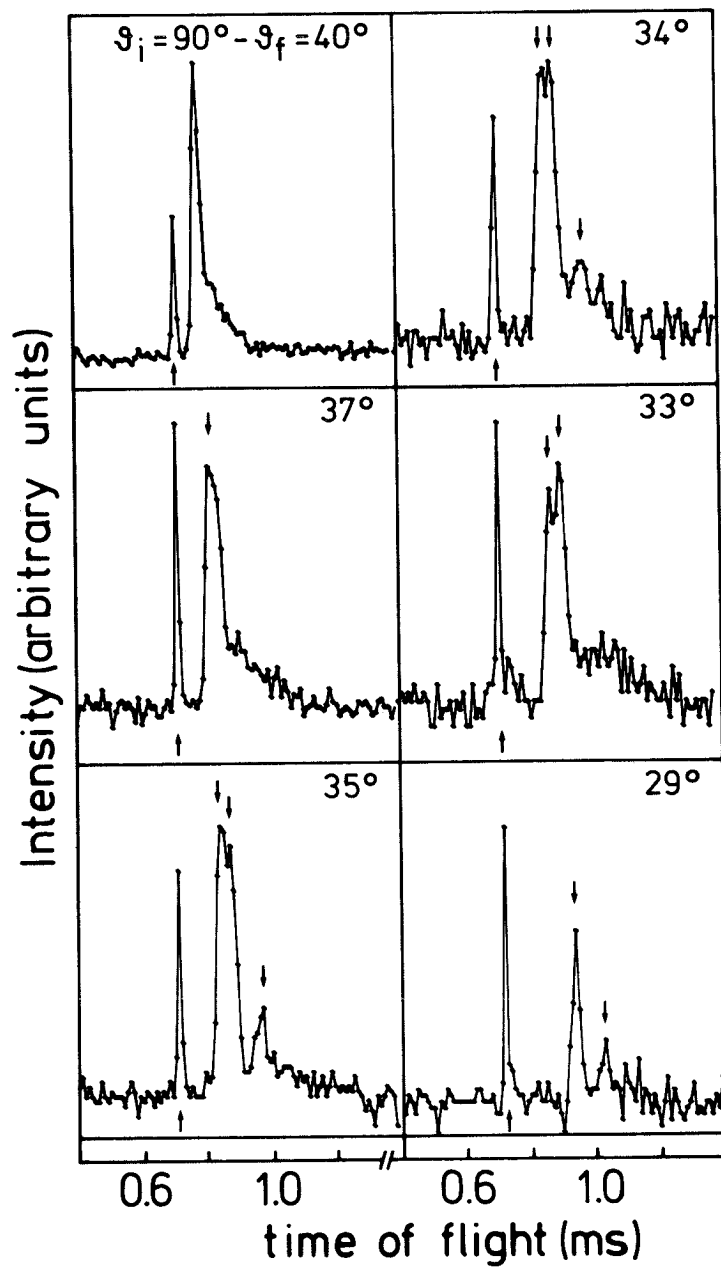


Abbildung 37. : Serie von Flugzeit-Spektren für den $\vec{\Gamma}\vec{K}$ Azimut ,
aufgezeichnet bei einer Oberflächentemperatur von 25K
und einer He-Strahlenergie von 27meV. Mit kleiner wer-
dendem Winkel werden Phononen mit steigendem Q und $\hbar\omega$
geprobt.

Abb. 37 zeigt eine Serie von Flugzeit-Spektren entlang des $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Azimuts des reinen Pt(111) bei $T_s = 25$ K. Die Pfeile am Boden bezeichnen wieder den diffus elastischen Peak, die Pfeile über den Peaks die signifikanten Phononen-Ereignisse. Unter den kinematischen Bedingungen von Abb. 37 ($E_i = 27$ meV, $40^\circ > \theta_i > 29^\circ$) werden nur Energieverluste (Phononenkreation) beobachtet. Bei Winkeln, die nahe am spekularen-Peak (45°) sind, wird nur ein relativ scharfes Phonon (Rayleighwelle) nachgewiesen. Mit größer werdendem Einfallswinkel verbreitert sich der Phononen-Peak, und zwischen 35° und 31° ist ein klares Splitting sichtbar. Das Peak-Splitting wurde nur bei Oberflächentemperaturen $T_s < 200$ K und hoher Oberflächenqualität beobachtet. Abb. 38 zeigt das gleiche Spektrum wie in Abb. 37d ($\theta_i = 34^\circ$) jedoch mit einer Oberflächentemperatur von 300 K gemessen; nur ein sehr breiter Energieverlust ist zu erkennen. Wenn der diffus elastische Peak deutlich größer ist, ist der Phononen-Peak zwischen 35° und 31° sehr breit, es ist jedoch kein Splitting zu beobachten. Die relative Höhe des diffus elastischen Peaks ist ein exzellentes Maß für die Oberflächenqualität.

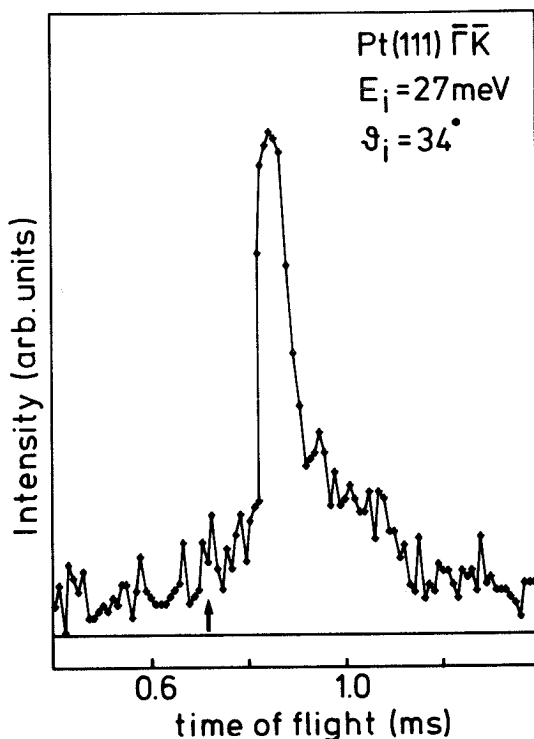


Abbildung 38. : Flugzeit-Spektrum bei $\theta_i = 34^\circ$, aufgezeichnet bei einer Oberflächentemperatur von 300 K.

Um das Splitting zu sehen, darf der diffus elastische Peak bei $T_S = 25$ K nicht größer sein als der Phononenpeak, entsprechend bei 200 K deutlich kleiner. Jedes Spektrum in Abb. 37 wurde direkt nach einem Flash und anschließendem Abkühlen aufgezeichnet. Die Meßzeit betrug 30 Min. pro Spektrum. Um das Peak-Splitting zu verdeutlichen ist in Abb. 39 ein Flugzeit-Spektrum bei $\vartheta_i = 34^\circ$ mit verbessertem Signal zu Rausch Verhältnis gezeigt. Es ist durch Addition von sieben 1/2h-Spektren verschiedener Tage gewonnen; das Resultat zeigt auch die Reproduzierbarkeit des Experiments. Alle Flugzeit-Spektren zwischen 35° und 31° wurden für verschiedene Strahlenergien auf der Annihilations- und Kurations-Seite mehrmals reproduziert und zeigten immer dasselbe Splitting-Verhalten. Nähert man sich der Zonengrenze, nimmt die Intensität des niederfrequenten Phonons (Rayleighwelle) stark ab, und schließlich beobachtet man nur noch einen scharfen Energieverlust von ~ 11 meV. Neben diesen intensiven Peaks werden einige kleine, aber scharfe Phononen -Verluste beobachtet (Kreuze in Abb. 41). Diese Energieverlust-Peaks sind nur bei niedrigen Oberflächentemperaturen scharf, bei höheren Temperaturen manifestieren sie sich als breiter gebuckelter Schwanz. Diese Verluste können Volumenresonanzen zugeordnet werden, die aufgrund der hohen

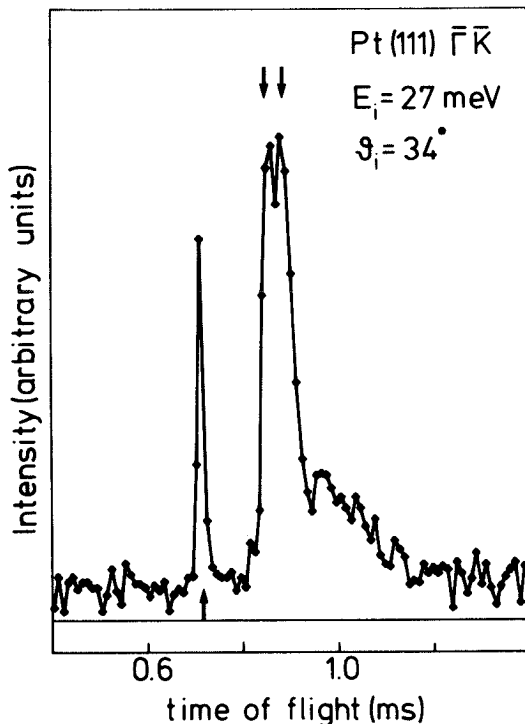


Abbildung 39. : Flugzeit-Spektrum bei $\vartheta_i = 34^\circ$ ($T_S = 25$ K) mit verbessertem Signal-Rausch Verhältnis; 3.5h Meßzeit.

Dichte der Volumenzustände in diesem Bereich /216/ entstehen. In Abb. 40 ist ein Flugzeit-Spektrum der Annihilations-Seite ($\theta_i = 62.5^\circ$), das mit einem 18 meV Strahl gemessen wurde, dargestellt. Neben dem Energiegewinn von 11 meV erscheint ein zweiter Phononen-Peak bei $\Delta E = 15.7$ meV mit $\Delta K = 1.49 \text{ \AA}^{-1}$. Diese Mode wurde nur in der Nähe des $\bar{K}$ -Punktes und bei höheren Oberflächentemperaturen (~ 300 K) nachgewiesen (ähnlich wie am $\bar{M}$ -Punkt).

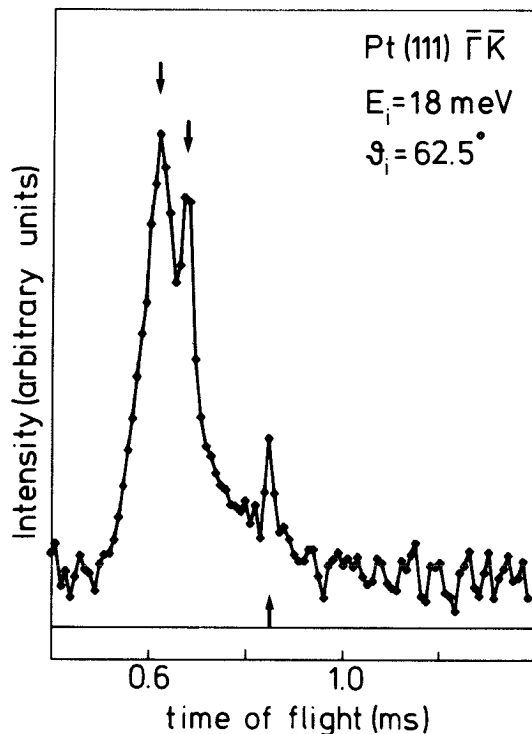


Abbildung 40. : Flugzeit-Spektrum für den $\bar{K}$ Azimut , aufgezeichnet bei einer Oberflächentemperatur von 350K, einer He-Strahlenergie von 18meV und einem Einfallswinkel von 62.5° .

Abb. 41 zeigt einen reduzierten Zonen-Plot der experimentellen und theoretischen Dispersion der Oberflächenphononen entlang des $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - Azimuts. Die theoretischen Dispersionskurven stammen aus gitterdynamischen Rechnungen in der Nächste-Nachbarn Zentralkraft Näherung. Dieses einfache Modell wurde benutzt, um nicht zuviele freie Parameter benutzen zu müssen und um exakte Resultate durch Verwendung einer quasi-analytischen Technik zu erhalten. Die Methode beruht auf der Lösung der Bewegungsgleichung der Fouriertransformierten Greenschen Funktionen /53,54/ (siehe Kap. 2.3). Im Fall der Pt(111) Oberfläche führt das zu 9 gekoppelten Gleichungen entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - Richtung, und wegen der höheren Symmetrie zu nur 6 Gleichungen entlang

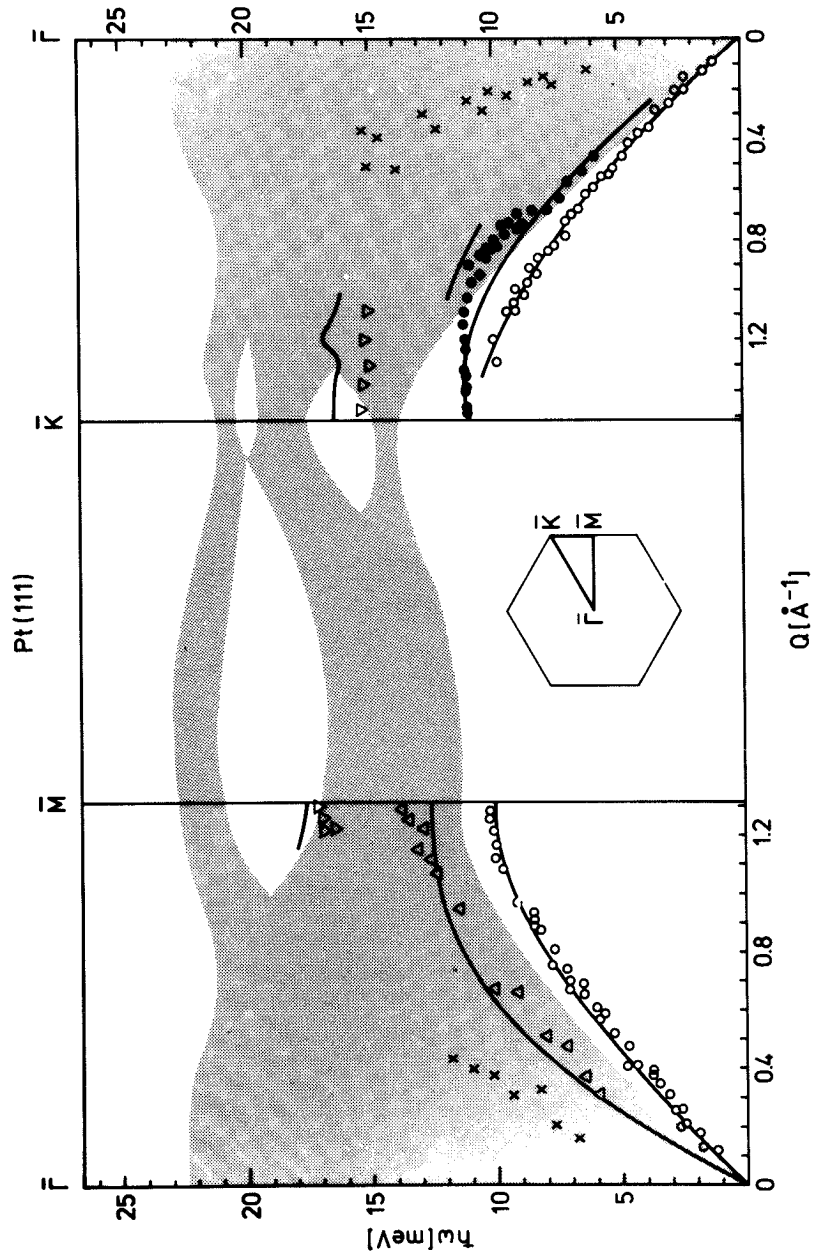


Abbildung 41. : Gemessene und berechnete Dispersionskurve für Pt(111) (siehe Text).

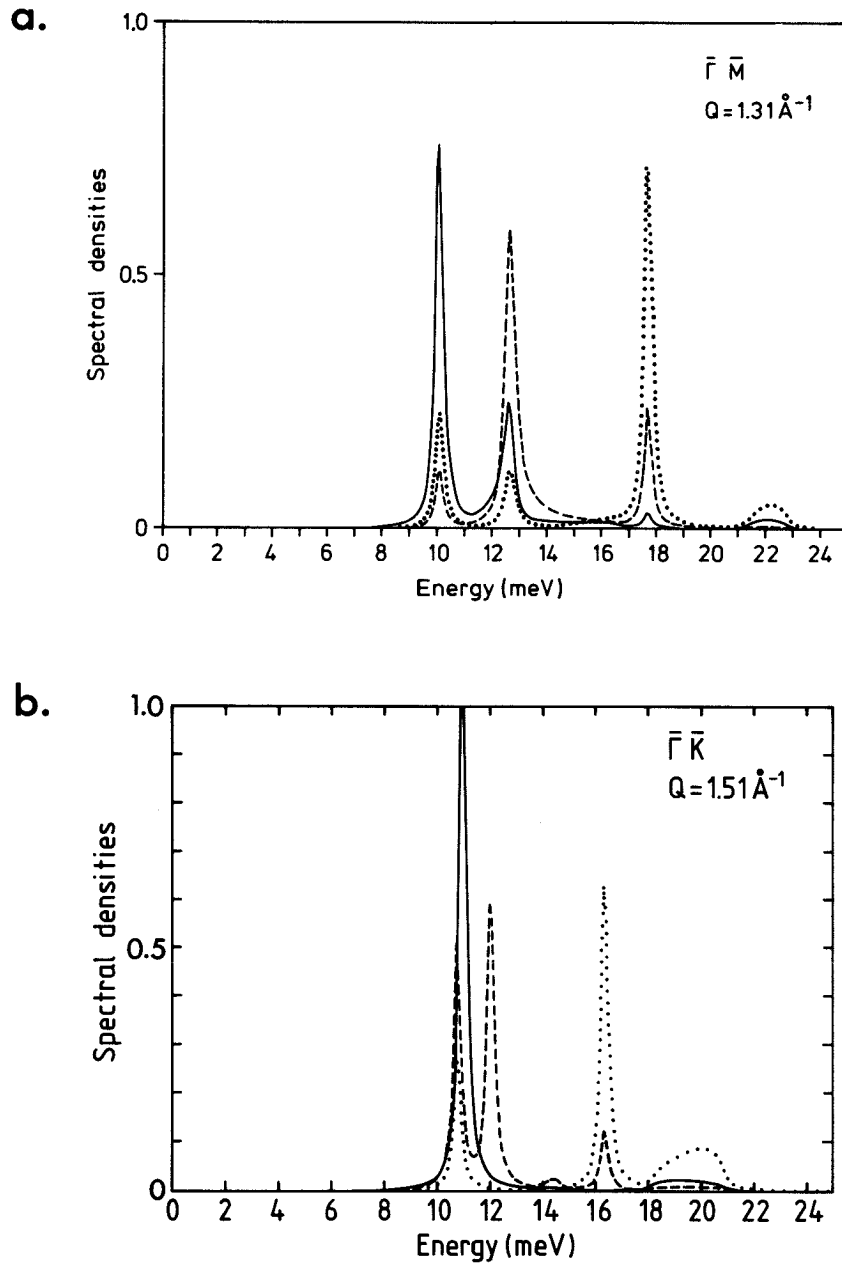


Abbildung 42. : a. Phononen-Spektraldichte von Pt(111) am $\bar{M}$ -Punkt. Die durchgezogenen und gepunkteten Linien repräsentieren die senkrechte Bewegung der Atome in der ersten bzw. zweiten Kristallschicht. Die gestrichelten Linien repräsentieren die longitudinale Auslenkung der Atome in der ersten Kristallschicht. Die benutzten Kraftkonstanten sind $k_{11}=0.4k$ und $k_{12}=1.1k$, wobei die Volumenkraftkonstante k den Wert 4.38×10^6 dyn/cm hat.
b. Phononen-Spektraldichte von Pt(111) am $\bar{K}$ -Punkt (Notation wie in Abb. 42a).

der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. In jedem Fall ist es möglich, die Inter- und Intralayer Kraftkonstanten für die ersten beiden Schichten zu variieren und exakte Lösungen für die Oberflächenmoden unter Benutzung von Standardtechniken zu erhalten. Die direkt folgenden Spektraldichten /53,54/ für die Atomauslenkungen werden dann als Funktion der Phononenfrequenz für einen gegebenen Wert von Q , dem Wellenvektor parallel zur Oberfläche, dargestellt. Diese Methode hat den Vorteil, exakte und analytische Resultate zu liefern, wobei nur eine Kraftkonstante zur Beschreibung der Volumenphononen benötigt wird. Im Falle des Pt liefert das Ein-Kraftkonstanten-Modell keinen perfekten Fit der Volumenphononen-Dispersion, ein Zwei-Kraftkonstanten-Modell liefert jedoch einen noch schlechteren Fit /46/, die Miteinbeziehung einer größeren Zahl von Nachbarn liefert zu viele freie Parameter. Aus diesem Grund erscheint es vernünftig, das Ein-Kraftkonstanten-Modell zu benutzen.

Wir wollen zuerst im Detail die berechneten Spektraldichten am $\bar{M}$ -Punkt (Abb. 42a) und am $\bar{K}$ -Punkt Abb. 42b) mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen in Abb. 41 vergleichen. Die berechneten Spektraldichten zeigen in beiden Fällen drei intensive Strukturen in den Bereichen 10-11 meV, 12-13 meV und 16-18 meV. Am $\bar{M}$ -Punkt sind alle drei Strukturen sagittal gemischte Moden (senkrecht und longitudinal) während am $\bar{K}$ -Punkt keine Mode sagittal gemischten Charakter hat. Wie aus Abb. 41 zu erkennen ist, wurden alle, außer der rein parallelen Mode, (bei 12.1 meV am $\bar{K}$ -Punkt) im Experiment beobachtet. Das zeigt, daß rein parallele Moden unter den gegebenen experimentellen Bedingungen mit He-Streuung nicht angeregt werden. Andererseits ist es sehr interessant, daß die hochfrequenten Moden (16-18 meV) am $\bar{K}$ - und $\bar{M}$ -Punkt beobachtet wurden. Diese Moden sind in der ersten Schicht parallel zur Oberfläche polarisiert und senkrecht mit einer großen Amplitude in der zweiten Schicht. Die Tatsache, daß diese Moden bei höheren Oberflächentemperaturen begünstigt sind, könnte auf eine anharmonische Kopplung zur ersten Kristallschicht hindeuten. Ein weiteres Indiz für eine solche anharmonische Kopplung, ist die außergewöhnliche Breite des Phononenpeaks. Es ist jedoch gegenwärtig nicht auszuschließen, daß diese Verstärkung ein reiner Populationseffekt aufgrund der Bosestatistik ist. Kurz zusammenfassend läßt sich sagen, daß, während am $\bar{M}$ -Punkt beide niederenergetischen Moden im Experiment beobachtet wurden, im $\bar{K}$ -Punkt nur eine niederenergetische Mode nachgewiesen wurde. Nur wenn man vom $\bar{K}$ -Punkt weg in

Richtung auf das Zonenzentrum läuft, erscheint der zweite niederenergetische Ast mit gemischter Polarisation.

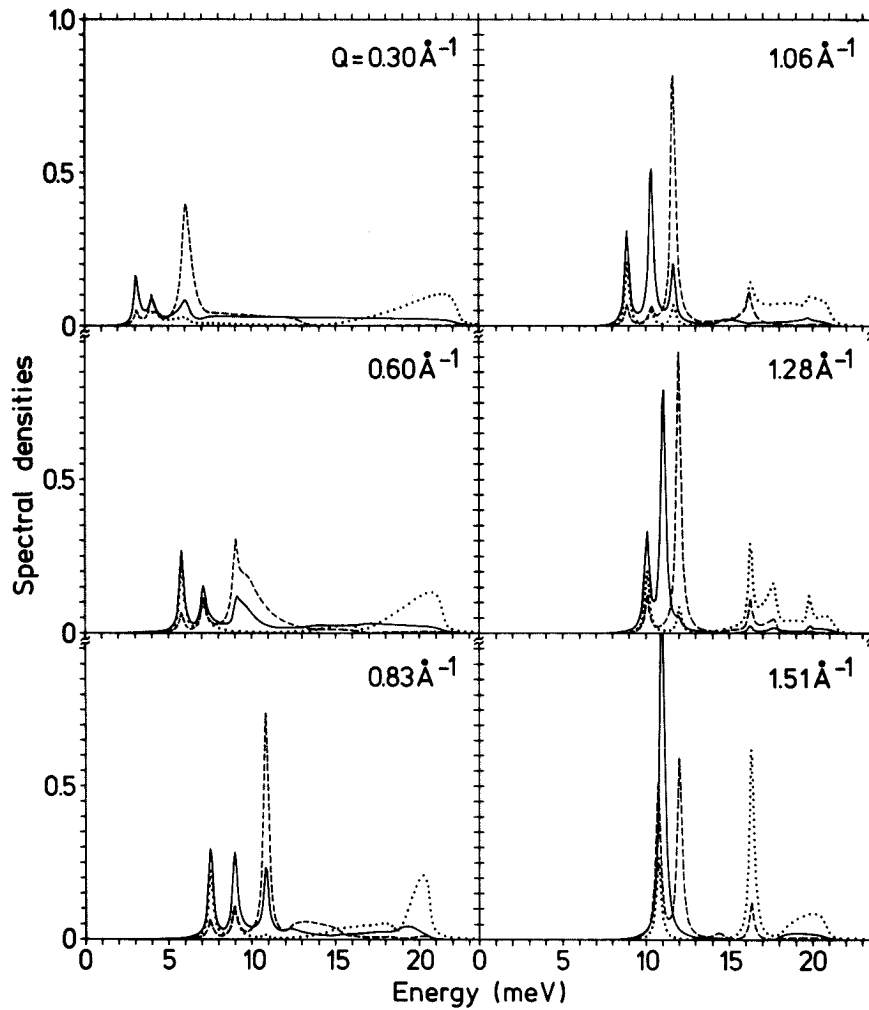


Abbildung 43. : Serie von Spektraldichten der Pt(111)-Fläche entlang des $\vec{k}$ Azimuths mit Q als Parameter (Notation wie in Abb.42a) .

Ein wichtiger Aspekt der Phononendispersion in Abb. 41 ist das komplexe Splitting entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Dieses Splitting, ebenso wie die longitudinale Resonanz in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung, kann in den berechneten Spektraldichten nur durch eine substantielle Reduzierung der Intralayer-Kraftkonstante für die Atome in der ersten Schicht $k_{11} = 0.4 k$ erzeugt werden, wobei k die Kraftkonstante für die Volumenatome ist. Um dies zu illustrieren werden in Abb. 43 und 44 zwei Serien von Spektraldichten für verschiedene Werte von Q entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung gezeigt. Wie bereits erwähnt wird das Splitting nicht am $\bar{K}$ -Punkt selbst beobachtet, sondern erst wenn man auf das Zonenzentrum zuläuft. In der Tat ist es bereits bei $Q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ stark ausgeprägt als "peal off"-Zweig des dominierenden 11 meV Phonons am $\bar{K}$ -Punkt zu erkennen. Die Intensität dieses niederfrequenten Phononenzweigs wächst in Richtung des Zonenzentrums stark an und wird schließlich die dominierende Mode, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Tatsächlich ist diese Mode die Rayleighwelle (RW), die für große Q ausschließlich parallel zur Oberfläche polarisiert ist, und aus diesem Grund dort unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht nachweisbar ist. Der hochenergetische Zweig, der für große Wellenvektoren Q dominiert, ist die sogenannte Pseudo-Rayleighwelle (PRW). Generell erlaubt die Eigenschaft, daß die shear horizontalen und sagittalen Moden in der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung nicht entkoppelt sind, das Auftreten einer langwelligen Pseudo-Rayleighwelle in diesem Azimut /56/. Für $k_{11} = k$ ist die Mode nur im langwelligen Grenzfall existent und hat eine Schallgeschwindigkeit nahe der oberen transversalen Volumenante. Die Reduzierung der Intralayer-Kraftkonstanten senkt die Frequenz der Pseudo-Rayleighwelle jedoch stark ab. Eine andere interessante Struktur in den Spektraldichten ist das Erscheinen einer dritten Mode (LR) mit senkrechter Polarisation und Lokalisierung in der ersten Kristallschicht bei etwa $Q = 1.06 \text{ \AA}^{-1}$. Zu kleineren Wellenvektoren verschmilzt diese "Resonanzmode" rasch mit dem Volumenband. Im Bereich zwischen $Q = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ und $1.1 \text{ \AA}^{-1}$ existiert die Mode mit longitudinal-vertikal gemischter Polarisation; zwischen $1.1 \text{ \AA}^{-1}$ und dem $\bar{K}$ -Punkt ist die Mode von reiner paralleler Polarisation. In der Tat zeigt die experimentelle Dispersionskurve zwischen $Q = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ und $1.1 \text{ \AA}^{-1}$ einen Buckel, wahrscheinlich aufgrund der Anwesenheit dieser Resonanzmode. Abb. 45 veranschaulicht die Polarisationen dieser drei Moden über die gesamte Brillouinzone und liefert damit ein einfaches Kriterium, in welchem Q -Bereich welche Mode mit Helium-

streuung beobachtbar ist. Am und in der Nähe des $\bar{K}$ - Punktes erscheint die intensive, vertikal polarisierte Mode der zweiten Schicht (SLM) in den Spektraldichten, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Das komplexe Dispersionsverhalten, das die Rechnungen entlang des $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Azimuts zeigen, wird für die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung nicht gefunden, wahrscheinlich wegen der höheren Symmetrie der letzteren. In der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung existieren über die gesamte Brillouinzone zwei senkrecht polarisierte Moden mit maximaler Amplitude in der ersten Kristallschicht (siehe Abb. 44). Der niederenergetische Phononenzweig ist die vorwiegend senkrecht polarisierte Rayleighwelle, während der höherenergetische Zweig eine longitudinal-senkrecht gemischte Mode ist. Entlang der gesamten Brillouinzone in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung ist das Rayleigh-phonon die dominierende Struktur, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Ähnlich dem $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Azimut existiert auch im $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Azimut in der Nähe des $\bar{M}$ -Punktes eine höherfrequente Mode, deren maximale Amplitude in der zweiten Kristallschicht lokalisiert ist.

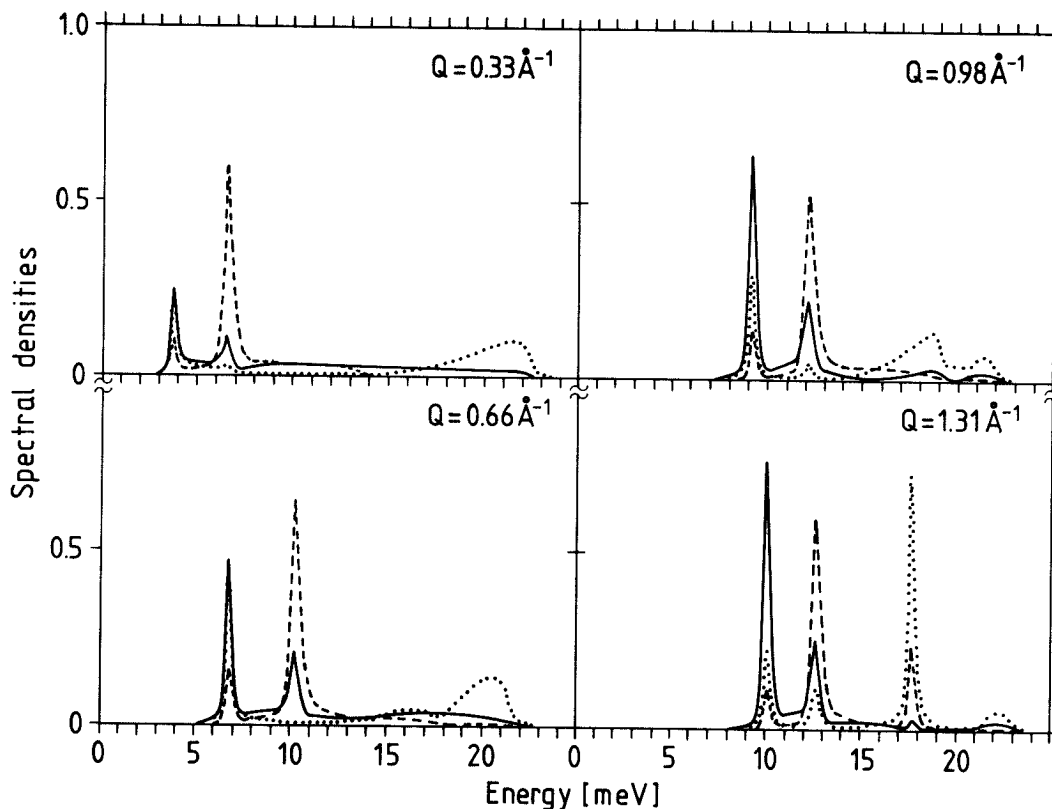


Abbildung 44. : Serie von Spektraldichten der Pt(111)-Fläche entlang des $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Azimuths mit Q als Parameter (Notation wie in Abb. 42a) .

Bortolani et al. /220/ untersuchte kürzlich ebenfalls die Dynamik der Pt(111)-Oberfläche mit der Schichtenmethode und gelangte zu sehr ähnlichen Resultaten. Er berechnete die Phononeneigenvektoren und Eigenfrequenzen für einen 69-Schichten Kristall. Zentral und Winkelkräfte bis zum sechsten Nachbarn wurden berücksichtigt, um die Volumenphononen anzufitten. Auch Bortolanis Rechnungen bedürfen einer drastischen Reduzierung der Intralayer-Kraftkonstanten k_{11} , um die experimentellen Daten zu beschreiben. Sowohl Art, Anzahl als auch Polarisation der einzelnen Moden stimmen mit den im vorigen Abschnitt gezeigten Resultaten qualitativ überein.

Eines der hervorstechendsten Resultate der theoretischen Berechnungen ist die Tatsache, daß die Intralayer-Kraftkonstante k_{11} drastisch reduziert werden muß, um die gemessene Phononendispersion der Pt(111)-Fläche zu reproduzieren. Der gleiche Effekt wurde auch für die (111)-Oberflächen der Edelmetalle (Cu,Ag,Au) beobachtet /216/. Bortolani et al. /210/ schreiben diese starke Reduzierung von k_{11} einer Schwächung der s-d Hybridisierung in den Edelmetallen zu.

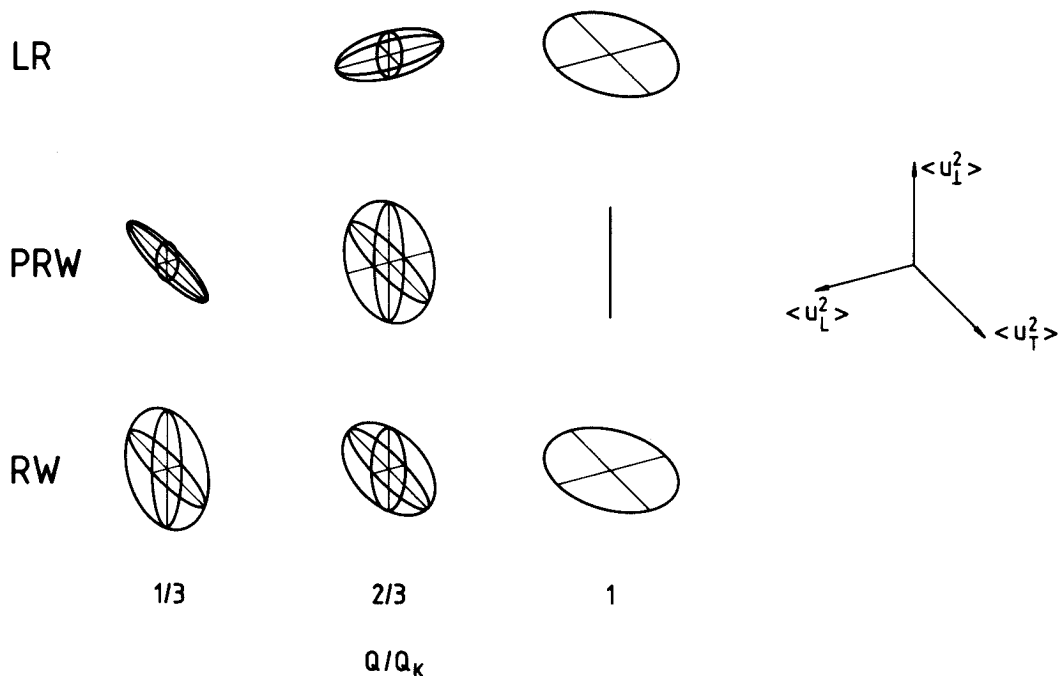


Abbildung 45. : Polarisation der einzelnen Moden des $\vec{k}$ -Azimuths für verschiedene Bereiche der 2D-Brillouinzone.

Messungen mit EELS an Ni und Cu(100)-Oberflächen /221,222/ zeigen hingegen kein Softening der k_{11} Kraftkonstanten. Für diese beiden Flächen ist eine Versteifung der Interlayer Kraftkonstante k_{12} zwischen der ersten und zweiten Kristallschicht um 20% gegenüber der Volumenkraftkonstanten ausreichend, um die Dispersion der Oberflächenphononen befriedigend zu beschreiben. Eine alternative Erklärung für die Abweichungen der verschiedenen Kraftkonstanten vom Volumenwert wäre, daß die unterschiedliche Struktur der (111) und der (100)-Fläche die Unterschiede im Kraftfeld an der Oberfläche verursacht. Ein Analyse dieser Fragestellungen mit Hilfe theoretischer Modelle, in welchen Oberflächenspannungen einbezogen werden, versucht derzeit T. Rahman /223/.

Tabelle 2 faßt die Meßergebnisse für die Hochsymmetriepunkte $\bar{M}$ und $\bar{K}$ zusammen und vergleicht sie mit den bisher durchgeführten theoretischen Berechnungen der Pt(111)-Oberfläche. Das Modell von Armand ist das einfachste und benutzt Nächste-Nachbarn Zentralkräfte. Die einheitliche Kraftkonstante $k_{11} = k_{12} = k$ ist aus der höchsten gemessenen Volumenphononenfrequenz bestimmt. Die Modelle von Black et al. sind ebenfalls Nächste-Nachbarn Zentralkraftmodelle, die Kraftkonstante wird jedoch durch realistischere Best-Fit-Anpassungen an die Volumenfrequenzen gewonnen. Beide Modelle sind nicht in der Lage, das Auftreten der longitudinalen Resonanz in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung sowie das komplexe Dispersionsverhalten in der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung zu beschreiben, geben jedoch die Ergebnisse für die Rayleighwelle recht gut wieder. Die Modelle von Rahman /71/ und Bortolani /220/ sind die ausgefeiltesten und geben die experimentellen Ergebnisse in nahezu allen Punkten gut wieder.

Tabelle 2: Phononenenergien am $\bar{M}$ - und $\bar{K}$ -Punkt (in meV)

	Expt.	Armand	Black et al.		Rahman et al.	Bortolani et al.
			I	II		
		/224/	/46/		/71/	/220/
$\bar{M}$ -Punkt						
RW	10.3	10.5	9.8	11.8	10.1	10.7
LR	13.5	-	-	-	12.6	13.2
SLM	17.2	-	-	-	17.6	17.5
$\bar{K}$ -Punkt						
RW	-	11.3	10.4	12.6	10.8	11.3
PRW	11.1	-	-	-	11.1	11.4
LR	-	-	-	-	12.1	13.4
SLM	15.7	-	-	-	16.5	16.1

6. Sauerstoff-Adsorption auf Pt(111)

6.1 Einführung

Die Eigenschaft des Platins, eine Reihe von Oxidationsreaktionen zu katalysieren, so z.B. die NH_3 -Oxidation im Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure oder die Oxidation von NO und CO, war Anlaß für zahlreiche Untersuchungen der Sauerstoffadsorption auf verschiedenen Platin-Flächen /225-237/. Im folgenden sollen kurz die wesentlichen Ergebnisse für die Pt(111)-Fläche zusammengefaßt werden.

Sauerstoff kann je nach Adsorptionsbedingungen in drei Zuständen an der Oberfläche auftreten. Der entscheidende Parameter, der den Zustand bestimmt, ist die Oberflächentemperatur während der O_2 -Begasung. Unterhalb 160 K adsorbiert Sauerstoff in molekularer Form; oberhalb in zwei atomaren Phasen. Aus der einen atomaren Phase desorbiert der Sauerstoff zwischen 600 und 1100 K, aus der anderen erst bei Temperaturen, die höher als 1250 K sind. Die letztere Phase wird auch als "Oxid" bezeichnet. Sie ist nur durch längeres Glühen ($T_s > 800$ K) in Sauerstoff darstellbar. Die "Oxid"-Phase scheint nur in Anwesenheit von Verunreinigungen (Ca, Si, etc.) darstellbar.

Bei Raumtemperatur ist der Haftkoeffizient des Sauerstoffs sehr klein /234/, die Sättigungsbelegung liegt bei $\theta_s = 0.25$ (O-Atome pro Pt-Atom), und das entsprechende Beugungsbild zeigt eine $p(2 \times 2)\text{O}$ -Überstruktur. Der atomare Sauerstoff besetzt die dreizähligen Lochpositionen mit einer fundamentalen Streckschwingung von 59.5 meV. Die Pt-O Bindungslänge wurde zu 2.11 Å bestimmt /237/. Für kleine Oberflächentemperaturen $T_s \sim 100$ K ist der Haftkoeffizient bis zu 7/10 der Sättigungsbelegung etwa 1; für die Sättigungsbelegung $\theta_s = 0.41$ wird eine $(3/2 \times 3/2)R15^\circ$ -Überstruktur beobachtet.

In den folgenden beiden Abschnitten wird das Phononenspektrum der mit einer $p(2 \times 2)\text{O}$ -Überstruktur bedeckten Pt(111)-Fläche sowie der "Oxid"-Phase mit inelastischer Heliumstreuung untersucht.

6.2 Die $p(2 \times 2)0$ -Pt(111)-Oberstruktur

Die $p(2 \times 2)0$ -Schicht wurde durch Adsorption von O_2 aus der Gasphase hergestellt. Dabei wurde der Kristall anfänglich auf 500 K geheizt und dann während der Begasung langsam auf 300 K abgekühlt, um eine möglichst perfekte Ordnung der Schicht zu erreichen. Die Begasung erfolgte über ein Gas-Dosiersystem. Die Verwendung des Dosiers war nötig, um das für eine Sättigungsbelegung notwendige hohe Sauerstoffangebot (~ 2000 L) ohne einen hohen Partialdruck in der Experimentierkammer zu erreichen. Versuche ohne Dosiersystem zeigten nur unbefriedigende Resultate; bei Partialdrücken von 10^{-6} mbar mit in die Kammer gelangende Verunreinigungen wie CO und H_2 reagierten mit dem adsorbierten Sauerstoff und verhinderten die Bildung einer gesättigten Sauerstoffschicht. Die mit dem Dosiersystem erreichte Sättigungsbedeckung entsprach im Auger-Spektrum einem Peak-zu-Peak-Verhältnis von $I_{O,510}/I_{Pt,237} \sim 0.45$, was einer Bedeckung $\theta \sim 0.25$ entspricht. Scharfe $p(2 \times 2)$ LEED und Helium-Beugungs-Muster wurden nach dieser Behandlung beobachtet. Ein Auger-Spektrum /232/ einer gesättigten $p(2 \times 2)0$ -Adsicht ist in Abb. 53 in Abschnitt 6.3. zusammen mit dem der reinen Pt-Fläche und dem der "Oxid"-Phase gezeigt. Unter den gegebenen experimentellen Vakuumbedingungen ($\sim 4 \times 10^{-11}$ mbar) blieb die Sauerstoffschicht für 2-3 Stunden frei von Verunreinigungen.

Alle Messungen am $p(2 \times 2)0$ -Pt(111) System wurden in der $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung, d.h. im $\bar{1}\bar{M}$ -Azimut durchgeführt. Die azimutale Orientierung erfolgte durch Optimierung des $(\bar{1}, \bar{1})$ Sauerstoff-Peaks. Abb. 46a zeigt zwei Flugzeit-Spektren für die reine Pt(111)-Fläche, die mit einem 17.4 meV He-Strahl bei Einfallswinkeln ϑ_i von 51° und 42.4° gemessen wurden. Die Pfeile am Boden markieren wieder den diffus elastischen Peak. Aufgrund der kinematischen Bedingungen können nur annihilirte Phononen ($\omega > 0$) mit $\Delta K < 0$ für $\vartheta_i > 45^\circ$ und kreierte Phononen ($\omega < 0$) mit $\Delta K > 0$ für $\vartheta_i < 45^\circ$ beobachtet werden. In der Tat zeigt das Flugzeit-Spektrum für $\vartheta_i = 51^\circ$ nur einen scharfen Energiegewinn-Peak bei $\Delta E = 4.4$ meV, während das Spektrum bei $\vartheta_i = 42.4^\circ$ nur einen scharfen Energieverlust-Peak bei $\Delta E = -1.6$ meV zeigt. Beide Peaks sind der Oberflächen-Rayleighwelle zuzuordnen. Abb. 47 zeigt nochmals die experimentelle Dispersionskurve des reinen Platins in der $\bar{1}\bar{M}$ -Richtung zusammen mit der theoretischen Kurve.

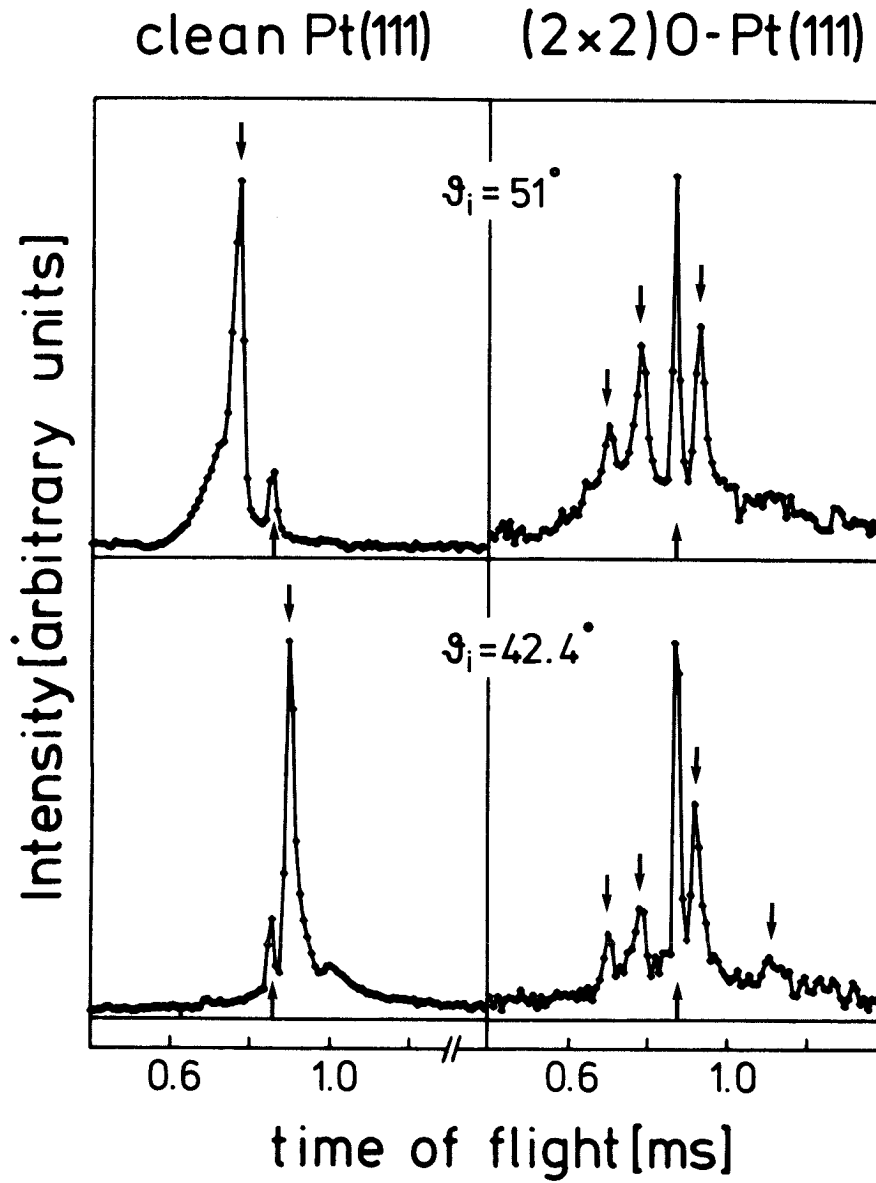


Abbildung 46. : Flugzeit-Spektrum der reinen und p(2x2)O-Pt(111) Oberfläche in der $\bar{1}\bar{1}1$ Richtung. Die Strahlenergie war 17.4meV und die Oberflächentemperatur 300K.

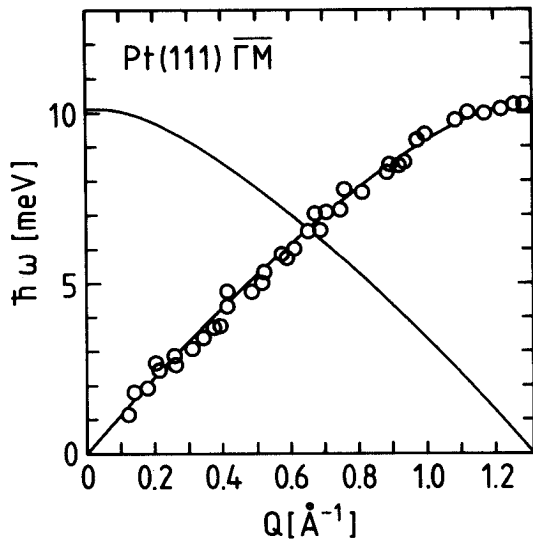


Abbildung 47. : Dispersion der Rayleighwelle der reinen Pt(111)-Fläche in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Richtung.

Wir wollen uns nun auf die Sauerstoff-Adsicht konzentrieren. Die Sauerstoffatome bilden ein regelmäßiges Gitter auf dem Substrat. Um das System korrekt zu beschreiben, müssen wir jedoch eine Einheitszelle einführen, die zweimal so groß wie die des Platins ist; die Adatome bilden ein primitives (2x2) Gitter (siehe Abb. 48). Aufgrund der großen Korrugation der Sauerstoff-Überstruktur existiert nun ein starker reziproker Gittervektor $\vec{G}_{1,1}^0 = \vec{M}_{Pt}$, den wir in Gleichung (2.4.3) berücksichtigen müssen. Als eine erste Konsequenz sollten wir in der Lage sein, kreierte Phononen mit $\Delta K < 0$ für $\vartheta_i < 45^\circ$ und annihilirte Phononen mit $\Delta K > 0$ für $\vartheta_i > 45^\circ$ unter den gleichen kinematischen Bedingungen wie in Abb. 46a, nachzuweisen. Zum Zweiten ist aufgrund der Äquivalenz des reziproken Gittervektors $\vec{G}_{1,1}^0$ und des Brillouin-Vektors $\vec{M}$ der $\bar{M}$ -Punkt der zweidimensionalen Pt-Brillouinzone auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der neuen Brillouinzone zurückgefaltet (Abb. 48). Im Experiment sollten wir eine Rayleighwelle mit einer Phasenverschiebung von $|\vec{M}_{Pt}|$ beobachten, welche die Rayleighwelle des reinen Platins am Rand der neuen Zonengrenze der p(2x2)-Überstruktur bei $Q = M_{Pt}/2 = M_0$ kreuzt (durchgezogene Kurve in Abb. 47).

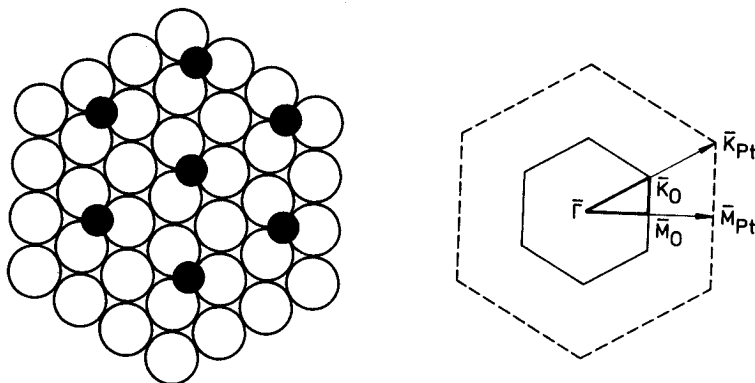


Abbildung 48. : Struktur und 2D-Brillouinzone des p(2x2)O-Pt(111) Systems.

Abb. 46b zeigt Flugzeitspektren für das p(2x2)O-Adsorbatsystem, die unter den gleichen kinematischen Bedingungen wie in Abb. 46a aufgezeichnet wurden. In beiden Spektren werden entsprechend den Erwartungen sowohl kreierte als auch annihilerte Phononen beobachtet. Für $\theta_i = 51^\circ$ erkennt man neben dem annihilerten Rayleigh-Phonon von 4.4 meV ein ebenfalls annihilertes Phonon mit $\Delta E = 9.9$ meV sowie ein kreierte Phonon mit $\Delta E = -2.2$ meV. Die beiden annihilerten Phononen stammen beide aus der ersten Brillouinzone, während das kreierte Phonon aus der zweiten Brillouinzone der Überstruktur stammt. In dem bei $\theta_i = 42.4^\circ$ aufgezeichneten Spektrum erkennt man neben dem ursprünglichen Energieverlust von $\Delta E = -1.6$ meV einen weiteren von $\Delta E = -6.5$ meV sowie zwei Energiegewinne von $\Delta E = 4.5$ meV und 10.1 meV. Während die beiden kreierte Phononen der ersten Brillouinzone zuzuordnen sind, stammen die beiden annihilerten Phononen aus der zweiten bzw. aus der dritten Brillouinzone.

In Abb. 49 ist die gemessene Dispersionskurve des p(2x2)O-Pt(111) Systems dargestellt. Neben der ursprünglichen Rayleighwelle ist die zurückgefaltete Rayleighwelle (Phasenverschiebung M_{Pt}) deutlich zu erkennen. Die ursprüngliche und die zurückgefaltete Rayleighwelle hybridisieren an der neuen Zonengrenze $\vec{M}_0 = \vec{M}_{Pt}/2$ mit einer Aufspaltungsenergie von $\sim 0,5$ meV. Dies ist das erste Mal, daß eine solche adsorbatinduzierte Aufspaltung der Ray-

leighwelle an der Zonengrenze beobachtet wurde. Bei genauem Betrachten der Dispersionskurve fällt eine leichte Unsymmetrie des optischen Astes auf. Der Grund für diese Unsymmetrie ist derzeit noch nicht geklärt.

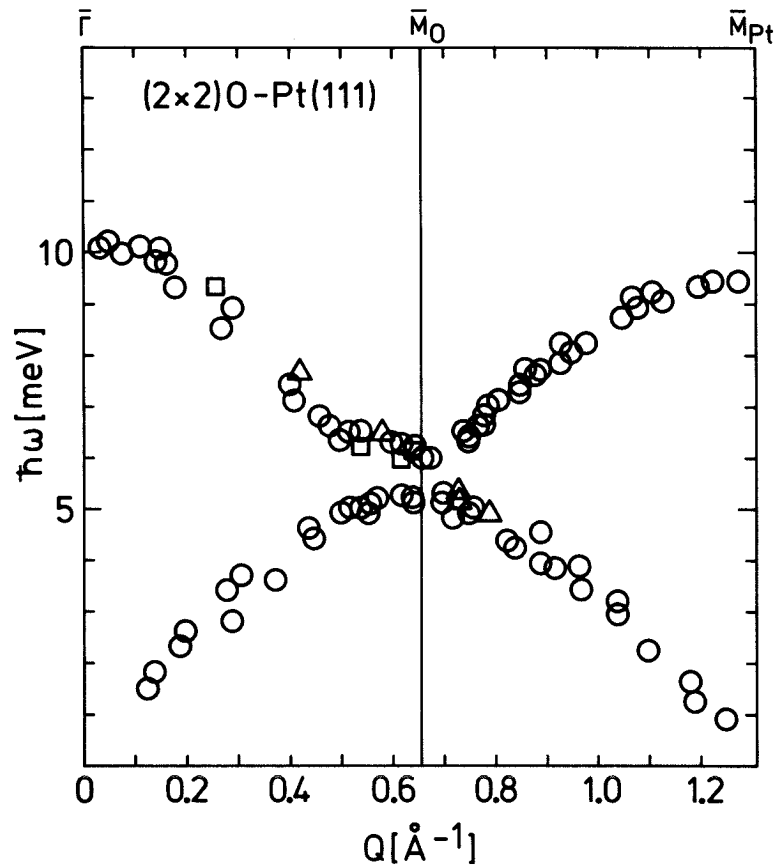


Abbildung 49. : Gemessene Dispersionskurve für p(2x2)O-Pt(111). Die verschiedenen Symbole entsprechen unterschiedlichen Strahlenergien : $\circ$ (17.4 meV) , $\square$ (10 meV) , Δ (35 meV).

Die theoretische Phononendispersion des p(2x2)O-Pt(111) Systems wurde kürzlich von John Black /243/ und Talat Rahman /244/ untersucht. Black benutzt ein Nächste-Nachbarn Zentralkraft-Modell und berechnet die spektrale Dichte der Sauerstoff-Schwingung senkrecht zur Oberfläche sowie die Aufspaltungsenergie am $\bar{M}$ -Punkt. Abb. 50 zeigt $|e_z|^2$, das Quadrat der Auslenkung der senkrechten Sauerstoff-Schwingung am $\bar{M}$ -Punkt, als Funktion der Phononenfrequenz. Man erkennt, daß die Rayleighwelle des Substrats den Sauerstoff senkrecht zur Oberfläche treibt. Black findet zwei weitere Resonanzen bei

115 und 148 cm^{-1} . Beide Resonanzen konnten jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden. Die mit diesem Modell berechnete Aufspaltungsenergie von 0.05 meV liegt eine Größenordnung zu niedrig. Die gemessene Aufspaltungsenergie von 0.6 meV kann offensichtlich im einfachen Modell der Nächste-Nachbarn Zentralkraft-Näherung nicht reproduziert werden.

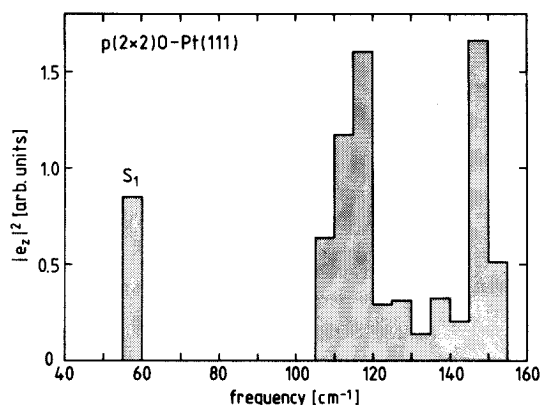


Abbildung 50.: Quadrat der Auslenkung der Sauerstoff-Atome senkrecht zur Oberfläche.

Talat Rahman berücksichtigt in ihrem Modell hingegen auch nichtzentrale Kräfte für die Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat. Erinnern wir uns daran, daß die Sauerstoffatome in den dreizähligen Lochpositionen sitzen, d.h. mit drei Platin-Atomen als nächste Nachbarn koordiniert sind. Diese Situation entspricht einem pyramidalen Pt_3O Molekül mit C_{3v} -Symmetrie. Abb. 51 zeigt die beiden Fundamentalschwingungen dieses Moleküls, die durch Pt-O Streckschwingungen dominiert werden. Während die symmetrische Streckschwingung $\nu_1(A_1)$ im einfachen Zentralkraft-Modell beschrieben werden kann, muß zur Beschreibung der antisymmetrischen Valenzschwingung $\nu_3(E)$ zusätzlich die Bindungs-Dehnungs-Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und den Platin-Atomen berücksichtigt werden. Seien l_1, l_2, l_3 die Bindungslängen zwischen dem Sauerstoff und den Platinatomen und dl_1, dl_2 und dl_3 die entsprechenden Dehnungen der Bindungen, dann ist die Bindungs-Dehnungs-Wechselwirkung durch

$$V_{ij} = \frac{1}{2} k_{bs} dl_i \cdot dl_j \quad (6.2.1)$$

gegeben. In Abb. 52 ist die mit dieser zusätzlichen Wechselwirkung berechnete Dispersionskurve des $p(2 \times 2)0$ -Pt(111) Systems dargestellt. Die theoretischen Ergebnisse stehen in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment.

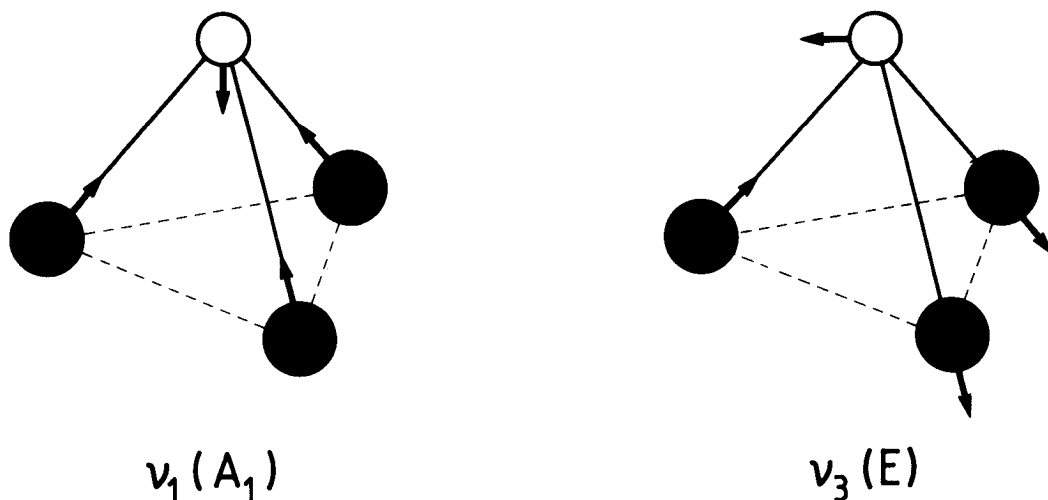


Abbildung 51. : Symmetrische (ν_1) und asymmetrische (ν_3) Valenzschwingung des hypothetischen pyramidalen Moleküls Pt_3O .

Auf den ersten Blick erscheint es verwunderlich, warum diese Dreikörper-Kräfte für das hier untersuchte System von so großer Bedeutung sind, während z.B. für die gitterdynamische Beschreibung der $c(2 \times 2)0$ -Ni(100)-Struktur ein Zentralkraft-Modell ausreicht /107/. In Adsorbatstrukturen mit höherer Bedeckung, wie z.B. der $c(2 \times 2)0$ -Ni(100) Struktur, wechselwirkt ein Substratatom mit mehreren Adatomen und die Nichtzentral-Kräfte heben sich auf. Im Falle der $p(2 \times 2)$ Struktur auf Pt(111) ist das anders; hier ist ein Substratatom nur mit einem Adatom gekoppelt und die Bindungs-Dehnungs-Wechselwirkung hebt sich nicht auf.

Zusätzlich zu den adsorbatinduzierten Effekten in der Rayleighwelle sollten prinzipiell höherfrequente Adsorbat-Substrat-Moden beobachtbar sein. Wie bereits erwähnt, führt die Anwesenheit von chemisorbierten Adsorbaten zu Moden oberhalb der Volumenbänder des Substrats. Es wurden mehrere Versuche gemacht, diese höherfrequenten Moden mit Strahlenergien von 25-110 meV, nachzuweisen. In manchen Flugzeitspektren wurden schwache Strukturen für Energieverluste von ~ 30 meV bemerkt. Diese Strukturen konnten jedoch nicht über dem Rauschpegel reproduziert werden, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war.

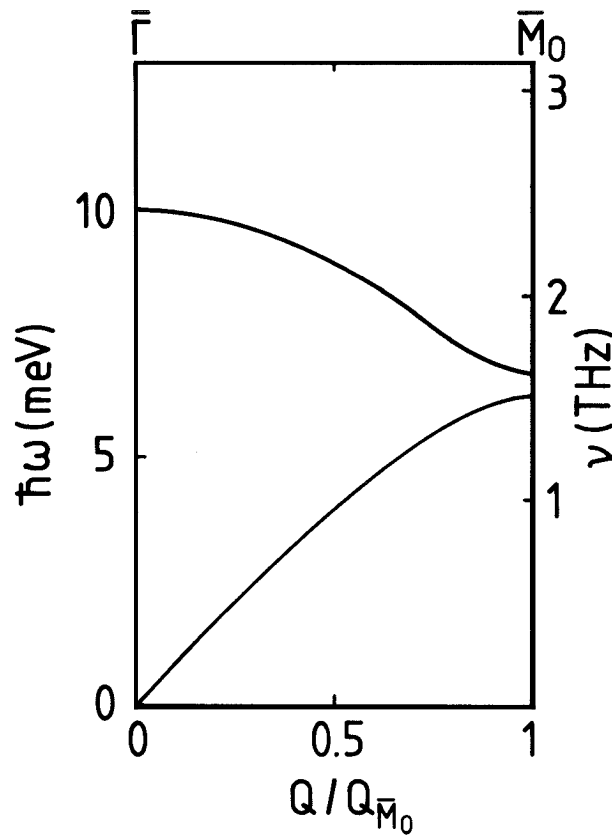


Abbildung 52. : Theoretische Dispersionskurve der Rayleighwelle des p(2x2)O-Pt(111) Systems. Die benutzten Kraftkonstanten sind : k_{11} und k_{12} wie in Abb.42a, sowie $k_{Pt-O} = 1.39 \times 10^8 \text{ dyn/cm}$ und $k_{bs} = -0.14 k_{Pt-O}$.

6.3 Die "Oxid"-Phase

Einer der Gründe für die zahlreichen Untersuchungen der "Oxid"-Phase des Platins ist die ihm zugesprochene einzigartige katalytische Wirksamkeit. Das "Oxid" zeigte z.B. eine Steigerung der Dehydrierungs- und Hydrierungs-Reaktionen; auch zeigte es sich verantwortlich für den Wechsel der Selektivität der Dehydrierung von Cyclohexen zu Benzol gegenüber der Dehydrierung zu Cyclohexan /229/. Tabelle 3 faßt einige der wesentlichen Eigenschaften des "Oxid"-Zustandes im Vergleich mit dem chemisorbierten Zustand

zusammen.

Tabelle 3 Sauerstoff auf Pt(111)

	"chemisorbierter" Sauerstoff	"Oxid"
Erzeugung	O ₂ Begasung bei T _s < 800 K /229,231/	O ₂ Begasung bei T _s > 800 K /229,231/
Desorption	langsam, T _s > 550 K, vollständig, T _s > 1000 K /231/	langsam, T _s > 1200 K /231/
Reaktion mit H ₂ , CO	reaktiv /231/	nicht reaktiv /231/
Bindungs- energien H ₂ , CO	wie Pt /230/	höhere Bindungsenergien /230/
Katalytische Aktivität	wie Pt	Erhöhte Aktivität /229/
IR (CO)	2060-2080cm ⁻¹ wie auf reinem Pt /241/	Neue Bande bei 2120 cm ⁻¹ /241/
EELS, Pt-O Schwingung	480 cm ⁻¹ /237/	760 cm ⁻¹ /237/
Auger	496 und 517 eV /231/	491 und 511 eV /231/
He-Ionen Streuung	O-Peak bei E = 1520 eV /232, 233/	kein O-Peak /232, 233/
Δφ	+ 0,5 eV /242/	- 1.0 eV /239/
Verunreini- gungen (Ca, Si ...)		keine Oxidbildung bei absolut reiner Fläche /233, 236/

Eine der verblüffendsten Eigenschaften der "Oxid"-Phase ist seine außerordentliche thermische Stabilität, erst bei Temperaturen über 1200 K beginnt die Zersetzung. Auf der anderen Seite ist bekannt, daß Platinoxid thermisch sehr instabil ist, und daß bereits über 900 K kein festes PtO_2 mehr existiert /238/. Bei der Darstellung der "Oxid"-Phase fällt insbesondere die schlechte Reproduzierbarkeit /236/ auf. So wurde bemerkt, daß mit zunehmendem Alter der Kristalle, d.h. größerer Anzahl von Reinigungszyklen, die "Oxid"-Phase immer schwieriger herzustellen war. Niehus und Comsa /232, 233/ sowie Bonzel et al. /236/ konnten zeigen, daß die Bildung des "Oxid"-Zustandes mit der Gegenwart von oxidbildenden Verunreinigungen wie Si oder Ca verknüpft ist, die während der O_2 -Exposition bei hohen Temperaturen an die Oberfläche segregieren und mit dem Sauerstoff reagieren, die "Oxid"-Phase mit großer Wahrscheinlichkeit also ein Siliziumoxid ist.

Der zweite interessante Punkt ist die Struktur der "Oxid"-Phase. Bildet das Siliciumoxid Inseln auf der Oberfläche oder bildet sich das Oxid vorwiegend im Kristallinneren, z.B. zwischen der ersten und zweiten Platin-Schicht? Austrittsarbeitsmessungen /239/, elastische Heliumstreuung /240/ sowie die Streuung langsamer He-Ionen /232, 233/ deuten stark auf das letztere, ein sog. Subsurface-Oxid hin. Im folgenden wird die inelastische Streuung von He-Atomen an der "Oxid"-Phase vorgestellt; die Ergebnisse sprechen ebenso wie die Ionenstreuung oder Austrittsarbeitsmessungen für die Existenz eines Subsurface-Oxids.

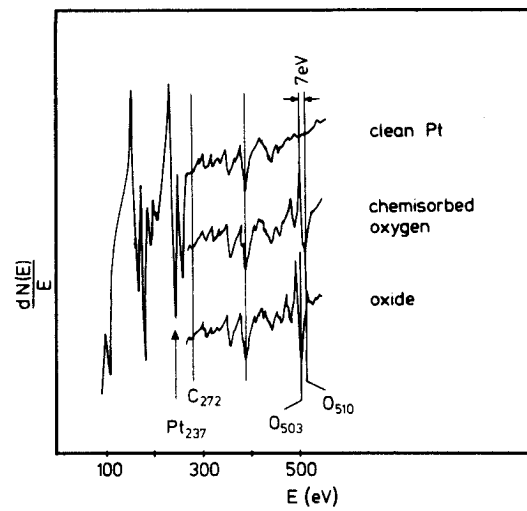


Abbildung 53. : Auger-Spektren der reinen und mit Sauerstoff bedeckten Pt(111)-Fläche.

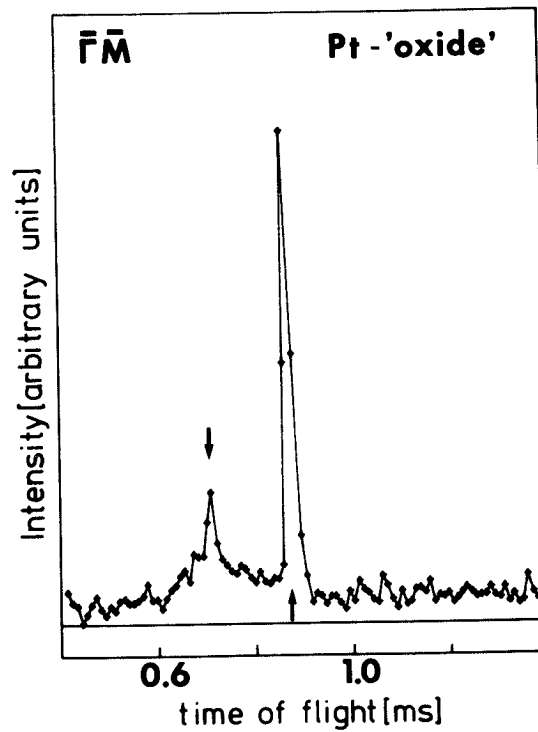


Abbildung 54. : a. Flugzeit-Spektrum der "Oxid"-Phase für $E_i = 17.4 \text{ meV}$ und $\theta_i = 59^\circ$.

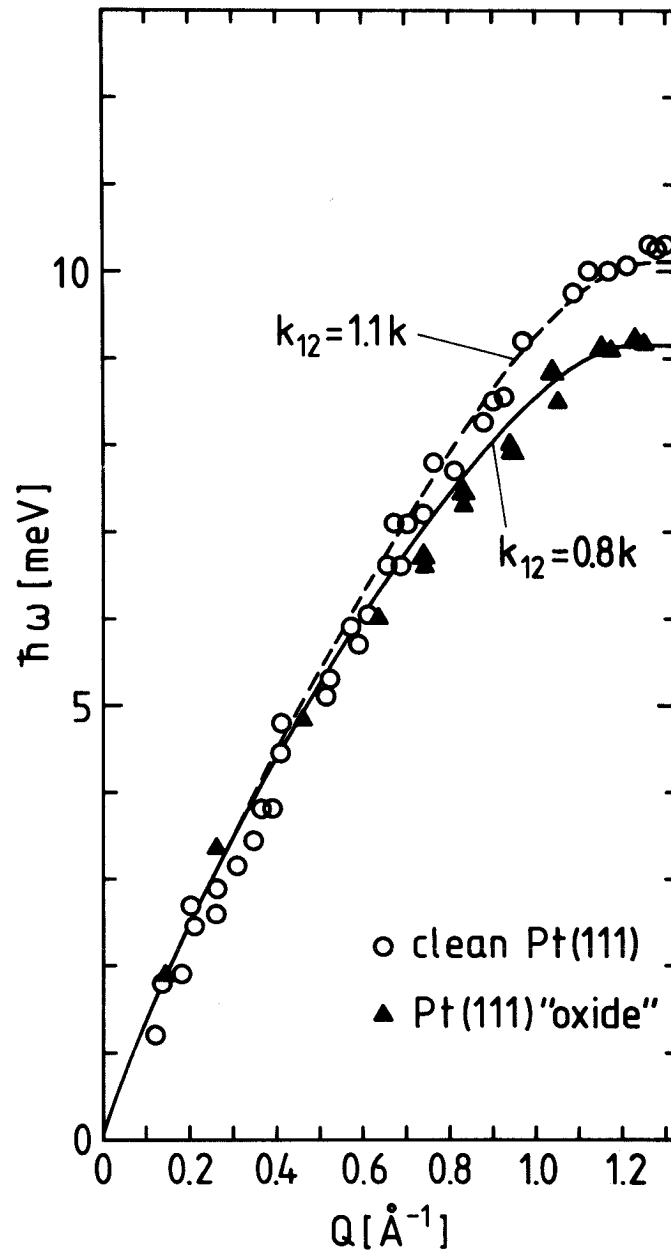


Abbildung 54. : b. Gemessene Dispersionskurve für die "Oxid"-Phase der Pt(111)-Fläche.

Der "Oxid"-Zustand wurde durch 30 minütige Begasung der glühenden Pt(111) Oberfläche (1100 K) mit 1×10^{-6} mbar Sauerstoff dargestellt. Das Auger-Spektrum zeigte ein O_{503}/Pt_{237} Verhältnis von 0.45 und damit die gleiche Sauerstoffbedeckung wie die gesättigte $p(2 \times 2)$ -Schicht. In Abb. 53 sind Auger-Spektren der verschiedenen Sauerstoff-Phasen sowie der reinen Pt(111)-Fläche abgebildet. Der Shift von 7 meV in den Sauerstoff-Peaks zeigt deutlich die beiden unterschiedlichen atomaren Phasen an. Während der Sauerstoff-Peak (O_{510}) der $p(2 \times 2)$ Phase nach kurzem Flash auf 600 K verschwindet und ein reines Auger-Spektrum beobachtet wird, bleibt der Sauerstoff-Peak (O_{503}) der "Oxid"-Phase selbst nach einem Flash auf 1300 K unverändert. He-Beugungsmessungen an der so präparierten Fläche zeigten das gleiche Beugungsmuster wie die reine Pt(111) Fläche; neben den Pt-Peaks waren keine weiteren Strukturen zu erkennen. Die Höhe des spekularen Peaks war etwa 10-20 % niedriger als die der reinen Pt-Fläche.

Abb. 54a zeigt ein Flugzeitspektrum der "Oxid"-Phase, das mit einer Einfallensenergie von $E_i = 17.4$ meV aufgezeichnet wurde. Neben dem relativ großen diffus elastischen Peak erkennt man einen Energiegewinn von 9.2 meV; der entsprechende Momentenübertrag ist $-1.24 \text{ \AA}^{-1}$. Auf den ersten Blick erscheint der diffus elastische Peak sehr groß, man muß jedoch bedenken, daß eine Reduzierung der kohärenten Streuintensität um 10 % etwa einer Verdreifachung der totalen inkohärenten elastischen Intensität entspricht. In Abb. 54b ist die gemessene Dispersionskurve der "Oxid"-Phase, zusammen mit der reinen Pt(111)-Fläche in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung, aufgetragen. Man erkennt deutlich die Absenkung der Frequenz der Rayleighwelle am $\bar{M}$ -Punkt um 12 % gegenüber dem Wert der reinen Fläche.

Eine Abschätzung des Beladungseffektes von ungeordneten Adsorbaten auf die Phononenfrequenz eines Substrats wurde von Benedek et al. /245/ gegeben. Wenn die Masse des Adsorbat-Atoms m_a viel kleiner als die des Substrat-Atoms m_s ist und das Adatom keine Änderung in der Kopplung zwischen den Substrat-Atomen bewirkt, wird die Eigenfrequenz als Funktion der Bedeckung θ wie folgt verändert:

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{m_a}{m_s} \theta \right) \quad , \quad (6.3.1)$$

wobei ω_0 die Frequenz der reinen und ω die Frequenz der adsorbatbedeckten Oberfläche ist. Gleichung (6.3.1) ist streng nur gültig, wenn die Phononenfrequenz durch $\omega = (\Phi''/m)^{1/2}$ gegeben ist, wobei Φ'' die zweite Ableitung des Paarpotentials und m die Masse der Oberflächenatome ist. Dies ist nicht der Fall für die Rayleighwelle am $\bar{M}$ -Punkt, dennoch liefert Gl. (6.3.1) eine wertvolle Abschätzung. Im Falle von Sauerstoff auf Platin, bei einer Bedeckung von 25%, liefert Gl. (6.3.1) ein beladungsbedingtes Absinken der Rayleigh-Frequenz am $\bar{M}$ -Punkt von etwa 1 %, also deutlich unter dem beobachteten Effekt von 12 %. Experimentell wurde der Einfluß von ungeordnet auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff auf die Rayleighwelle von Ni(100) kürzlich von Rocca /107/ untersucht. Für Bedeckungen, die kleiner 25% waren, wurden Frequenzabsenkungen beobachtet, die unter 3 % lagen; in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung nach Gl. (6.3.1).

Im Falle der "Oxid"-Phase ist die beobachtete Frequenzabsenkung der Rayleighwelle nicht mit dem Beladungseffekt erklärbar. Eine Abschwächung der Kraftkonstanten zwischen der ersten und zweiten Kristallschicht wurde aus diesem Grunde in den gitterdynamischen Rechnungen angenommen, um die experimentellen Daten zu reproduzieren. Eine mögliche Erklärung dieser Abschwächung wäre, daß die auftretenden Adsorbat-Substrat-Bindungen die Zahl der Elektronen reduzieren, die für die Bindung zwischen erster und zweiter Kristallschicht zur Verfügung stehen, und daß die reduzierte Kraftkonstante k_{12} die Schwächung dieser Bindung widerspiegelt. In diesem Falle wäre es jedoch völlig unverständlich, warum nicht auch die ungeordnete Adsorption von O auf Ni(100) eine solche starke Reduzierung der Kraftkonstanten k_{12} bewirkt. Vielmehr wird in diesem System erst eine starke Frequenzabsenkung der Rayleighwelle beobachtet, wenn der Sauerstoff geordnet in einer $c(2 \times 2)$ -Struktur adsorbiert, wobei sich eine attraktive Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Nickelatomen der zweiten Schicht für die Frequenzabsenkung verantwortlich zeigt /246/. Im Falle der "Oxid"-Phase des Platins ist die notwendige starke Reduzierung von k_{12} um 30 % gegenüber der reinen Pt(111) Oberfläche (von 1.1k auf 0.8k) nur so zu erklären, daß sich zumindest ein Großteil der Sauerstoffatome zwischen der ersten und zweiten Kristallschicht des Platins befinden. Eine Entscheidung, ob der eingelagerte Sauerstoff zu einer elektronischen Bindungsschwächung oder zu einer Expansion der Bindungslänge d_{Pt-Pt} zwischen erster und zweiter Kristallschicht führt,

kann auf dieser Basis nicht getroffen werden; beides hätte denselben Effekt: die Schwächung von k_{12} . Eine solche Entscheidung wäre nur durch zusätzliche EXAFS-Messungen möglich.

7. Xenon-Adsorption auf Pt(111): Adsorbatphasen

7.1 Einführung

Die Adsorption (Physisorption) von Edelgasen auf Metalloberflächen hat in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen /192, 193, 247-260/. Wenn Edelgase auf Metalloberflächen adsorbiert werden, können die Adschichten aufgrund des periodischen Substratpotentials prinzipiell kommensurabel oder inkommensurabel mit der Struktur des Substrats sein. Eine Reihe von Untersuchungen hat gezeigt, daß Xenon-Atome auf Metalloberflächen dazu tendieren, hexagonal dichtgepackte Adschichten zu bilden, wobei die Geometrie der Phasen vorwiegend durch die Xe-Atome selbst und nur in geringem Maße durch die Topographie des Substrats bestimmt wird /247, 248, 251,252/. Erst kürzlich wurden einige Beispiele entdeckt, bei denen das Substrat einen entscheidenden Einfluß auf die Ordnung der Xe-Atome hat /193,249,261,263/. Auch thermodynamisch ist die Xenon Adsorption von einigem Interesse. Die Messungen der Bindungsenergie des Xenons auf Metalloberflächen liefern Werte zwischen 200 und 450 meV/Atom. Diese Bindungsenergien sind zu hoch, um durch einfache Van der Waals Wechselwirkungen erklärt zu werden.

In diesem Kapitel werden sowohl die thermodynamischen als auch die strukturellen Aspekte der Adsorption von Xenon auf Pt(111) mit hochaufgelöster He-Beugung untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß Xe auf Pt(111) im Gegensatz zu den bisher untersuchten Xe/Metall Systemen die gleiche Vielfalt an strukturellen Adsorbatphasen und 2D-Phasenübergängen wie das 2D-Modell-System Kr/Graphit aufweist.

7.2 Thermodynamik der Xenon Adsorption

Die Thermodynamik spielt bei der Untersuchung der Physisorption eine nicht unwesentliche Rolle. Lange Jahre waren experimentelle Untersuchungen vollständig auf die Bestimmung der thermodynamischen Größen wie Druck, Volumen, Wärmekapazität und deren Abhängigkeit von der Temperatur beschränkt. Erst in den letzten Jahren haben moderne Experimentiertechniken mikroskopische Details des Phänomens Physisorption zugänglich gemacht. Gleichwohl sind thermodynamische Messungen auch heute noch ein unentbehrliches Werkzeug für

ein vollständiges Verständnis der verschiedenen Adsorbatphasen sowie deren Phasenübergänge.

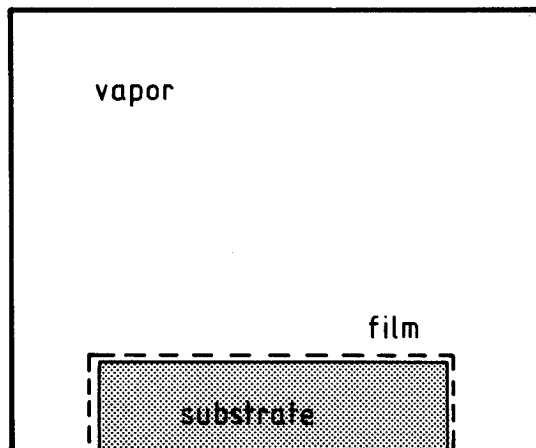


Abbildung 55. : Schematische Darstellung eines thermodynamisch abgeschlossenen Adsorptionssystems.

Stellen wir uns ein abgeschlossenes Gefäß vor, in dem sich ein Substrat (Festkörper mit einer definierten Oberfläche) sowie eine definierte Menge eines Adsorbats befinden (Abb. 55). Ein solches System wird vollständig durch vier Paare konjugierter Variablen: (T,S) ; (P,V) ; (μ,N) ; (Φ,A) beschrieben, wobei Φ der 2D-Ausdehnungs-Druck, A die Substratoberfläche ist, und die anderen Symbole die in der Thermodynamik üblichen Bedeutungen haben. Das vierte Variablenpaar (Φ,A) zur vollständigen thermodynamischen Beschreibung ist notwendig, da die Bedeckung des Substrates keine lineare Funktion des 3D-Gasdruckes ist. Auf dieses System können wir nun die Gibbs'sche Phasenregel anwenden. Nehmen wir an, das System hat C Komponenten in P Phasen. Die Gleichgewichtsbedingung $\partial\mu = 0$ für dieses System liefert $C(P-1)$ Gleichungen. Um diese Gleichungen zu erfüllen, hat man drei thermodynamische Koordinaten und $P(C-1)$ Phasen-Komponenten. Das Gesamtsystem hat folglich:

$$F = P(C-1) + 3 - C(P-1) = C - P + 3 \quad (7.2.1)$$

Freiheitsgrade. Für Einkomponentensysteme ($C = 1$), auf die wir uns im folgenden beschränken werden, folgt dann:

$$F = 4 - P$$

(7.2.2)

Dies ist die Gibbs'sche Phasenregel für ein Adsorptionssystem. Es können maximal vier Phasen koexistieren. Dieser sogenannte Quadruppelpunkt ist das Analogon zum Tripelpunkt von konventionellen 3D-Systemen; an diesem Punkt im p-T Diagramm sind die drei Oberflächenphasen (d.h. 2D-Festkörper, -Flüssigkeit und -Dampf) im Gleichgewicht mit der dreidimensionalen Gasphase. Die Koexistenz des 3D-Gases mit zwei Oberflächenphasen hat einen Freiheitsgrad und ist durch eine Linie im p-T Diagramm repräsentiert. Die Koexistenz des 3D-Gases mit einer Oberflächenphase hat zwei Freiheitsgrade, ist also durch eine Fläche im p-T Diagramm charakterisiert. Üblicherweise stellt man ein solches Phasendiagramm als $\ln p$ vs T^{-1} Plot dar; die Phasengrenzen in einem solchen Diagramm sind näherungsweise linear. Das Phasendiagramm des Xe/Pt(111)-Systems ist in Abb. 56 dargestellt. Die Daten für die Monolagenkondensation wurden aus der Messung von Adsorptionsisothermen mit spekularer He-Streuung, die für die Kondensation der zweiten Schicht sowie der Volumenkondensation mit Oberflächen-Phononenspektroskopie gewonnen.

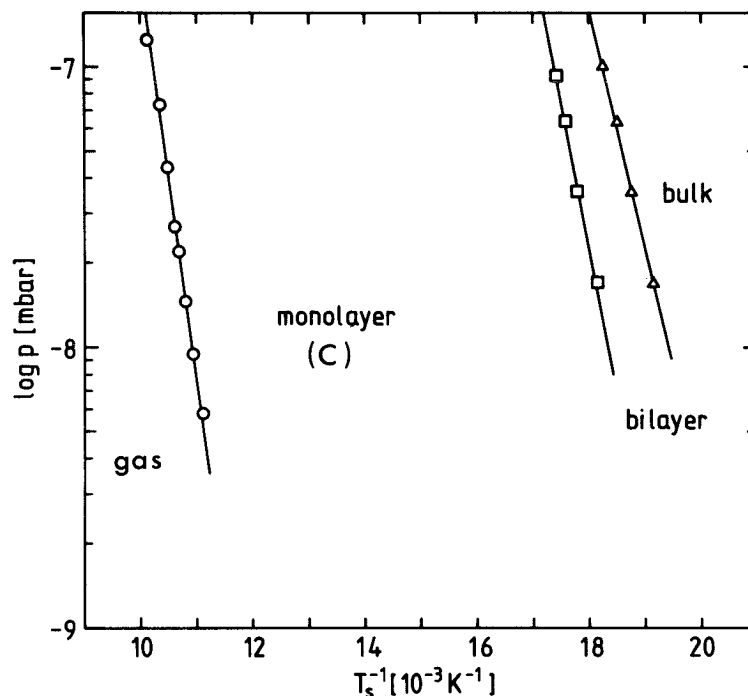


Abbildung 56. : Thermodynamisches Phasendiagramm der Xenon-Adsorption auf Pt(111).

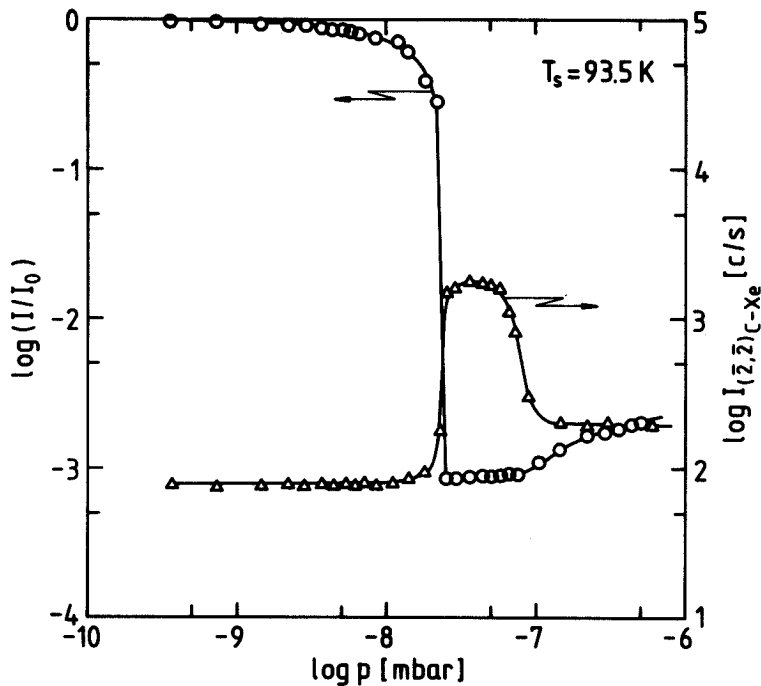


Abbildung 57. : Adsorptionsisotherme des Xenons auf Pt(111), dargestellt als I/I_0 vs p_{Xe} (o). Die Dreiecke (Δ) geben die kommensurable Beugungsintensität des $(\bar{2}, \bar{2})_{Xe}$ -Peaks wieder.

Abb. 57 zeigt eine Isotherme bei $T_s = 93.5$ K. Die relative Intensität I/I_0 des spekularen He-Strahls ist als Funktion des 3D-Gasdruckes aufgetragen. Hohe relative Intensitäten entsprechen niedrigen Bedeckungen. Die gezeigte Isotherme ist typisch für ein Adsorptions-System, in dem ein 2D-Gas $\leftrightarrow$ 2D-Fest Phasenübergang stattfindet. Mit steigendem Druck fällt die spekulare Intensität, entsprechend dem langsamen Anstieg der Bedeckung, leicht ab. Dieses Verhalten charakterisiert eine verdünnte 2D-Xe Gasphase. Bei einer weiteren Erhöhung des Xe-Druckes fällt die spekulare Intensität I/I_0 plötzlich sehr stark ab. Dieser drastische Abfall markiert den 2D-Gas $\leftrightarrow$ 2D-Fest Phasenübergang. Die Steilheit der Isotherme spricht für einen Phasenübergang erster Ordnung. Erhöht man den Druck weiter, so steigt die spekulare Intensität wieder leicht an. Dieser Anstieg markiert einen Phasenübergang zwischen zwei 2D-Festphasen. Die Gasphase kondensiert zuerst in eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Festphase ($d_{Xe} = 4.80 \text{ \AA}$) und geht dann bei

einer Bedeckung von $\theta = 0.33$ ($= 5 \times 10^{14} \text{ Xe} \cdot \text{cm}^{-2}$) in eine inkommensurable Festphase über (für Details siehe 7.3 und 7.4). Dies wird durch die Auftragung der kommensurablen Beugungsintensität in Abb. 57 verdeutlicht. Koinzidierend mit dem steilen Abfall der spekularen Intensität steigt die Intensität des kommensurablen Xe-Beugungspeaks drastisch an (2D-Gas $\leftrightarrow$ 2D-Fest(C) Übergang), um bei weiterer Drucksteigerung schließlich wieder abzufallen (2D-Fest(C) $\leftrightarrow$ 2D-Fest(I)). Die Tatsache, daß die C-Phase über einen definierten Druckbereich stabil ist, deutet darauf hin, daß die inkommensurable Phase eine niedrigere Bindungsenergie hat. Der Abfall ist weicher als der Anstieg, was auf einen Phasenübergang höherer Ordnung hin deuten könnte. Alle Punkte im Phasendiagramm Abb. 56 für die Koexistenzlinie 2D-Gas $\leftrightarrow$ 2D-Fest(C) wurden aus der Messung solcher Isothermen gewonnen.

Die Phasengrenze für die Bildung der zweiten Xe-Schicht sowie die Xe-Sublimationskurve wurden durch Phononenspektroskopie gewonnen. Ohne auf die detaillierten Ergebnisse der Schwingungsdynamik der verschiedenen Xe-Adsorbschichten in Kap. 8 vorgreifen zu wollen, sei hier kurz das Prinzip erläutert. Unter bestimmten kinematischen Bedingungen ($E_i = 18 \text{ meV}$, $\theta_i = 42^\circ$) zeigt das Verlustspektrum der inelastischen He-Streuung für die Monoschicht einen Energieverlust von -3.3 meV , für die zweite Schicht -1.6 meV und für Bulk-Xenon -1.1 meV . Diese Energien entsprechen der vertikalen Pt-Xe, (PtXe)-Xe bzw. Xe-Xe Schwingung. Auf diese Weise ist es möglich, durch Messung der inelastischen He-Streuung als Funktion der Substrattemperatur und des 3D-Gasdruckes die Koexistenzlinie für die zweite Schicht sowie die Xe-Sublimationskurve zu bestimmen.

Eine Reihe von Adsorptionswärmen können in den üblichen $\ln p$ vs T^{-1} Diagrammen definiert werden. Die latente Wärme für die Adsorption ist proportional der Steigung der Koexistenzlinie.

$$q_i = -k_B \left. \frac{\partial \ln p}{\partial (T^{-1})} \right|_{\text{Koex}} \quad (7.2.3)$$

Aus den Daten in Abb. 57 entnehmen wir die entsprechenden Werte für die Bildung der Monoschicht $q_1 = 311 \pm 16 \text{ meV}$, zweiten Schicht $q_2 = 205 \pm 12 \text{ meV}$ sowie der Sublimationsenergie des Xe $q_B = 171 \pm 12 \text{ meV}$. Der Wert für die Sublimationsenergie steht in guter Übereinstimmung mit dem tabellierten

Wert von 165 meV /271/.

Als isostere Wärme bezeichnet man die Steigung der $\ln p$ vs T^{-1} Linie bei konstanter Bedeckung:

$$q_{st} = -k_B \frac{\partial \ln p}{\partial (T^{-1})} \Big|_{\theta} \quad (7.2.4)$$

Die isobare Wärme ist schließlich die Steigung einer Isobaren:

$$\tilde{q} = -k_B \frac{\partial \ln n}{\partial (T^{-1})} \Big|_p \quad (7.2.5)$$

Die isostere sowie die isobare Wärme der Xe-Adsorption auf Pt(111) wurde kürzlich von Poelsema et al. /193/ aus Messungen der Isobaren bestimmt. Für die isostere Wärme finden sie einen Wert von $q_{st} \approx 277$ meV ($\theta \rightarrow 0$), der mit steigender Bedeckung leicht wächst, was auf eine attraktive laterale Wechselwirkung hindeutet. Die isobare Adsorptionswärme wurde zu $\tilde{q} = 334$ meV bestimmt. Die Adsorptionswärmen q_1 und q_{st} sind näherungsweise temperaturunabhängig, da sie im wesentlichen vom Substratpotential und der internen Energie bestimmt werden. Die ermittelten Werte für die verschiedenen Adsorptionswärmen des Xe/Pt(111) Systems sind in Tabelle 4 zusammen mit denen von Xe auf Ag(111) und Graphit (0001) wiedergegeben.

Tabelle 4: Adsorptionswärmen von Xe (meV/Atom)

	q_1	q_2	q_B	$q_{st}(n \rightarrow 0)$	$\tilde{q}$
Pt(111)	311	205	171	277	334
Ag(111) /255,260/	225	173		215	1000
Graphit /278,279/	239	165		165	

Im folgenden wollen wir einige wesentliche thermodynamische Relationen zwischen den Adsorptionswärmen herleiten. Die Ableitung folgt den Arbeiten von Hill /272/ sowie Price und Venables /273/. Wir bezeichnen das chemische Potential sowie die Enthalpie pro Atom für das 3D-Gas, 2D-Gas und 2D-Festkörper mit μ_{3g} , h_{3g} ; μ_{2g} , h_{2g} ; μ_{2f} , h_{2f} . Wir können die Gibbs-Duhem Beziehung sowohl für das 3D-Gas (Gl. 7.2.6) als auch für die 2D-Gas und 2D-Festphase (Gl. 7.2.7) schreiben:

$$d(\mu_{3g} \cdot T^{-1}) = h_{3g} d(T^{-1}) + k_B d(\ln p) \quad (7.2.6)$$

$$d(\mu_{2x} \cdot T^{-1}) = h_{2x} d(T^{-1}) + (T^{-1} n_x^{-1}) d\phi \quad (7.2.7)$$

Die Enthalpie des 3D-Gases ist durch $h_{3g} = u_{3g} + pv$ gegeben, wobei u_{3g} die innere Energie und v das Volumen pro Atom ist. Im Zweidimensionalen muß der Druck p durch den 2D-Ausdehnungsdruck ϕ und das Volumen durch die inverse Flächendichte n_x^{-1} ersetzt werden $h_{2x} = u_{2x} + (\phi n_{2x}^{-1})$. Für die Koexistenzlinie des 2D-Gases mit dem 2D-Festkörper in Abb. 56 sind die chemischen Potentiale der beiden Oberflächenphasen sowie des 3D-Gases gleich; auch die 2D-Ausdehnungsdrücke der beiden 2D-Phasen sind gleich. Die latente Adsorptionswärme läßt sich mit diesen Bedingungen zu:

$$q_1 = h_{3g} - (n_{2g} u_{2g} - n_{2f} u_{2f}) / (n_{2g} - n_{2f}) \quad (7.2.8)$$

bestimmen. Da die Dichte des 2D-Gases im allgemeinen sehr viel kleiner als die Dichte des Festkörpers ist, läßt sich Gleichung (7.2.8) in guter Näherung schreiben:

$$q_1 \approx h_{3g} - u_{2f} \quad (7.2.9)$$

Zur Ableitung der isosteren Wärme erinnern wir uns an die Maxwell-Relation:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial T} \right|_{n_{2x}} = \frac{\partial s_{2x}}{\partial (n_{2x}^{-1})} \Big|_T, \quad (7.2.10)$$

wobei s_{2x} die Entropie pro Atom der 2D-Phase ist. Kombination der Gl. (7.2.6 und 7) und anschließendes Einsetzen in Gl. (7.2.10) liefert schließlich die isostere Wärme.

$$q_{st} = h_{3g} - \frac{\partial(n_{2x} u_{2x})}{\partial n_{2x}} \Big|_T \quad (7.2.11)$$

Die interne Energie u_{2x} ist die Summe der Substrat-Adatom Bindungsenergie u^h und der lateralen Adatom-Adatom-Energie u^l . In erster Näherung können wir die Schwingung des Adatoms in Bezug auf das Substrat als klassisch harmonisch betrachten, und erhalten nach dem Äquipartitionsthorem:

$$u^h \approx u^{ho} + k_B T \quad , \quad (7.2.12)$$

wobei u^{ho} die Nullpunktenergie des harmonischen Oszillators ist. Für ein sehr verdünntes 2D Gas ist die laterale Energie u_{2g}^l reine kinetische Energie und wir können für die isostere Wärme schreiben:

$$q_{st} (n \rightarrow 0) = \frac{1}{2} k_B T - u^{ho} \quad (7.2.13)$$

Die latente Wärme ist

$$q_1 \approx \frac{3}{2} k_B T - u^{ho} - u_{2f}^l \quad (7.2.14)$$

Der thermische Energieanteil in der lateralen Energie u_{2f}^l des 2D-Festkörpers ist ungefähr $2k_B T$. Bezeichnen wir die negative laterale Grundzustandsenergie mit e^l , können wir die latente Adsorptionswärme näherungsweise schreiben:

$$q_1 \approx -\frac{1}{2} k_B T - u^{ho} + e^l \quad (7.2.15)$$

Vergleich von (7.2.15) und (7.2.13) liefert

$$q_1 - q_{st} \approx e^l - k_B T \quad (7.2.16)$$

Die Differenz zwischen der latenten und isosteren Adsorptionswärme ist so-

mit ein direktes Maß für die lateralen Wechselwirkungsenergien in adsorbierten Monoschichten. Die laterale Wechselwirkungsenergie des Xenons auf Pt(111) wurde kürzlich von Bruch /274/ zu $e^1 = 44.2$ meV berechnet. Dieser Wert stimmt recht gut mit der aus Tabelle 4 berechneten Differenz $q_1 - q_{st}$ überein.

Der formale Ausdruck für die latente Wärme in Gl. (7.2.8) ist ebenso gültig für die Koexistenzlinie zwischen Monoschicht und zweiter Schicht. Unter der Annahme, daß die Gitterkonstanten der Monoschicht und der Bischicht näherungsweise gleich sind (in Abschnitt 8.2 werden wir sehen, daß diese Bedingung in der Tat für Xe/Pt(111) erfüllt ist), hat die Bischicht die zweifache Flächendichte wie die Monoschicht und wir können für die latente Wärme schreiben:

$$q_2 \approx h_{3g} - (2u_{bi} - u_{mono}) \quad (7.2.17)$$

Eine thermodynamische Größe, die insbesondere zur Charakterisierung von zweidimensionalen Festphasen von Bedeutung ist, ist die isotherme laterale Kompressibilität. Sie ist in Analogie zum Dreidimensionalen definiert durch:

$$K_T = \left[n_{2s} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{2s}} \right]_T^{-1} \quad (7.2.18)$$

Für ein hexagonales Gitter mit der Gitterkonstanten d ist die Dichte $n_{2s} = 2/\sqrt{3} d^2$ und die laterale Kompressibilität kann über die Gibbs'sche Isothermengleichung /275/ zu:

$$K_T = -(k_B T)^{-1} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial d^2}{\partial \ln p} \Big|_T \quad (7.2.19)$$

bestimmt werden. Die laterale Kompressibilität geht auch in das Verhältnis von isobarer und isosterer Adsorptionswärme ein /276/:

$$\frac{\tilde{q}}{q_{st}} = k_B T n_{2x} K_T \quad (7.2.20)$$

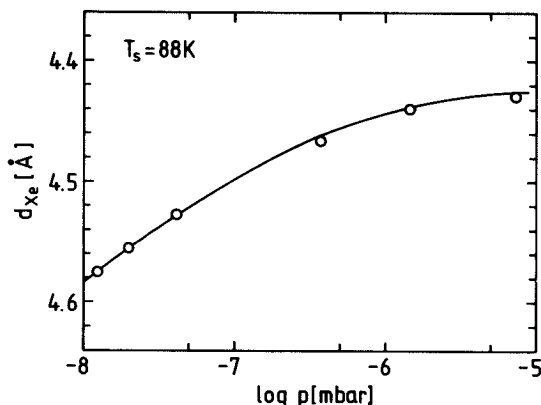


Abbildung 58. : Gitterparameter der inkommensurablen Xe-Monoschicht bei einer Temperatur $T_s=88K$ als Funktion des 3D Xe-Druckes.

Um die isotherme laterale Kompressibilität des 2D-Xe zu bestimmen, müssen wir die Variation des Gitterparameters bei konstanter Temperatur als Funktion des 3D-Gasdruckes bestimmen. Eine solche Messung ist nur möglich, wo die Xenonschicht inkommensurabel mit dem Pt-Substrat ist, d.h. für Bedeckungen, die größer als $\theta = 0.33$ sind oder für Temperaturen, die kleiner als 60 K sind (siehe auch Kap. 7.3, 7.4). Da der 3D-Gleichgewichtsdruck bei niedrigen Temperaturen sehr klein ist und experimentell schwer handhabbar, bietet sich die Messung des Gitterparameters bei höheren Temperaturen und Bedeckungen an. Der Xe-Xe Abstand wird mit He-Beugung bestimmt. Zu diesem Zweck wird der Kristall zuerst auf die kommensurable Beugungsposition eingestellt. Bei einer definierten Temperatur (hier 88 K) wird der 3D-Xenondruck solange erhöht bis die kommensurable Beugungsintensität verschwindet (C $\rightarrow$ I Übergang $p_0 \approx 1 \times 10^{-8}$ mbar). Dann wird der Druck schrittweise erhöht. Bei jedem Schritt wurde das Erreichen des Gleichgewichtszustandes abgewartet und anschließend der Gitterparameter durch Messung der Polarprofile bestimmt. Die Variation des Gitterparameters der inkommensurablen Xenon-Adschicht mit dem 3D-Gleichgewichtsdruck ist in Abb. 58 dargestellt. Die Daten wurden dann benutzt, um mit Gl. (7.2.19) die Kompressibilität K_T als Funktion des Xe-Xe Abstandes zu bestimmen. In Abb. 59 sind die aus Abb. 58 berechneten K_T -Werte als Funktion von d aufgetragen. Sie werden verglichen mit Berechnungen der Kompressibilität des 2D-Xenons von Bruch und Phillips /257/ für das Barker X2-Potential /277/. Die experimentellen Daten stimmen recht gut mit dem theoretischen Verlauf überein. Es ist überraschend wie

gut die Übereinstimmung ist, da keinerlei substratinduzierte Energien berücksichtigt wurden. Im Fall von Xe/Ag (111) /257/ ist die Übereinstimmung mit dem einfachen Modell schlechter. Hier wird eine befriedigende Beschreibung erst durch Berücksichtigung der Axilrod-Teller-Muto-Dreikörper-Repulsionsenergie, der McLachlan substratmedierten Dispersionsenergie sowie des durch den Adsorptionsprozeß induzierten permanenten Adatomdipol erreicht. Dies ist umso überraschender, als das Substrat-Adatompotential des Xe auf Pt(111) etwa 30 % stärker als das des Xe auf Ag(111) ist.

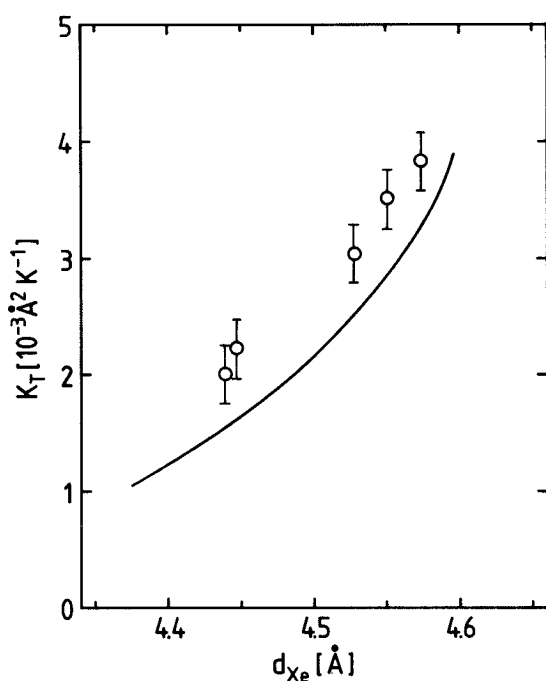


Abbildung 59. : Isotherme laterale Kompressibilität des Xenons auf Pt(111) als Funktion des Gitterparameters. Die theoretische Kurve stammt aus /257/.

Zum Abschluß der thermodynamischen Betrachtungen wollen wir die Ergebnisse für die Xenon Adsorption auf Pt(111) mit denen für die Adsorption auf Ag(111) und Graphit vergleichen. In Tabelle 4 wurden die verschiedenen Adsorptionswärmen für die drei Systeme wiedergegeben. Es fällt auf, daß die Daten für Graphit und Silber nur wenig voneinander abweichen, während die für Platin systematisch etwa 30 % größer sind. Dieser Unterschied ist im wesentlichen auf das stärkere Substratpotential zurückzuführen und nicht auf unterschiedliche laterale Xe-Xe Wechselwirkungen. Die laterale Wechselwirkungsenergie des Xenons weicht für alle drei Systeme nur wenig voneinan-

der ab, sie wird vom Paarpotential des Xenons dominiert. Besonders auffällig in Tabelle 4 ist die sehr hohe isobare Wärme $\tilde{q}$ für die Adsorption auf Silber, dies weist auf ein imperfektes 2D-Gas hin /276/. Für Platin ist die Differenz zwischen isosterer und isobarer Wärme hingegen klein, das 2D-Gas kann als nahezu ideal betrachtet werden.

Ein noch im wesentlichen ungeklärtes Problem ist die absolute Größe der Adsorptionsenergie von Edelgasen auf Metallen. Während die relativen Verhältnisse zwischen den einzelnen Adsorptionswärmen sowie die Differenz zwischen einzelnen Metallen recht gut durch Summation von Paarpotentialen berechnet werden kann, ist die Berechnung von absoluten Adsorptionsenergien noch weitgehend ungelöst. Arbeiten von Lang /278/ deuten jedoch auf eine Ladungsrückverteilung zwischen dem Edelgasatom und der Metalloberfläche (d.h. eine Art kovalenter Bindung) als Ursache für die hohen Bindungsenergien zwischen Edelgasen und Metallen hin.

Im letzten Abschnitt hatten wir die laterale Wechselwirkungsenergie indirekt aus der Differenz der latenten und isosteren Adsorptionswärme bestimmt. Im folgenden werden wir durch die detaillierte Analyse des 2D-Gas $\leftrightarrow$ 2D-Fest Übergangs bei sehr niedrigen Bedeckungen die laterale Energie e^1 des Xenons auf Pt(111) direkt, nach der Methode von Poelsema et al. /192/, bestimmen. Dabei benutzen wir die große Empfindlichkeit der spekularen Heliumstreuung auf die Anwesenheit und Anordnung von Adsorbaten auf der Oberfläche. Diese Sensitivität ist bedingt durch die großen Streuquerschnitte der Adsorbate /200/. Poelsema et al. /200/ schreiben diese großen Streuquerschnitte der attraktiven Van der Waals Wechselwirkung zu, die auch in der Gasphasenstreuung für große Streuquerschnitte verantwortlich ist. Diese Interpretation wird von Ibanez /281/ in Frage gestellt. Die Tatsache, daß die Streuquerschnitte der Adsorbate jedoch über einen großen Energiebereich von etwa gleicher Größe wie die Gasphasenquerschnitte sind, ist ein starkes Argument für die attraktive Wechselwirkung. Detaillierte Rechnungen des Streuquerschnitts auf dieser Basis wurden von Jonsson /282/ und Gumhalter /283/ durchgeführt.

Im Falle eines statistisch verteilten Adsorbats, d.h. in der 2D-Gasphase, fällt die spekulare He-Intensität ähnlich wie in der 3D-Gasphasenstreuung

(Lambert-Beersches Gesetz) näherungsweise exponentiell mit der Bedeckung ab:

$$I/I_0 \approx \exp(-\theta n_s \Sigma), \quad (7.2.20)$$

wobei I/I_0 das Verhältnis der spekularen He-Intensität der adsorbatbedeckten zur reinen Oberfläche ist. θ ist die Bedeckung, n_s die Zahl der Substratatome pro Einheitsfläche und Σ der Streuquerschnitt des Adsorbats.

Sobald jedoch eine Bedeckung θ_{tr} erreicht ist, die dem 2D-Dampfdruck der 2D-Festphase entspricht, setzt die 2D-Kondensation ein. Bei weiterer Adsorption bleibt die Anzahl der Adatome in der 2D-Gasphase konstant und jedes neu adsorbierte Adatom wird der 2D-Festphase zugefügt. Wegen der viel größeren Dichte der 2D-Festphase ist die Überlappung der Streuquerschnitte sehr groß und die spekulare He-Intensität fällt viel langsamer ab. Aus dem scharfen Knick in der Intensitätskurve lassen sich die wesentlichen Parameter des 2D-Gas $\leftrightarrow$ 2D-Fest Phasenübergangs bestimmen.

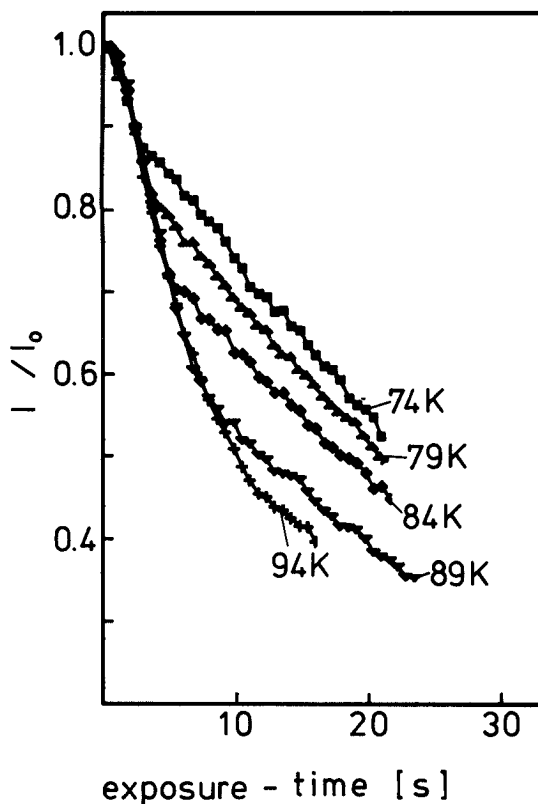


Abbildung 60. : Spekulare He-Intensität vs Xe-Begasungsdauer ($p_{Xe} = 7.3 \times 10^{-8}$ mbar) bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 60 zeigt eine Serie solcher I/I_0 vs Xe-Begasung Kurven für verschiedene Oberflächentemperaturen. Die Messungen wurden mit einem 18 meV He-Strahl bei einem Einfallswinkel $\theta_i = \theta_f = 45^\circ$ durchgeführt. Beginnend mit der reinen Pt(111)-Fläche wurde die spekulare He-Intensität als Funktion der Zeit gemessen; bei $t = 0$ wird der Xe-Druck abrupt auf 7.3×10^{-8} mbar erhöht und konstant gehalten. Die Abnahme der spekularen Intensität wurde dann als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Adsorptionskurven zeigen jeweils eine ausgeprägte Unstetigkeitsstelle, welche das Einsetzen der 2D-Kondensation markiert. Die Bedeckung an diesem Punkt θ_{tr} entspricht dem 2D-Xe-Dampfdruck der 2D-Xe-Festphase. Den Wert des Streuquerschnitts Σ_{Xe} in der 2D-Gasphase können wir aus der Steigung der I/I_0 vs t Kurve an der Stelle $t = 0$ bestimmen. Der so bestimmte Wert war $\Sigma_{Xe} \approx 110 \text{ \AA}^2$.

Für $\theta > \theta_{tr}$ bestimmt jedoch der Streuquerschnittüberlapp, d.h. der effektive Streuquerschnitt, die Steigung der Adsorptionskurve. Dieser effektive Streuquerschnitt hängt folglich von der Größe der Inseln der 2D-Festphase ab. Für ein Adatom das mit einem weiteren Adatom ein Dimer bildet, ist der effektive Streuquerschnitt $\Sigma_{Xe}^{eff} \approx \sqrt{A} \Sigma_{Xe} \approx 50 \text{ \AA}^2$, während ein Adatom, das am Rand einer großen Insel adsorbiert, nur noch einen effektiven Streuquerschnitt von $\Sigma_{Xe}^{eff} \approx A = 20 \text{ \AA}^2$ hat. Für Inseln, die mehr als 100 Atome haben, adsorbieren nahezu alle Atome in Kantenposition. Die Adsorptionskurve wird dann linear mit einer Steigung $n_s A$, die etwa 6 mal kleiner ist als in der 2D-Gasphase ($A/\Sigma \approx 1/6$). Helium-Beugung (siehe Kap. 7.3) zeigt, daß die gebildete 2D-Festphase eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ kommensurable Struktur mit einem Gitterparameter $d_c = 4.80 \text{ \AA}$ ist.

Die abrupte Steigungsänderung bei θ_{tr} erlaubt eine sehr exakte Bestimmung des 2D-Dampfdruckes der 2D-Festphase als Funktion der Temperatur T_s . Die 2D-Verdampfungswärme, d.h. die laterale Wechselwirkungsenergie, kann daraus nach Hill /272/ direkt bestimmt werden.

$$e^l = -k_B \frac{d(\ln \Phi)}{d(T_s^{-1})} \quad (7.2.21)$$

Ein Plot von $\ln \Phi = \ln(n_{tr} k_B T_s)$ vs T_s^{-1} ist in Abb. 61 dargestellt. Aus der Steigung entnehmen wir den Wert für die laterale Wechselwirkungsenergie $e^l = 43 \pm 4 \text{ meV}$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von Bruch /274/ berechneten Wert von 44.2 meV.

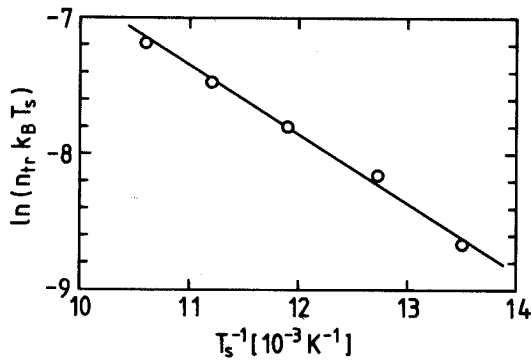


Abbildung 61. : Clausius-Clapreyon Plot des 2D-Ausdehnungsdruckes
* für den 2D Gas $\rightarrow$ 2D Fest Phasenübergang.

Gleichung (7.2.21) ist abgeleitet für quasi-Gleichgewichtsbedingungen zwischen der 3D-Gasphase und den zwei 2D-Phasen und unter der zusätzlichen Annahme, daß das 2D-Gas ideal ist. Das ideale Verhalten des 2D-Gases läßt sich aus den nahezu äquivalenten Werten der isothermen und isobaren Adsorptionswärme schließen. Da die Xenonatome auf der Oberfläche bei den in Abb. 60 benutzten Temperaturen sehr mobil sind, wird das Gleichgewicht zwischen den 2D-Phasen nahezu augenblicklich erreicht, ohne durch die Adsorptionsrate beeinflußt zu werden, der 3D-Gasdruck dient nur zur stetigen Erhöhung der Bedeckung; ein quasi-Gleichgewicht ist also auch unter diesen Bedingungen erfüllt. Dies wurde durch Messung der Adsorptionskurven für verschiedene Xe-Partialdrücke bestätigt: die Kurvenform war unabhängig von der Adsorptionsrate.

In den vorangegangenen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß die gesamte kohärente Intensität in die 0-te Beugungsordnung gelangt. In den nächsten Abschnitten werden jedoch die höheren Beugungsordnungen zur Strukturbestimmung der Xenon-Adsichten benutzt, und es stellt sich die Frage, inwieweit diese Annahme gerechtfertigt ist. Die Messungen im nächsten Kapitel zeigen, daß die Gesamtintensität der höheren Beugungskanäle bei den Temperaturen aus Abb. 60 weniger als 2 % der spekularen Intensität ausmachen, die Näherung, nur die spekulare Streuung zu betrachten, also gerechtfertigt ist.

7.3 Struktur der 2D-Xe Festphasen

Die Zahl der experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Eigenschaften zweidimensionaler Adsorbatphasen auf Festkörperoberflächen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Dies gilt insbesondere für die Untersuchungen von kommensurablen (C), inkommensurablen (I) und inkommensurablen rotierten (R) 2D-Festphasen sowie ihren Übergängen /25-27, 119-148/. Das am meisten untersuchte System ist Kr/Graphit, das bisher einzige Adsorbatsystem, für das alle drei Phasen: C, I und R beobachtet wurden. In diesem Kapitel zeigen wir, daß das System Xe/Pt(111) ebenfalls alle drei Phasen besitzt, und daß die simultane Beobachtung der C, I und R-Phasen sowie ihrer gegenseitigen Übergänge somit auf eine große Klasse von Systemen, die der Edelgase auf Metalloberflächen, ausgedehnt werden kann.

Die $C \leftrightarrow I$ und $I \leftrightarrow R$ Übergänge wurden bisher ausschließlich durch Variation der Bedeckung erzeugt. (In den Fällen, wo die Temperatur variiert wurde, geschah dies in Gegenwart eines 3D-Gleichgewichtsdruckes, um die Bedeckung zu verändern.) Gordon und Villain /147/ zeigten kürzlich, daß anharmonische Effekte eine inkommensurable Phase unterhalb einer kritischen Temperatur T_{IC} begünstigen können. Für Krypton/Graphit sagten sie einen Phasenübergang für $T_{IC} = 34$ K voraus. Wir zeigten in diesem Kapitel den ersten experimentellen Beweis für einen solchen $C \leftrightarrow I$ Phasenübergang, der durch einfache Temperaturvariation bei konstanter Bedeckung induziert wird. Für Xe/Pt(111) ist $T_{IC} \approx 58 - 61$ K.

Die Popularität von Graphit als Substrat in Strukturuntersuchungen von 2D-Adsorbatphasen hat einsichtige experimentelle Gründe. Adsorbierte Monoschichten können durch Neutronen-, hochenergetische Elektronen- und Röntgen-Streuung nur dann untersucht werden, wenn Substratatom, wie z.B. Kohlenstoff, mit sehr kleinem Streuquerschnitt verwendet werden. Für die sehr interessanten Metallsubstrate, wie z.B. Platin, sind diese Methoden ungeeignet. Während die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) eine deutlich verbesserte Oberflächenempfindlichkeit hat, erschwert die Mehrfachstreuung an Adsorbat- und Substrat-Atomen immer noch die Interpretation der Beugungsmuster. Ein schwerwiegenderer Nachteil von LEED ist der große Querschnitt für elektronenstimulierte Desorption in den meisten Edelgas/Metall-Systemen /191/. Sowohl die gesamte Bedeckung als auch die Besetzung spezifischer Positionen kann dadurch in unkontrollierbarer Weise verändert werden. Die Beugung von monochromatischen, gut kollimierten thermischen Heliumstrahlen hat keinen dieser Nachteile. Die Möglichkeit, vom Prototypen Graphit als Substrat wegzukommen, erlaubt nicht nur den Zugang zu allgemeineren Schlußfolgerungen, sondern auch die Verwendung von Kristallen mit einer um zwei Größenordnungen kleineren Mosaikstruktur.

Die Ergebnisse, die im folgenden präsentiert werden, wurden mit einem 18.3 meV Heliumstrahl (TOF) gewonnen. Die entsprechende Wellenlänge $\lambda = 1.06 \text{ \AA}$ und die Monochromasie $\Delta\lambda/\lambda < 1 \%$ wurden aus Messungen der Position und Breite des $(\bar{I}, \bar{I})_{\text{Pt}}$ Beugungspeak der reinen Pt(111) Fläche bestätigt. Sowohl Strahldivergenz des einfallenden Strahls, als auch Akzeptanzwinkel des Detektors sind 0.2° . Die Transferbreite des Instruments, die aus diesen Werten für den Ausfallswinkel $\theta_f = 63.2^\circ$ (die Position des $(\bar{I}, \bar{I})_{\text{Pt}}$ -Peaks in Abb. 62) bestimmt wurde, ist $\sim 200 \text{ \AA}$. Der Basisdruck in der Streukammer ohne einströmenden Heliumstrahl war im unteren 10^{-11} mbar Bereich. Xe wurde aus der Gasphase bei einem Druck von 7.3×10^{-8} mbar adsorbiert. In Abb. 62, 63 und 65 wurde das 3D Xe-Gas bei Erreichen der gewünschten Bedeckung abgepumpt. Die adsorbierten Schichten wurden vorsichtig geheizt, bis eine optimale Gleichgewichtsstruktur erreicht war. In allen Fällen war T_s niedrig genug, so daß keine Abnahme der Xe-Bedeckung während der Messung beobachtet werden konnte. Die mittlere Xe-Bedeckung θ ist bis etwa $\theta = 0.25$ aus der Xe-Begasung abgeschätzt worden (der Fehler, den man begeht, wenn die Haftwahrscheinlichkeit gleich 1 gesetzt wird, ist kleiner als 7 % /192, 193/). Hier ist jedoch nur die lokale Bedeckung innerhalb der zur

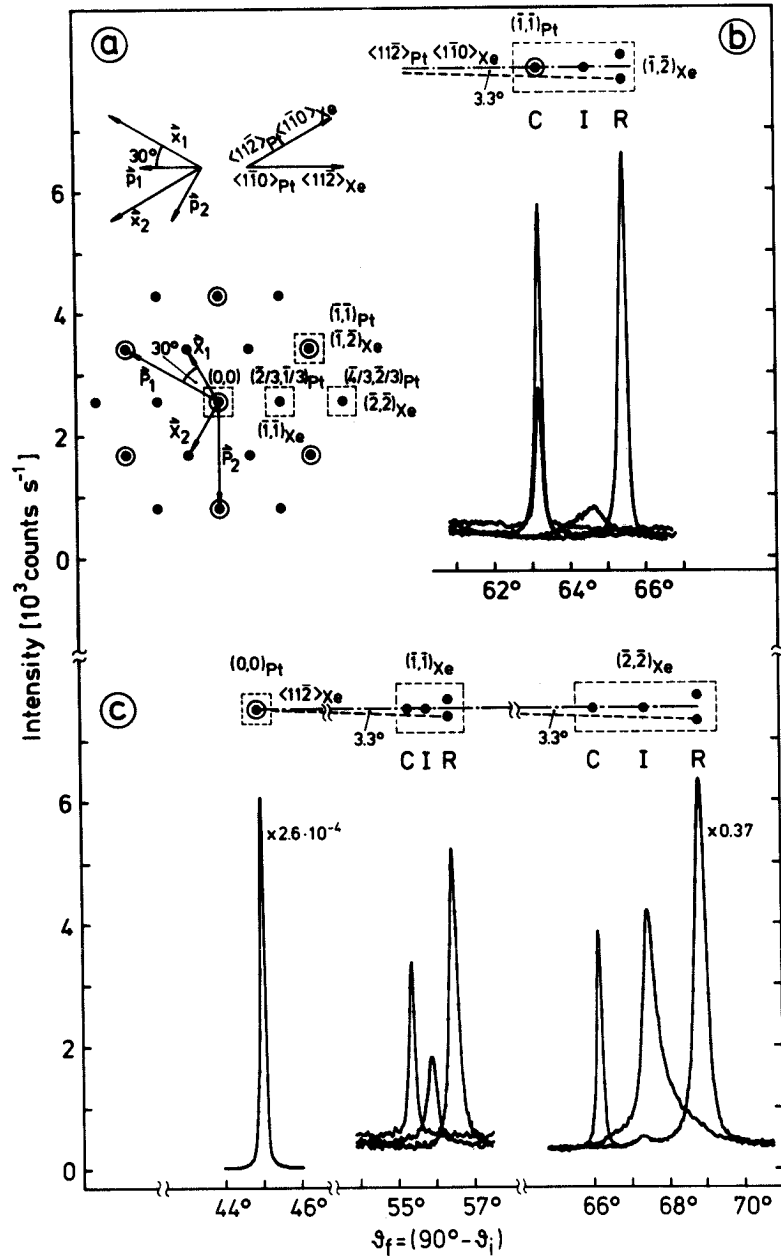


Abbildung 62. : Polarprofile der He-Beugung an der reinen und Xe-bedeckten Pt(111)- Fläche. a) Realer und reziproker Raum; $\vec{p}_i$ und $\vec{x}_i$ sind die Basisvektoren des realen Raumes und $\vec{p}_i$ und $\vec{x}_i$ die des reziproken Raumes der Pt(111)-Fläche bzw. der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ Xe-Struktur. Die indizierten, gestrichelt gezeichneten Quadrate bezeichnen die dargestellten Peaks. b) Polarprofil des $(\bar{1}, \bar{1})_{Pt}$ und des $(\bar{1}, \bar{2})_{Xe}$ kommensurablen (C) Peaks, inkommensurablen (I) und inkommensurablen rotierten (R) Peaks. c) Polarprofil des $(0,0)_{Pt}$, $(\bar{1}, \bar{1})_{Xe}$ und $(\bar{2}, \bar{2})_{Xe}$ C-, I- und R-Peaks.

Beugung beitragenden Xe-Inseln von Bedeutung. Dieser Wert wurde aus den Gitterparametern bestimmt, die aus Polarprofilen wie in Abb. 62 gewonnen wurden. Keine der hier behandelten Xe-Phasen hat Atome in der zweiten Schicht. Dies wurde sehr genau durch Phononenspektroskopie überprüft (siehe Kap. 7.2 und 8).

Die Polar- und Azimutal-Profile in Abb. 62 und 63 charakterisieren die Struktur der drei beobachteten Xe-Phasen auf Pt(111). Die Darstellung des realen und reziproken Raums der Pt(111)-Fläche sowie der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Adsichten-Struktur ist in Abb. 62a gezeigt. Die reziproken Gitterpunkte, die den Beugungspeaks in Abb. 62b und c entsprechen, sind durch gestrichelte Quadrate gekennzeichnet. Die Gitterpunkte sind sowohl in bezug auf die reziproken Gittervektoren des Pt-Substrats ($\vec{p}_i$) als auch in bezug auf die der Adsicht ($\vec{x}_i$) numeriert. In Anwesenheit einer Adsicht existieren in der He-Beugung keine "Substrat-Peaks", folglich scheint die " $\vec{x}_i$ " Numerierung geeigneter. Über jeder Gruppe von Peaks in Abb. 62b und c sind die korrespondierenden gestrichelten Rechtecke erneut dargestellt, die relativen Positionen der Beugungspeaks der reinen Pt-Fläche (o) und der C-, I- und R-Phasen der Xe-Adsicht (●) sind schematisch innerhalb jedes Rechtecks gekennzeichnet. Alle Beugungspeaks, die in Abb. 62 und 63 gezeigt sind, wurden mit Ausnahme der C-Peaks ($T_S = 64$ K) bei 25 K gemessen.

Zwei Beugungspeaks der reinen Pt(111)-Fläche sind in Abb. 62 und 63 dargestellt: der spekulare $(0,0)_{Pt}$ Peak in Abb. 62c und der $(\bar{1},\bar{1})_{Pt}$ Peak in Abb. 62b (Polarprofil) und in Abb. 63b (Azimutalprofil). Die Höhe des $(\bar{1},\bar{1})_{Pt}$ Peak ist etwa 2.3×10^{-4} die Höhe des spekularen $(0,0)_{Pt}$ Peaks. (Der $(\bar{2},\bar{1})_{Pt}$ Peak, der nicht abgebildet ist, wurde ebenfalls beobachtet; seine Höhe ist etwa 10^{-5} mal die Höhe des spekularen Peaks). Da die mittlere Terrassenbreite der reinen Pt-Fläche größer als $2000 \text{ \AA} / 198$ ist, d.h. mehr als zehnmal die Transferbreite des Instruments, wird die Form des $(\bar{1},\bar{1})_{Pt}$ Peak ausschließlich durch das Instrument bestimmt; die korrespondierenden experimentellen Transferbreiten sind $250 \text{ \AA}$ bzw. $180 \text{ \AA}$, in Übereinstimmung mit dem geschätzten Wert. Diese Breiten werden im folgenden benutzt, um die Peakprofile der Xe-Phasen zu analysieren.

Die Xe-Beugungspeaks der C-Phase aus Abb. 62b, c und 63a,b treten im gesamten Bereich $\theta < 0.33$ und $60 \text{ K} < T_S < 99 \text{ K}$ auf. Aus der Peakposition und dem daraus bestimmten Gitterparameter $|\vec{x}_i|_C = 4.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$, der aus einer Vielzahl von

Messungen der Polarprofile wie in Abb. 62 bestimmt wurde, ist es offensichtlich, daß die C-Phase eine kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ Struktur hat. Ein Vergleich der Polar- und Azimutalprofile der Xe C-Phase $(\vec{I}, \vec{I})_{\text{Xe}}$ und der reinen Pt(111)-Fläche $(\vec{I}, \vec{I})_{\text{Pt}}$ zeigt, daß der Beugungsspeak der C-Phase nur wenig verbreitert ist. Eine lineare Dimension von wenigstens 500 - 1000 Å kann für die Domänen der C-Phase abgeschätzt werden. Die Existenz der kommensurablen Xe-Phase zeigt, im Gegensatz zu einer weit verbreiteten Meinung, daß die Korrugation des Edelgas-dichtgepackte Metalloberfläche Potentials stark genug ist, die C-Phase trotz der beträchtlichen Spannung der Xe-Xe Bindung sehr effektiv einzurasten (der $\sqrt{3} d_{\text{Pt-Pt}}$ Abstand von 4.80 Å ist 9 % größer als der Nächste-Nachbarn-Abstand $d_{\text{Xe-Xe}}$ im 3D-Xe Kristall bei 60 K).

Die Beugungsspeaks in Abb. 62b,c und 63a, die mit I bezeichnet sind, stammen von einer Festphase, die - wie die C-Phase - um 30° gegenüber den Symmetrieachsen des Pt-Substrats rotiert ist. Im Gegensatz zur C-Phase haben sie jedoch einen Gittervektor, der inkommensurabel mit Gittervektoren niedriger Ordnung des Substrats ist. Die inkommensurable Phase existiert im gesamten Bedeckungsbereich $\theta < 0.33$ für Temperaturen, die kleiner als 55 K sind, und im Bedeckungsbereich $0.33 < \theta < 0.38$ für Temperaturen, die kleiner 99 K sind. Die Gitterkonstante der I-Phase variiert im Gegensatz zur kommensurablen Phase sowohl mit der Bedeckung als auch mit der Temperatur. Das Maximum des I-Peaks in Abb. 62c, das bei einer Bedeckung von $\theta \approx 0.3$ und einer Temperatur von 25 K gemessen wurde, entspricht einer Gitterkonstanten $|\vec{x}_i|_I = 4.48 \pm 0.03$ Å, d.h. einer lokalen Bedeckung von 0.378 ± 0.005 . Aus der FWHM des I-Peaks in Abb. 62c und 63a läßt sich die lineare Domänengröße zu etwa 100 Å bestimmen. Im Gegensatz zu den C- und R-Peaks sind die Polarprofile der I-Phase stark asymmetrisch; die inkommensurable Phase scheint weniger homogen als die beiden anderen Phasen zu sein (siehe auch /134, 138/).

Das Azimutalprofil in Abb. 63c zeigt, daß die R-Phase aus Domänen besteht, die gegenüber den Symmetrieachsen der C- und I-Phase rotiert sind (es gibt selbstverständlich keine "Linke" oder "Rechte"-Vorzugsrichtung). Die Existenz einer inkommensurablen rotierten R-Phase wurde von Novaco und McTague /149-151/ vorausgesagt und für Edelgase auf Graphit und Alkalimetalle auf Übergangsmetallen bestätigt, für Edelgase auf Metallen jedoch bisher nicht beobachtet. Der Rotationswinkel von 3.3° (Abb. 63c) bei einem Misfit $q = 10.4 \pm 0.06$ %, der aus der

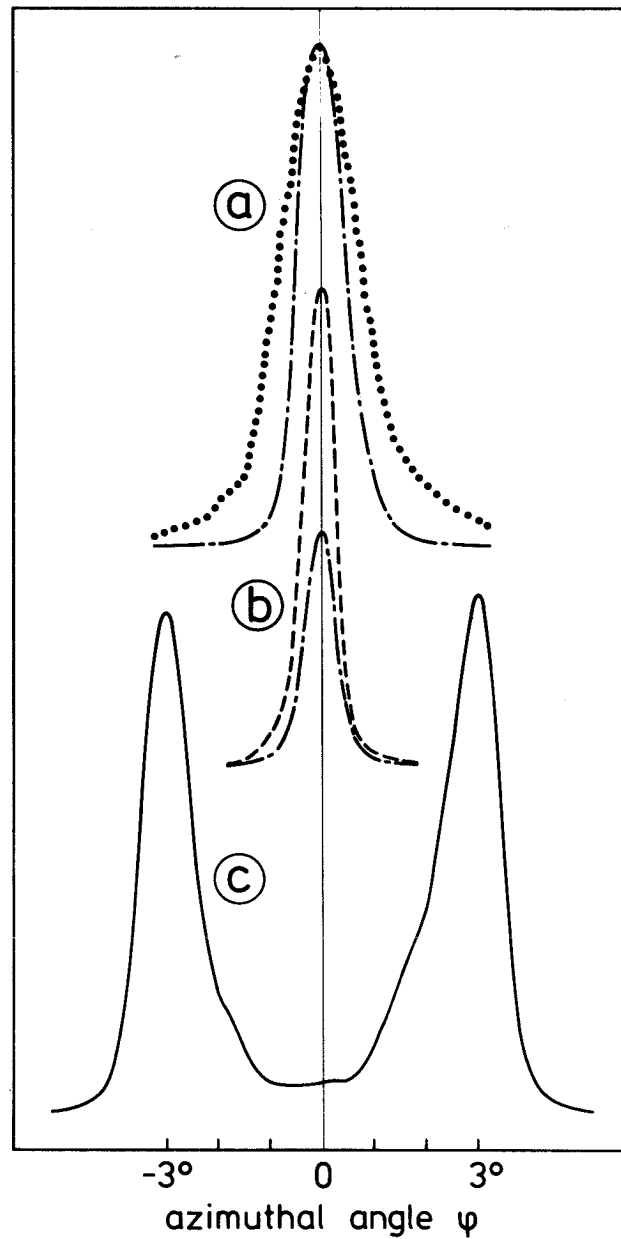


Abbildung 63. : Azimuthalprofile der He-Beugungspeaks aus Abb.62.

a) $(\bar{1}, \bar{1})_{\text{Xe}}$ I (gepunktet) und C (gepunkt-strichelt). b) $(\bar{1}, \bar{1})_{\text{Pt}}$ (gestrichelt) und $(1, 2)_{\text{Xe}}$ C (gepunkt-strichelt). c) $(\bar{2}, \bar{2})_{\text{Xe}}$ R (durchgezogen). Alle Peaks sind auf die gleiche Höhe normiert, mit Ausnahme des $(\bar{1}, \bar{2})_{\text{Xe}}$ C, der die relative Höhe bezogen auf den $(\bar{1}, \bar{1})_{\text{Pt}}$ -Peak hat.

polaren Peakposition der R-Phase in Abb. 62b,c ($|\vec{x}_i|_R = 4.30 \pm 0.03 \text{ \AA}$) bestimmt wurde, ist in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage von Novaco und McTague. Die aus dem Gitterparameter bestimmte lokale Bedeckung $\theta = 0.416 \pm 0.06$ ist die höchste Monolagenbedeckung, die bei dieser Temperatur erreicht wurde. Die mittlere Domänenbreite der R-Phase von $250 \text{ \AA}$ und die symmetrischen Polarprofile deuten daraufhin, daß die "inkommensurable" R-Phase fast ebenso gut wie die C-Phase eingerastet ist. Dieser Umstand legt eine Analyse, wie sie von Fuselier et al. /161/ und Doering /162/ vorgeschlagen wurde, nahe. Es ist in diesem Zusammenhang ebenfalls interessant, daß die I-Phase ungeordneter ist als die R-Phase, obwohl die mittlere Bindungsenergie der Xe-Atome auf der Pt(111)-Fläche in der R-Phase deutlich niedriger ist.

Das Wachstum der Xe-Phasen während der Xe-Adsorption ($p_{\text{Xe}} = 7.3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) bei konstanter Temperatur ist in Abb. 64 verdeutlicht. Jede der drei Phasen wurde einzeln durch Aufzeichnen der Detektor-Zählrate als Funktion der Begasungszeit beobachtet. Die Streugeometrie ist in jedem einzelnen Fall auf eine der zu den C-, I- oder R- ($\bar{I}, \bar{I}$)-Peaks korrespondierenden Positionen einjustiert. Bei Bedeckungen $\theta < 0.33$ ist entweder die C (Δ)-Phase ($T_s = 64 \text{ K} > T_{IC}$) oder die I(o)-Phase ($T_s = 50 \text{ K} < T_{IC}$) stabil; nach einer kurzen Induktionsperiode steigt die entsprechende Beugungsintensität nahezu linear an. Die Induktionsperiode hat ihre Ursache in der diffusen Streuung des Heliumstrahls am Rand der Xe-Inseln. Verheij et al. /284/ konnten kürzlich zeigen, daß in einem Band von $12 \text{ \AA}$ um eine Stufenkante des Pt keine kohärente Heliumstreuung stattfindet; d.h. nur Xe-Inseln, die größer als $12 \text{ \AA}$ sind, tragen zur Beugungsintensität bei. Das anscheinend lineare Ansteigen der Beugungsintensität hat seine Ursache wahrscheinlich in einer zufälligen Kompensation zwischen dem sinkenden Haftkoeffizienten (über $\theta \sim 0.25$), dem nahezu quadratischen Anstieg der Beugungsintensität mit der Inselgröße und der Verengung des Peakprofils mit steigender Inselgröße.

In Abb. 65 ist die polare Breite der kommensurablen Xe-Phase sowie die daraus berechnete Domänengrößen nach verschiedenen Begasungszeiten wiedergegeben. Ebenfalls eingezeichnet ist die mittlere Domänengröße der aus diesen C-Phasen durch Abkühlung auf 25 K erzeugten inkommensurablen Phasen. Die Kurven eröffnen einen direkten Einblick in das Inselwachstum während der Begasung. Die kommensurablen Xenon-Inseln wachsen näherungsweise linear mit der Bedeckung (wegen

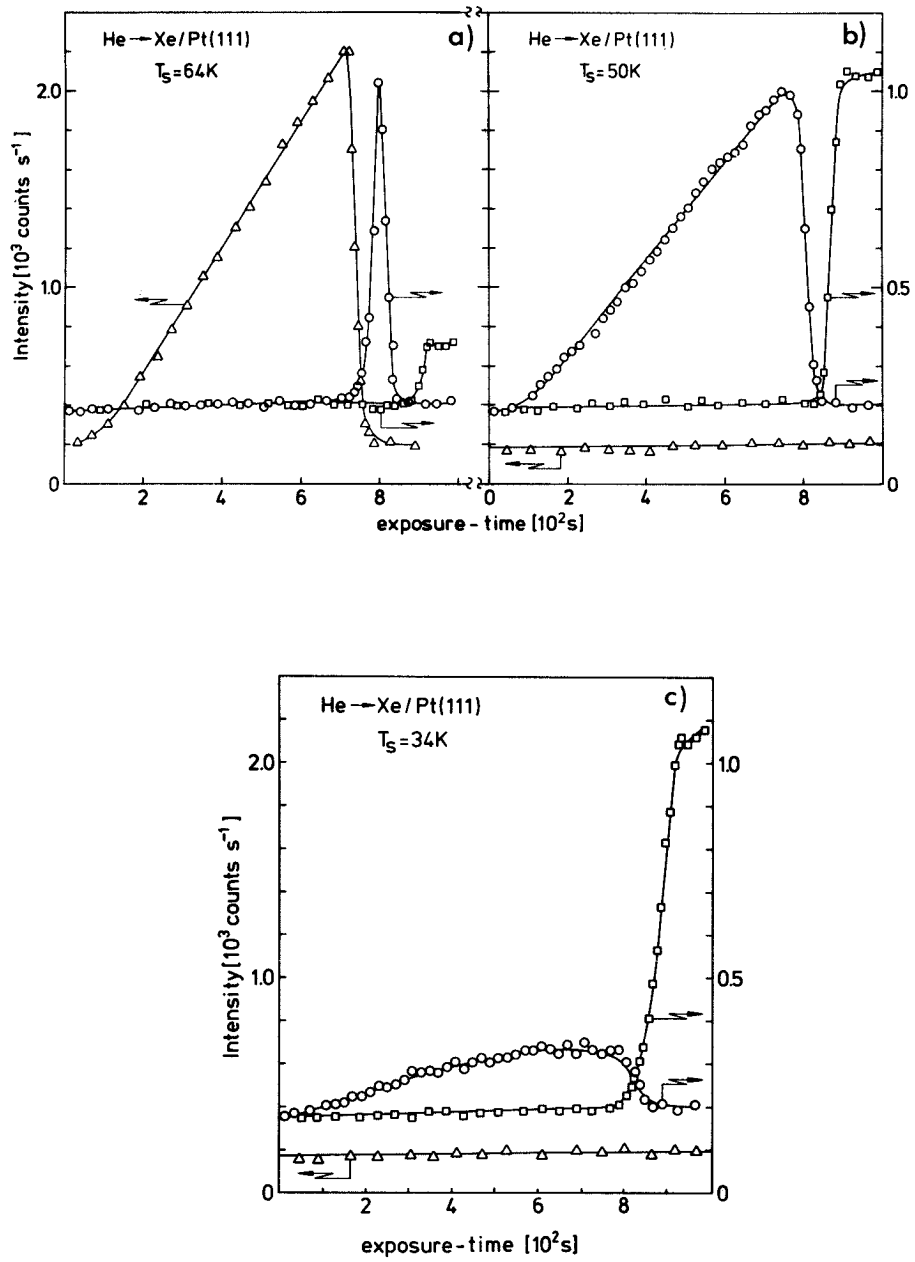


Abbildung 64. : Peakhöhe des $(\bar{I}, \bar{I})_{Xe}$ C(Δ), I($\circ$), R($\square$) Peaks als Funktion der Xe-Begasung bei konstanter Temperatur (a) 64K, (b) 50K, (c) 34K.

des variierenden Haftkoeffizienten für $\theta > 0.25$ wächst die Bedeckung nicht exakt linear mit der Begasungszeit). Offensichtlich tragen die während der Begasung jeweils neu adsorbierten Xenon-Atome vorwiegend zum Wachstum schon existierender größerer Inseln und nicht zur Bildung neuer kleinerer Inseln bei. Etwas überraschend ist das Ergebnis für die durch Abkühlung erzeugte I-Phase. Die Domänengröße ist hier um so kleiner je größer die Bedeckung ist.

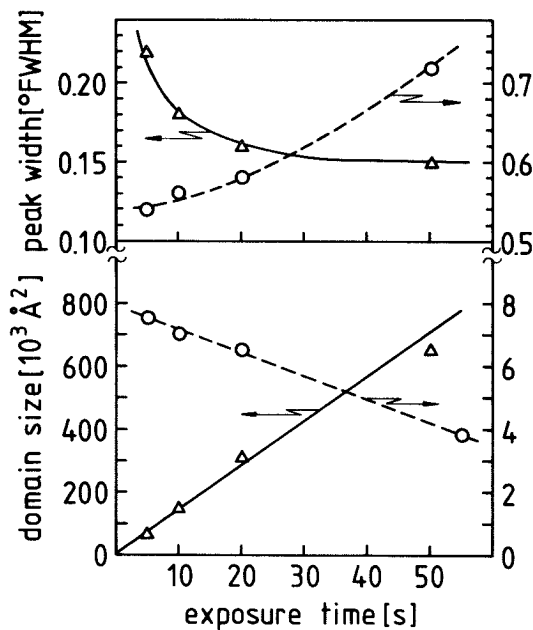


Abbildung 65. : Peakbreite und daraus berechnete Domänengröße des $(\bar{2}, \bar{2})_{\text{Xe}}$ C -Beugungspeaks (Δ) als Funktion der Begasungszeit. Die inkommensurable Phase (o) wurde aus der C-Phase durch Abkühlen auf 25K erzeugt.

Bei $T_s = 64 \text{ K}$ (Abb. 64a), wenn die Sättigungsbdeckung der C-Phase ($\theta = 0.33$) überschritten ist, fällt die Intensität des C-Peaks drastisch ab, während die Intensität der I-Phase entsprechend anwächst, um dann innerhalb eines kurzen Intervalls ebenfalls wieder scharf abzufallen. Bei weiterer Begasung erscheint die R ($\square$)-Phase, erreicht schnell ihr Maximum und bleibt stabil. Bei $T_s = 50 \text{ K}$ (Abb. 64b) sind das Verschwinden der I-Phase und das Wachstum der R-Phase sehr ähnlich, mit Ausnahme der sehr viel höheren Intensität der R-Phase (die Desorption der Xe-Atome in der R-Phase bei 64 K ist merklich). Andererseits, da die C-Phase unterhalb T_{IC} instabil ist, wächst die inkommensurable Phase von Beginn an und ist über einen großen Bedeckungsbereich vorhanden. Bei $T_s = 34 \text{ K}$ (Abb. 64c) ist das Wachstum der R-Phase sehr ähnlich wie für $T_s = 50 \text{ K}$. Die I-Phase wächst hingegen sehr schlecht, offensichtlich ist die Mobilität der Xenon-Atome

bei dieser niedrigen Temperatur zu gering, um das Wachsen großer Inseln zu ermöglichen. Diese Interpretation wird dadurch erhärtet, daß, wenn man den Kristall kurzzeitig auf 50 K erwärmt und anschließend wieder auf 25 K abkühlt, die Höhe des inkommensurablen Beugungspeaks um ein Vielfaches ansteigt. Bemerkenswert ist, daß die rotierte Phase von der geringen Mobilität der Xenon-Atome kaum berührt wird. Es scheint, daß die starke "Kompression" der Monoschicht den Xenon-Atomen durch die eintretende Rotation eine langreichweitige Ordnung aufzwingt, die unabhängig vom Ordnungszustand der Xenon-Atome in der leicht komprimierten Adsicht ist.

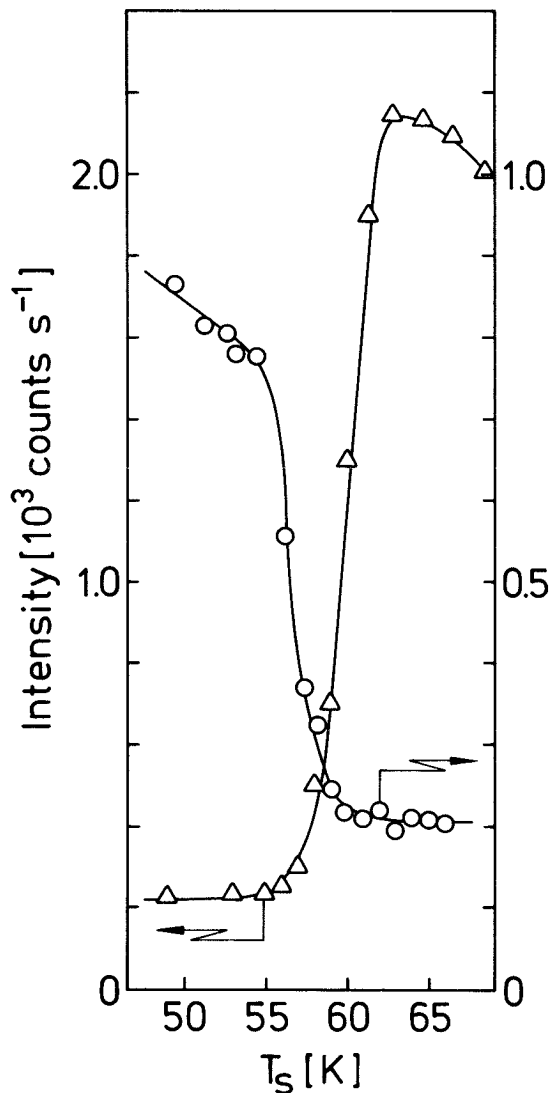


Abbildung 66. : Peakhöhe des $(\bar{1}, \bar{1})_{Xe}$ $C(\Delta)$ und $I(o)$ als Funktion der Temperatur bei konstanter Bedeckung, $\theta=0.3$.

In Abb. 66 ist ein direkter Nachweis für den C $\leftrightarrow$ I Übergang bei konstanter Bedeckung gegeben. Die Intensität der Beugung der I(o)- und der C(Δ)-Phase ist bei konstanter Bedeckung als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die konstante Bedeckung wurde durch einfaches Abpumpen des Xenons im Volumen erreicht. Es wurde keine Hysterese beobachtet, wenn T_s erhöht oder gesenkt wurde. T_{IC} ist etwa 58 - 61 K. Wie bereits erwähnt, wurde die Existenz eines solchen Phasenübergangs kürzlich von Gordon und Villain für Kr/Graphit als Konsequenz der thermischen Expansion des Adsorbats vorhergesagt, doch existierte bisher kein experimenteller Nachweis.

7.4 2D-Phasenübergänge des Xe

Um die epitaktische ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur einnehmen zu können, muß das Xe-Gitter während der Adsorption auf Pt(111) beträchtlich expandieren; der Gleichgewichts-Gitterparameter des 3D-Xenons bei 60 K beträgt 4.37 Å. Diese Expansion macht die Xe-Schicht sehr weich und sehr anharmonisch. Im letzten Abschnitt hatten wir gesehen, daß das Substratpotential diese kommensurable Xenon-Phase für Temperaturen über 60 K und Bedeckungen, die kleiner als 33 % sind, stabilisiert. Im folgenden wollen wir uns mit den Details der Phasenübergänge beschäftigen, wenn die C-Phase durch Abkühlung oder Erhöhung der Bedeckung in eine inkommensurable Phase überführt wird oder durch Temperaturerhöhung schmilzt.

Die 2D-Phasenübergänge wurden durch Messung der Polarprofile, d.h. der Streuintensität als Funktion des Impulstransfers, untersucht. Wir wollen uns im folgenden zunächst mit dem C-I-Übergang beschäftigen. Abb. 67 zeigt eine Serie von Polarprofilen bei einer definierten Temperatur $T_s = 67$ K mit der Xe-Begasung, d.h. der Bedeckung, als Parameter. Im ersten Schritt wurde Xenon aus der Gasphase 630 Sekunden bei einem Druck von 7.3×10^{-9} mbar auf der reinen Pt(111) Fläche adsorbiert. Anschließend wurde die Bedeckung sukzessiv durch weitere Dosierung von 10 bzw. 20 s bei 7.3×10^{-9} mbar erhöht. Abb. 68 hingegen zeigt eine Polarprofilserie bei einer konstanten Bedeckung von $\theta \approx 0.28$, die durch 500-sekundige Begasung mit 7.3×10^{-9} mbar erzeugt wurde, mit der Temperatur als Parameter. Die Polarprofile wurden jeweils entlang des $\bar{1}\bar{1}$ -Azimuts der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Struktur aufgezeichnet. Beide Serien zeigen ein analoges Verhalten des C $\leftrightarrow$ I Phasenübergangs. Da wir jedoch bei der Begasungsserie wegen der

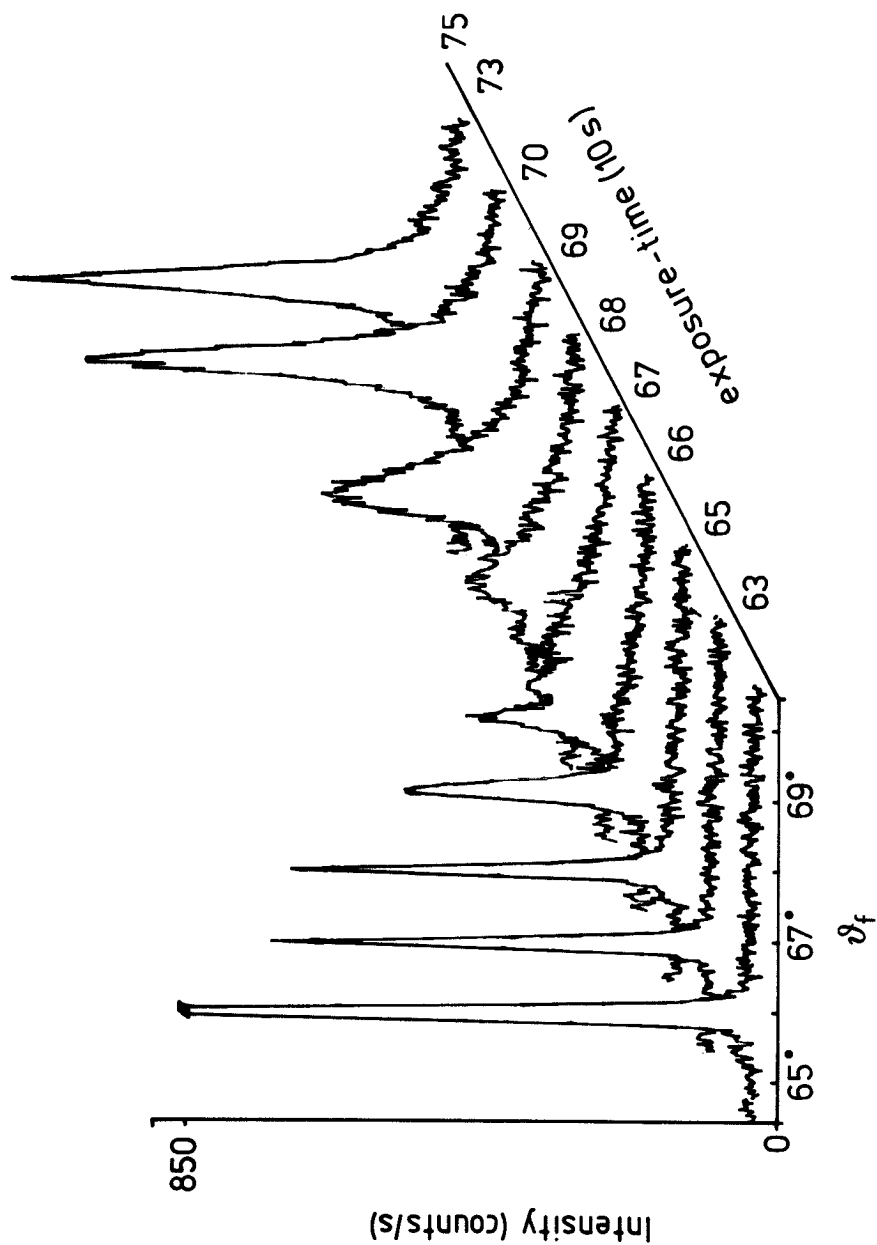


Abbildung 67. : $(\bar{2}, \bar{2})_{\text{Xe}}$ Polarprofilserie als Funktion der Xe-Begasung bei konstanter Temperatur $T_s = 67\text{K}$. Die Energie des He-Strahls war 18.3meV .

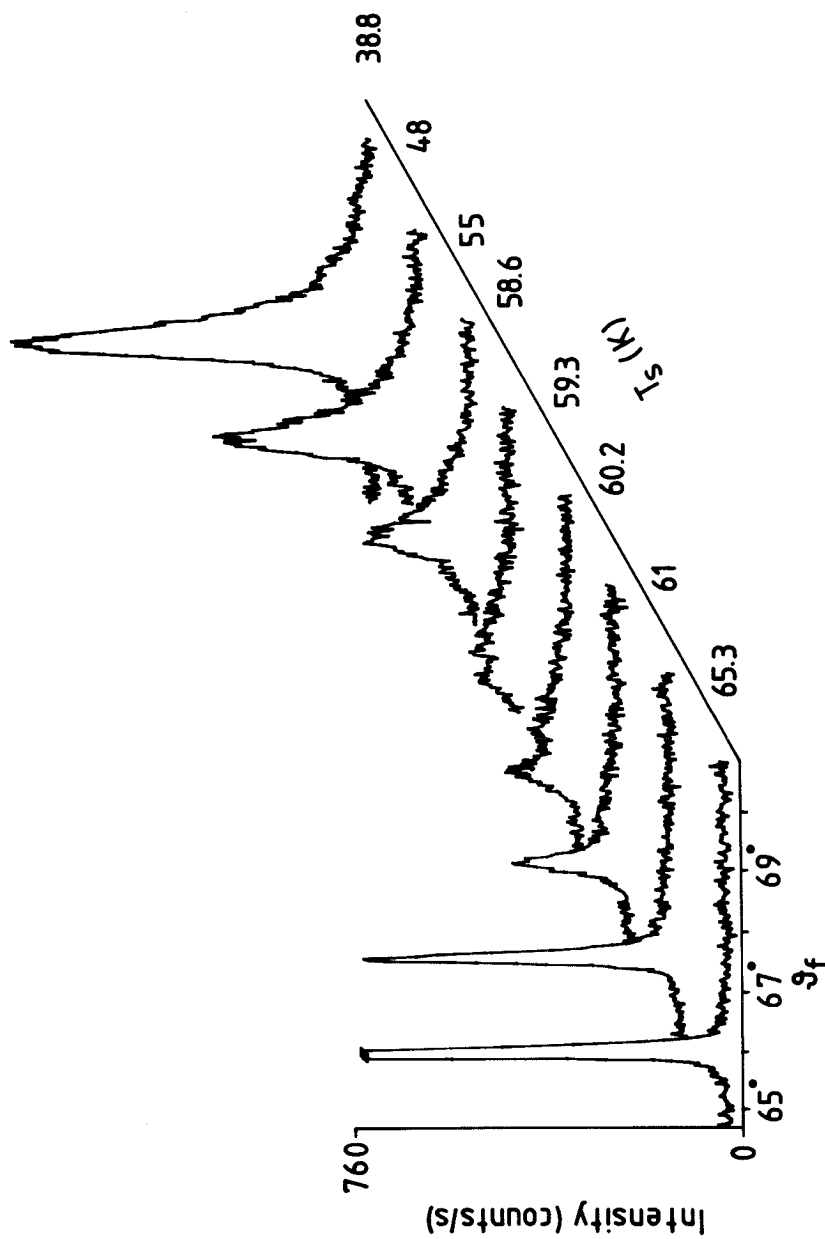


Abbildung 68. : $(2,2)_{Xe}$ Polarprofilserie als Funktion der Temperatur bei konstanter Xe-Bedeckung, $\theta=0.28$. Die Energie des He-Strahls war 18.3meV.

Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit keine absolute θ -Skalaangeben können, beschränken wir uns für quantitative Aussagen auf die Temperaturserie.

Für Temperaturen, die größer als 62 K sind, wird nur der kommensurable $(\bar{2}, \bar{2})$ Xe-Peak bei einem Winkel $\vartheta_f = 66^\circ$ ($E_i = 18.3$ meV) beobachtet. Aus der gemessenen Halbwertsbreite von 0.16° berechnet sich eine mittlere Domänengröße von ~ 800 Å. Zu Beginn des Phasenübergangs shiftet das Peakmaximum mit sinkender Temperatur (62 $\rightarrow$ 59 K) zu größeren ϑ_f 's, d.h. der Gitterparameter wird kleiner. Bei ~ 60.2 K werden erstmals zwei Peaks gleichzeitig beobachtet, von denen wir im folgenden den mit dem kleineren ϑ_f als C^* -Peak (komprimierte Domänenkerne) bezeichnen, während der mit dem größeren ϑ_f , d.h. kleinerem Gitterparameter (Domänenwände), als I-Peak bezeichnet wird. Zwischen 59 und 58 K kehrt sich das Intensitätsverhältnis des C^* -Peaks zum I-Peak abrupt um. Während für 59 K noch der C^* -Anteil im Polarprofil dominiert, ist er bei 58 K nur noch als Ausläufer des I-Peaks zu erkennen. Abb. 69 zeigt zwei vergrößerte Polarprofile, die bei Temperaturen von 60.2 K und 58.7 K mit einer Strahlenergie von $E_i = 17.4$ meV aufgezeichnet wurden (kommensurable Position jetzt bei $\vartheta_f = 66.7^\circ$). Man erkennt deutlich den Shift des C^* -Peaks gegenüber der kommensurablen Position. Die aus der C^* -Peakposition bestimmten Gitterparameter entsprechen einer Kompression der Domänenkerne von 0.5% (60.2 K) bzw. 1.5% (58.7 K). Auf den ersten Blick scheint die Koexistenz von zwei Beugungspeaks auf einen Phasenübergang erster Ordnung hinzudeuten, die kontinuierliche Variation der Position des C^* -Peaks mit der Temperatur ist jedoch nicht in Einklang zu bringen mit einem Phasenübergang 1. Ordnung. Für einen solchen Phasenübergang würde man vielmehr einen konstanten Wert für den Gitterparameter der kommensurablen Domänenkerne erwarten. Die Tatsache, daß es sich beim $C \rightarrow I$ Phasenübergang von Xe/Pt(111) um einen Phasenübergang höherer Ordnung handeln muß, wird durch Messung der Azimutalprofile, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden, bestätigt.

Einer der wesentlichen Aspekte in Kap. 3.3 war die Frage nach der Rotation der Domänenwände während des $C \rightarrow I$ Phasenübergangs. Im Gegensatz zu der Arbeit Villains /158/ sagen die Theorien von Shiba /159/ sowie von Gordon und Villain /160/ eine Rotation erst bei Erreichen eines kritischen Misfits von einigen Prozent, d.h. erst in der voll ausgebildeten inkommensurablen Phase, voraus. Um diese Frage zu klären, wurden die Azimutalprofile während des Phasenüberganges

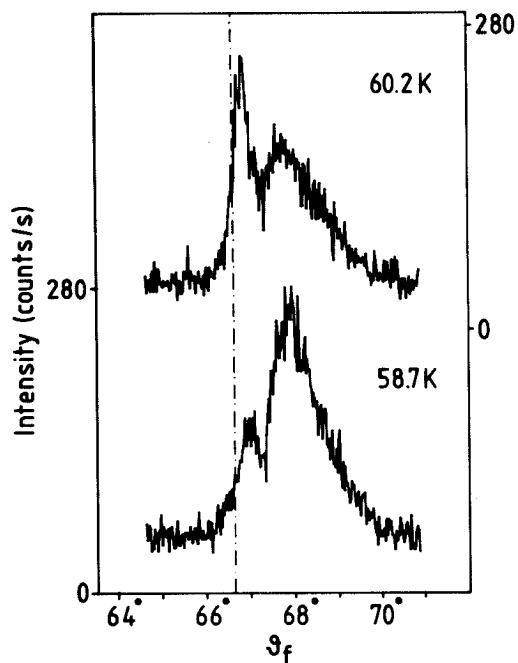


Abbildung 69. : Zwei $(\bar{2},\bar{2})_{\text{Xe}}$ Polarprofile aus der CI Übergangsregion in Abb.68. Die Energie des He-Strahls war 17.4meV.

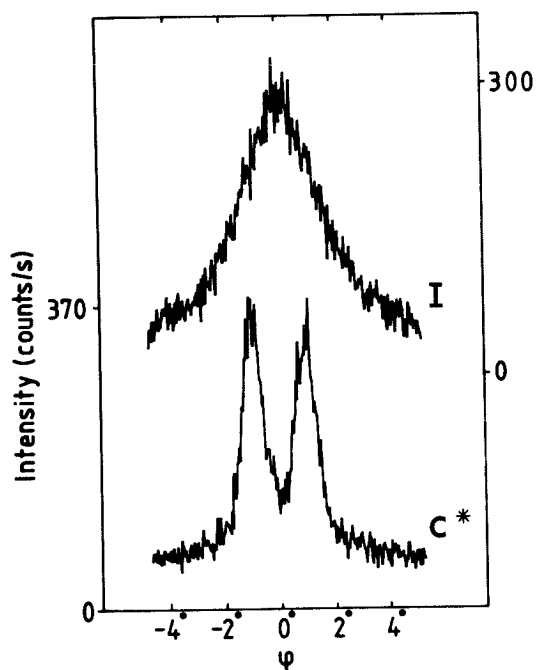


Abbildung 70. : Azimuthalprofile des C*-($\vartheta_f=67^\circ$) und des I-Peaks ($\vartheta_f=67.9^\circ$) aus Abb.69 (CI Übergangsregion $T_s=58.7\text{K}$).

gemessen. Bei diesen Messungen wurde ein überraschendes Ergebnis erzielt. In Abb. 70 sind die Azimutalprofile des C^* und des I-Peaks aus Abb. 69 (bei $T_S = 58.7$ K) wiedergegeben. Während der I-Peak eine ungewöhnlich breites Azimutalprofil zeigt, beobachtet man eine klare Rotation von $\pm 1.05^\circ$ für den C^* Peak. Das gleiche Erscheinungsbild zeigt sich für alle Polarprofile aus Abb. 68 mit $61 \text{ K} > T_S > 25 \text{ K}$. Stets findet man ein rotiertes Peakpaar in der Nähe der kommensurablen Position und ein ungewöhnlich breites Azimutalprofil des I-Peaks. In Abb. 71 sind alle Parameter des $C \rightarrow I$ Phasenübergangs in einem Diagramm zusammengefaßt. Offensichtlich rotieren die Domänenkerne kontinuierlich von Beginn des $C \rightarrow I$ Übergangs an. Vergleicht man die Azimutalprofile aus Abb. 70 miteinander, so fällt auf, daß man sich das Profil des I-Peaks durch Superposition einer rotierten Komponente analog der des C^* -Peaks und einer nicht rotierten Komponente aufgebaut vorstellen kann; die Domänenwände zeigen offensichtlich ein hohes Maß an Unordnung und setzen sich sowohl aus einem rotierten als auch einem nicht rotierten Anteil zusammen. Falls es so wäre, bleibt jedoch unklar, warum die komprimierten Domänenkerne vollständig rotieren, während nur ein Teil der Domänenwände rotiert.

Erhöht man die Inkommensurabilität der I-Phase in Abb. 68 ($T_S = 25 \text{ K}$) durch zusätzliche Adsorption von Xenon, so zeigt das Azimutalprofil des I-Peaks erstmals bei einem Misfit von $\sim 7 \%$ eine klare Rotation. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen für das System Kr/Graphit /153/; hier wurde das Einsetzen der Rotation des I-Peaks bei einem kritischen Misfit von etwa 4% beobachtet. Leider wurden in dieser Arbeit keine Azimutalprofile in der Nähe der kommensurablen Position gemessen, so daß es unklar ist, ob die Rotation wirklich erst bei einem Misfit von 4% einsetzt oder ob die Domänenkerne zusammen mit einem Teil der Domänenwände nicht bereits von Beginn des $C \rightarrow I$ Übergangs an rotieren.

Die Messung der Azimutalprofile in der Übergangsregion zeigen, daß in der Tat zu keinem Zeitpunkt eine Koexistenz zwischen der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur und einer inkommensurablen Struktur existiert, der Phasenübergang also höherer Ordnung ist.

Während das Rotationsverhalten von Xe auf Pt(111) während des $C \rightarrow I$ Übergangs keiner theoretischen Vorhersage entspricht und auch bisher kein experimentelles

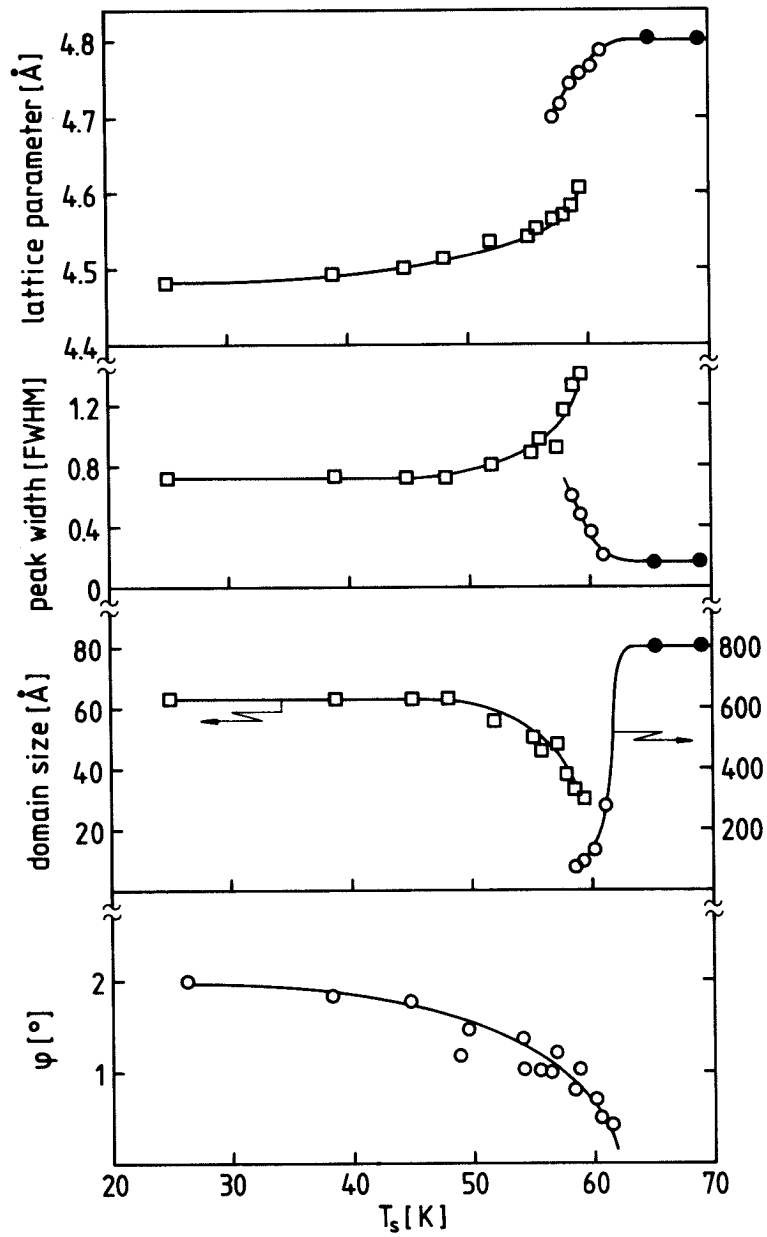


Abbildung 71. : Parameter des CI Übergangs bei einer konstanten Xe-Bedeckung von $\theta=0.28$ als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien dienen nur der Veranschaulichung.

Pendant hat, ist eine Eigenschaft der schwach inkommensurablen Xe-Schicht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen und theoretischen Berechnungen. In Abb. 71 ist die Halbwertsbreite der Beugungspeaks und die daraus berechnete Domänengröße eingetragen. Es ist unschwer zu erkennen, daß die schwach inkommensurable Phase ein hohes Maß an Unordnung aufweist, der C $\leftrightarrow$ I Phasenübergang also eigentlich eine Art Ordnungs-Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang darstellt. Das gleiche Verhalten wurde experimentell für Kr/Gr /285-287/ sowie N₂/Ni(110) /288/ beobachtet, und theoretisch auf der Basis von Monte Carlo Simulation /289-291/ als auch analytischen Rechnungen /292,293/ vorhergesagt. In der Literatur wird dieses Phänomen häufig als "reentrant melting" bezeichnet.

Ein wichtiger Punkt bei der Untersuchung von Phasenübergängen ist die Frage nach der Reversibilität. Verschiedene Polar- und Azimutalprofile wurden mehrmals nach Abkühlen oder Aufwärmen gemessen. Es wurde keine Hysterese, weder in Intensität, Peakposition, Peakbreite oder Rotationsverhalten beobachtet; der Phasenübergang verläuft vollständig reversibel. Neben dem hier detailliert vorgestellten temperaturinduzierten C $\leftrightarrow$ I Phasenübergang für $\theta \approx 0.28$ wurde der temperaturinduzierte Übergang ebenfalls für $\theta \approx 0.03, 0.06, 0.12$ und 0.32 sowie der bedeckungsinduzierte Phasenübergang für $T_s = 67$ und 75 K untersucht. Auch quasi-Gleichgewichtsmessungen mit Xenon-Gegendruck wurden durchgeführt. In allen Fällen zeigte sich das gleiche Erscheinungsbild des C $\leftrightarrow$ I Phasenübergangs, wie es im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurde.

Wir wollen uns im folgenden kurz mit dem Schmelzen der kommensurablen Xenon-Phase beschäftigen. Xe auf Pt(111) schmilzt bei Bedeckungen $\theta < 0.33$ von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Festphase in eine Gitterflüssigkeit. Aus Symmetriegründen läßt sich dieser Phasenübergang sehr gut im 3-Zustands-Potts Modell behandeln, da drei gleichwertige 2D-Subgitter existieren, die in dieser Phase besetzt werden können (siehe Kap. 3.1). Berker, Ostlund und Putman /294/ haben ausführliche Renormierungsgruppen-Rechnungen für ein solches System durchgeführt und kommen zu dem Schluß, daß das 2D-Schmelzen für Bedeckungen $\theta < 0.3$ über eine fest-flüssig Koexistenzregion verläuft, d.h. ein Phasenübergang erster Ordnung ist.

Abb. 72 zeigt eine Serie von Polarprofilen für Temperaturen zwischen 93 und 99 K bei einem konstanten Xe-Gegendruck von 7.3×10^{-8} mbar. In Abb. 73 sind die

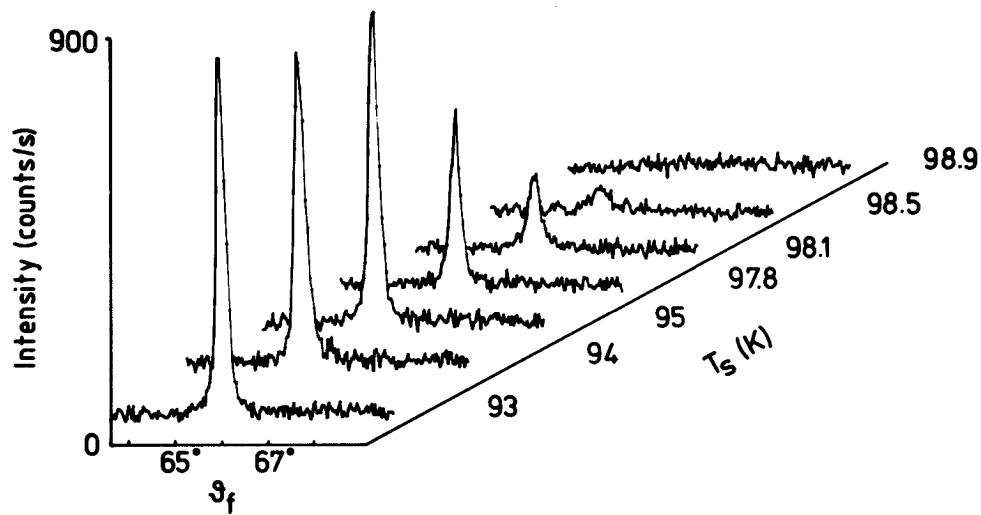


Abbildung 72. : $(\bar{2}, \bar{2})_{\text{Xe}}$ Polarprofilserie als Funktion der Temperatur bei konstantem 3D Xe-Gegendruck von 7.3×10^{-8} mbar. Die Energie des He-Strahls war 18.3 meV.

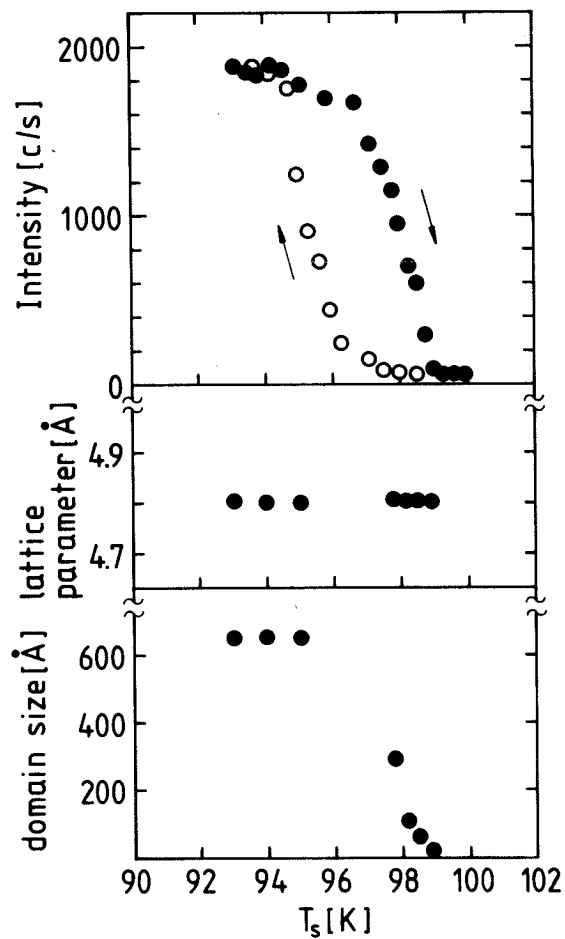


Abbildung 73. : Parameter des 2D-Schmelzens der kommensurablen Xe-Phase auf Pt(111) bei einem konstanten 3D Xe-Gegendruck von 7.3×10^{-8} mbar.

aus diesen Messungen entnommenen Gitterparameter sowie die Domänenengrößen, d.h. die Korrelationslängen aufgetragen. Ebenfalls aufgetragen ist die Peakhöhe des $(\bar{2},\bar{2})$ Xe-Peaks als Funktion der Temperatur. Der Gitterparameter des Xenons verändert sich nicht während des Schmelzens, d.h. die Xenon-Schicht bleibt vollständig kommensurabel, bis die gesamte Schicht geschmolzen ist. Auch die Korrelationslänge fällt erst merklich ab, wenn ein Großteil der vom Festkörper stammenden Streuintensität verschwunden ist. Die $(\bar{2},\bar{2})$ Peakhöhe ist ein direktes Maß für die Menge an 2D-Festkörper, die noch vorhanden ist. Der stetige Abfall zwischen 97 und 99 K zeigt die Umwandlung von 2D-Festkörper in die entsprechende Menge 2D-Flüssigkeit an. Diese Ergebnisse sprechen für einen Phasenübergang 1. Ordnung mit einer fest-flüssig Koexistenzregion zwischen 97 und 99 K. Zusätzlich zur Phasen-Koexistenz wurde eine Hysterese in der Peakhöhe beobachtet. Hysterese-Effekte, die durch eine Nukleationsbarriere verursacht werden, sind typische Hinweise auf Phasenübergänge 1. Ordnung. Aufgrund der hier vorliegenden Messungen kann jedoch nicht entschieden werden, ob es sich bei der beobachteten Hysterese um eine solche in der Menge an vorhandenem 2D-Festkörper oder in der Inselgröße des 2D-Festkörpers handelt; beide Effekte führen zu einer Hysterese in der Peak-Höhe. Die beobachtete Schmelztemperatur von 99 K steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Xenon auf Graphit /295/.

Zum Abschluß dieses Kapitels werden die Ergebnisse für die Xe-Adsorption auf Pt(111) in einem Phasendiagramm zusammengefaßt (Abb. 74).

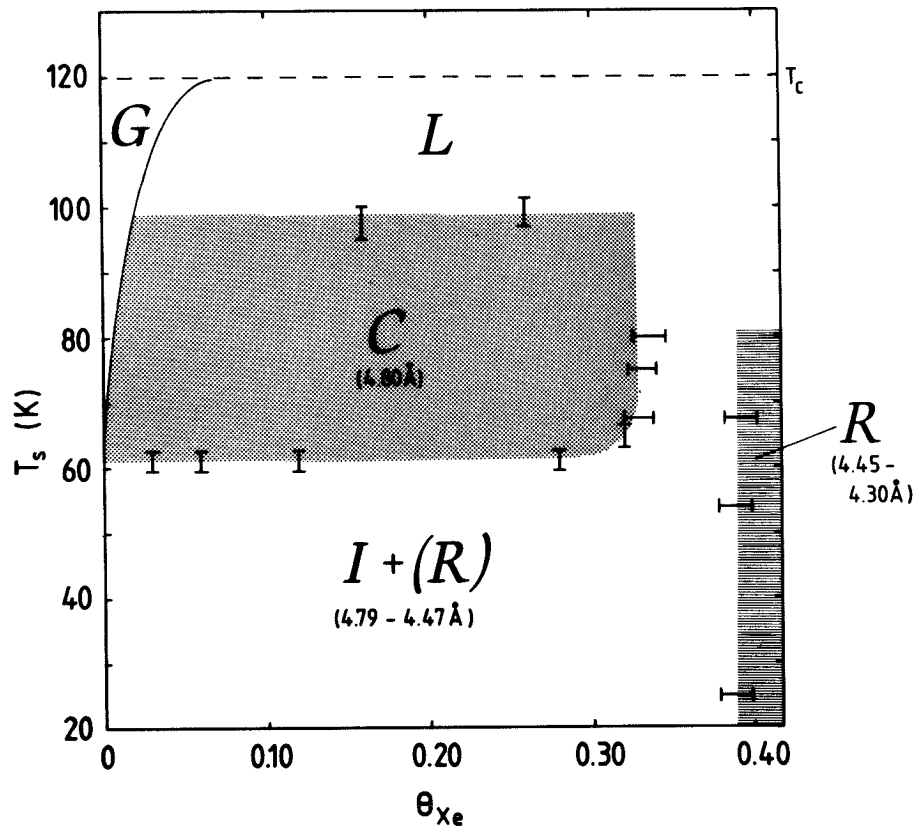


Abbildung 74. : Struktur-Phasendiagramm der Xe-Monoschicht auf Pt(111). C bezeichnet die kommensurable $(\sqrt{3}\pi/3)R30^\circ$, I die inkomensurable und R die inkomensurable rotierte 2D-Festphase. Ebenfalls eingetragen sind die Phasengrenzen für das 2D-Gas-(G) und die 2D-Flüssigkeit (L). Die Meßbalken bezeichnen die Stellen im Phasendiagramm an denen die Phasenübergänge untersucht wurden.

8. Struktur und Dynamik von Xe-Adsichten auf Pt(111)

8.1 Einführung

Die Möglichkeit zur Untersuchung der Adsorption von Edelgasfilmen auf Graphit- oder Metalloberflächen beschränkte sich bis vor kurzem im wesentlichen auf die Messung thermodynamischer und struktureller Eigenschaften. Schwingungsdynamische Eigenschaften waren nur in Form gemittelter Größen, wie die des Debye-Waller Faktors, zugänglich. Erst die Anwendung der He-Flugzeitspektroskopie /296, 297/ eröffnete die Möglichkeit zur systematischen Untersuchung der Phononendispersion von physisorbierten Adsichten. Da die Gitterdynamik der Adsicht untrennbar mit der Adatom-Substrat sowie der lateralen Adatom-Wechselwirkung verknüpft ist, erlaubt die Messung der Phononendispersion eine Überprüfung der theoretischen Adatom-Substrat-Potentiale wie auch der Adatom-Adatom Potentiale. Der Vergleich zwischen gitterdynamischer Rechnung und Experiment kann wertvolle Aussagen über die Notwendigkeit von Termen höherer Ordnung, wie z.B. den Dreikörper-Kräften liefern.

In diesem Kapitel werden die Resultate der Untersuchungen der Struktur und Schwingungsdynamik von Xe-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke auf Pt(111) vorgestellt.

8.2 Struktur der Xe-Adsichten

Der Wachstumsprozeß von Multischichten-Filmen auf Festkörperoberflächen ist derzeit Gegenstand von großem Interesse /298, 299/. Man unterscheidet zwischen zwei Wachstumstypen: In "Typ 1" Filmen wird ein Schicht-auf-Schicht-Wachstum beobachtet, wobei die Eigenschaften des 3D-Kristalls asymptotisch mit steigender Schichtzahl erreicht wird; diese Wachstumsform bezeichnet man auch als Frank-Van der Merwe Wachstum /298/. In "Typ 2" Filmen wachsen nach wenigen vollständig ausgebildeten Adsichten 3D-Cluster oder Tröpfchen auf; diese Wachstumsform wird auch als Stranski-Krastanov Wachstum bezeichnet /298, 300, 301/. Zeigt ein System "Typ 2" Wachstum bei niedrigeren Temperaturen, so ist ein Übergang zu "Typ 1" Wachstum bei höheren Temperaturen möglich. Die Übergangstemperatur bezeichnet man auch als "Wetting-Temperatur".

Erste theoretische Analysen Ende der siebziger Jahre /300-302/ reduzierten die Fragestellung nach dem Wachstumstyp auf das Verhältnis zwischen Adatom-Adatom und Adatom-Substrat Wechselwirkung. Für starke Substrate, d.h. wenn die Adatom-Substrat Wechselwirkung dominiert, wird ein "Typ 1" Wachstum erwartet, während für schwache Substrate ein "Typ 2" Wachstum beobachtet werden sollte. Da die Wechselwirkungsenergien in den meisten Adsorbatsystemen bekannt sind, ist es leicht, die einzelnen Systeme auf einer relativen Energieskala einzuordnen. Verschiedene Experimente /303-306/ zeigen jedoch, daß "Typ 1" Wachstum auf einen sehr kleinen mittleren Bereich auf dieser Energieskala beschränkt ist; der Wachstumsprozeß wird offensichtlich nicht ausschließlich durch das Wechselwirkungsverhältnis bestimmt. Wir wollen in diesem Abschnitt der Frage nachgehen, welcher zusätzliche Faktor dafür verantwortlich ist, ob ein Film auf einem starken Substrat ein Schicht-auf-Schicht Wachstum oder ein Stranski-Krastanow Wachstum zeigt.

Das thermodynamische Phasendiagramm für das System Xe/Pt(111) wurde bereits in Kap. 7.2 vorgestellt. Aus diesem Diagramm entnimmt man die Kondensationsdrücke für die erste ($p_1(T_s)$) und zweite ($p_2(T_s)$) Schicht sowie den Sublimationsdruck $p_B(T_s)$. Die Xe-Filme unterschiedlicher Dicke wurden wie folgt erzeugt: Beginnend mit der reinen Pt(111)-Fläche bei konstanter Temperatur wird der Xe-Druck abrupt auf einen Wert $p_1(T_s) < p < p_2(T_s)$ erhöht und konstant gehalten. Die Begasungszeit für die Kondensation einer vollen Monoschicht beträgt etwa 90 s bei einem Druck $p = 7.3 \times 10^{-8}$ mbar (siehe Kap. 7.3). Dickere Filme wurden durch sukzessive Kondensation bei niedrigen Temperaturen ($T_s < 50$ K) erzeugt. Die angebotene Adsorbatmenge entsprach jeweils ungefähr einer Monoschicht für jede zusätzliche Begasung. Ganz wichtig für die Qualität der Filme ist die Struktur der Monoschicht. Es versteht sich von selbst, daß erst eine gut ausgebildete Monoschicht gewachsen wurde, bevor Multischichtenwachstum begonnen wurde. Nach jeder sukzessiven Begasung wurden die Filme jeweils für 1-2 Minuten auf 50 K getempert. Nach Abschluß der Begasung wurden die Xenon-Filme nochmals mehrere Minuten bei 50 K getempert und anschließend auf 25 K abgekühlt.

Abb. 75 zeigt Polarprofile von 1, 2, 3, 5 und 25-Schichten-Filmen, die mit einem 17.4 meV He-Strahl gemessen wurden. Die ersten drei Beugungsordnungen sind deutlich sichtbar. Die erste und die zweite Beugungsordnung zeigen sehr scharfe Peaks, was auf die hohe Qualität des 2D-Gitters hindeutet. Die Entfaltung der

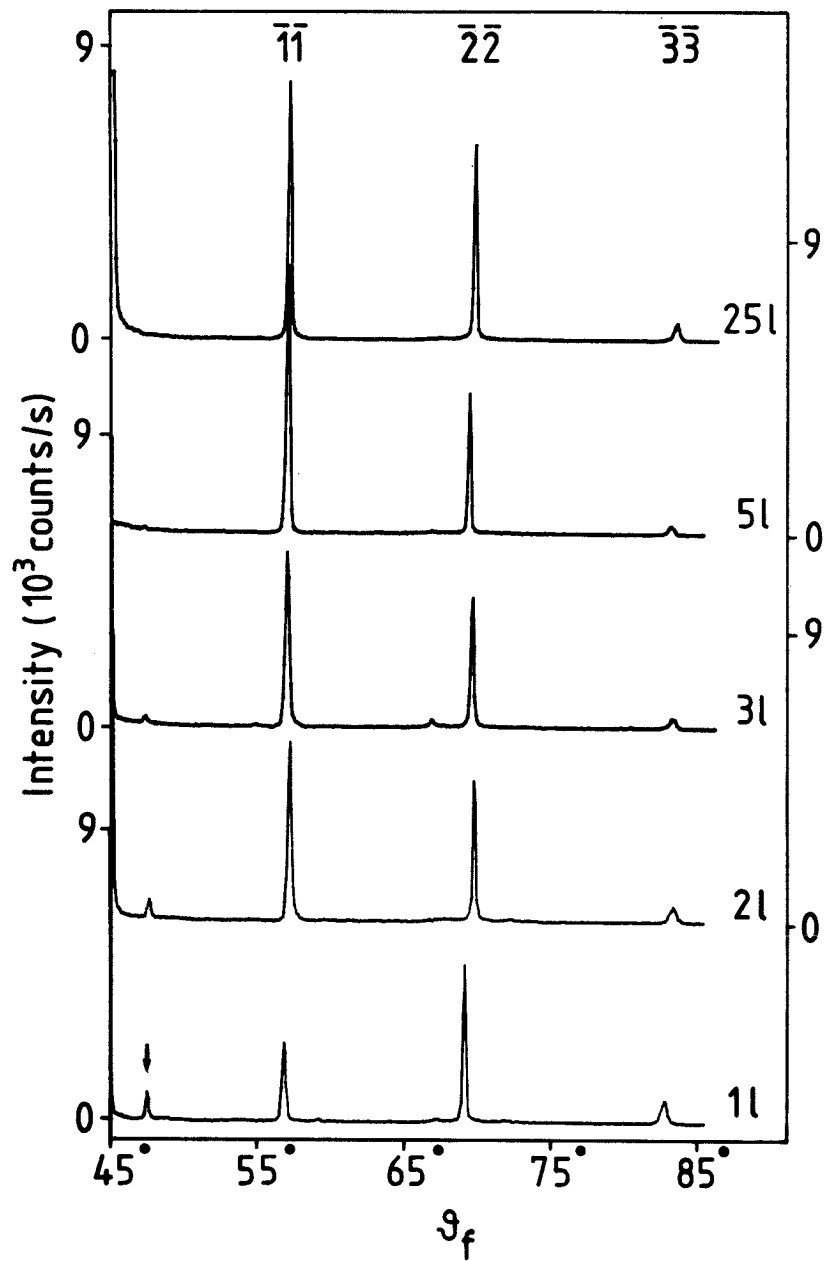


Abbildung 75. : Polarprofile von Xe-Filmen unterschiedlicher Dicke (1,2,3,5 und 25 Xe-Schichten). Die Energie des He-Strahls war 17.1meV.

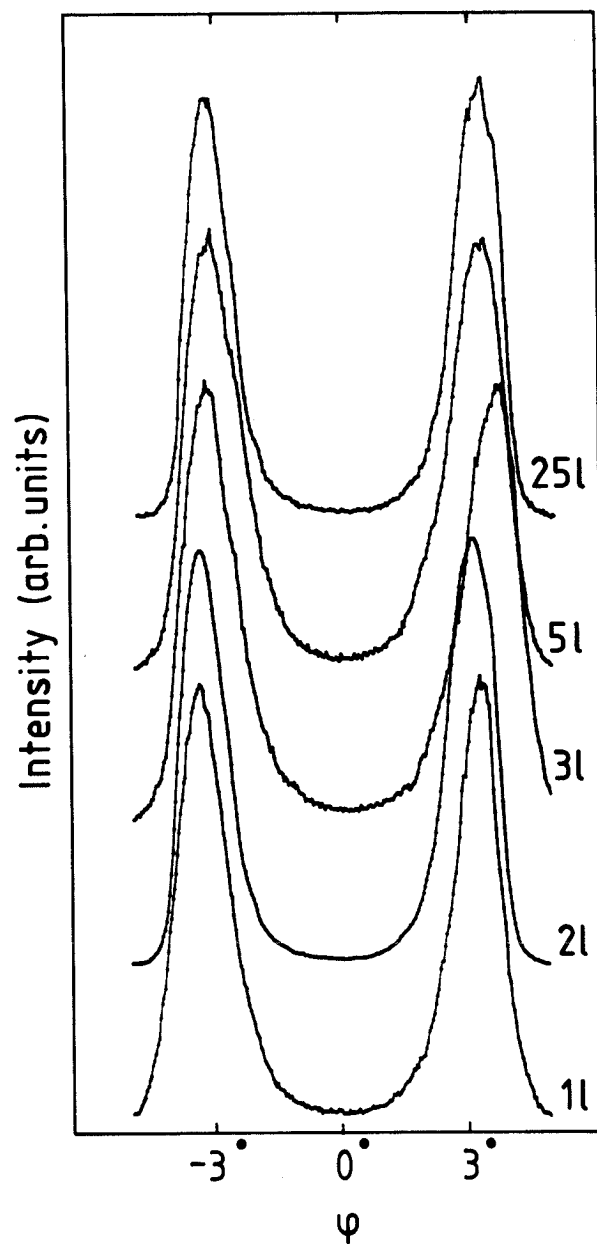


Abbildung 76. : Azimuthalprofile des $(\bar{2}, \bar{2})_{\text{Xe}}$ -Peaks von Xe-Filmen unterschiedlicher Dicke (1,2,3,5 und 25 Xe-Schichten).

Beugungspeaks mit der Instrumentenfunktion liefert Domänengrößen von $\sim 300 \text{ \AA}$. Ein weiteres Indiz für die hohe Qualität der Xenon-Filme ist der sehr niedrige Untergrund zwischen den Beugungspeaks. Aus der Position der Beugungspeaks kann direkt die Gitterkonstante bestimmt werden. Die Gitterkonstante der Monoschicht von $d_{\text{Xe}} = 4.34 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ist nur unwesentlich größer als die der Multischichten. Die Gitterkonstante von $4.33 \pm 0.03 \text{ \AA}$ für den aus 25-Schichten bestehenden Xe-Kristall steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus Röntgen-Messungen bestimmten Volumenwert /307/.

Zwei Aspekten in den Polarprofilen gebührt besondere Beachtung. Zum einen wechselt das Intensitätsverhältnis von 1. Beugungsordnung zu 2. Beugungsordnung mit der zweiten Schicht. Während in der Monoschicht die 2. Ordnung der dominierende Beugungskanal ist, ist für die Multischichten stets die 1. Ordnung der dominierende Beugungskanal. Das Verhältnis der Peakhöhen $I_{(1,1)}/I_{(2,2)}$ springt beim Übergang von der Monoschicht zur Bischicht abrupt von 0.51 auf 1.26 und wächst dann mit steigender Schichtendicke leicht an. Dieses Verhalten ist der Ausdruck eines deutlichen Unterschiedes in der Korrugation zwischen Monoschicht und den Multischichten (nach der zweiten Schicht verändert jede weiter hinzukommende Xe-Schicht die Korrugation der Oberfläche nur wenig). Der zweite Aspekt ist der durch einen Pfeil markierte Beugungspeak in der Nähe des spekulären Peaks. Dieser Beugungspeak hat seine maximale Intensität in der Monoschicht und nimmt mit steigender Schichtdicke kontinuierlich ab. In dem aus fünf Schichten bestehenden Film ist er nur noch sehr schwach zu erkennen, für 25 Schichten ist er vollständig verschwunden. Die Position des Beugungspeaks entspricht einer zusätzlichen Periodizität der Oberfläche von $24.5 \text{ \AA}$, die dadurch entsteht, daß etwa jedes 6. Xe-Atom in einer Potentialmulde des Substratpotentials sitzt. Entsprechend seiner Natur verschwindet dieses "Buckeln" mit steigender Schichtdicke, d.h. mit verschwindendem Einfluß des Substratpotentials.

Im Kapitel 7.3 hatten wir bereits gesehen, daß die voll ausgebildete Monoschicht aus Domänen besteht, die gegenüber den Symmetrieachsen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ kommensurablen Schicht rotiert sind. Der gemessene Rotationswinkel von $\pm 3.3^\circ$ steht in guter Übereinstimmung mit dem von Novaco und McTague vorhergesagten Wert. Die Azimutalprofile des $(\bar{2}, \bar{2})$ Peaks für die verschiedenen Filme in Abb. 76 zeigen, daß die Rotation von $\pm 3.3^\circ$, unabhängig von der Schichtdicke, perfekt erhalten bleibt; d.h. auch der so gewachsene 3D-Xe-Kri-

stall (25 Schichten) besteht aus gegeneinander rotierten Säulen. Auch mehrstündiges Tempern dieses Xe-Kristalls ändert die rotierte Struktur nicht. Für das System Xe/Pt(111) ist es also die Struktur der Monoschicht, welche die Struktur der folgenden Multischichten eindeutig bestimmt. Zudem ist die perfekte Erhaltung der Novaco-McTague Orientierungsinstabilität sowie die stetige Abnahme des Satellitenpeaks bei 48° ein direkter Beweis für ein Schicht-auf-Schicht, d.h. "Typ 1" Wachstum von Xenon auf Pt(111). Diese Interpretation wird durch die schichtenweise Variation der Phononendispersion der Xe-Filme, die im nächsten Abschnitt gezeigt wird, erhärtet.

Messungen der Xenon Adsorption auf Ag(111) und auf Graphit (0001) zeigen ebenfalls ein "Typ 1" Wachstum /70, 303/, während die Messungen von Krim et al. /304/ für das System Xe/Au(111) ein "Typ 2" Wachstum zeigen. Diese Beobachtungen sind insofern von Interesse, als das Xe/Pt Potential etwa 30 % stärker als die Xe/Ag, Xe/Gr und Xe/Au Potentiale ist. Offensichtlich ist das Verhältnis zwischen lateraler und Substrat-Wechselwirkung nicht allein ausschlaggebend für die Natur des Kristallwachstums. Vielmehr scheint die Frage der Epitaxie, d.h. die Übereinstimmung von Gitterstruktur, Dichte (d.h. Gitterparameter) sowie Orientierung zwischen der Monoschicht und der aufzuwachsenden 3D-Xe Phase von entscheidender Bedeutung zu sein. Alle "Typ 1" Systeme Xe/Pt, Ag, Gr zeichnen sich dadurch aus, daß die Monoschichten bereits eine Struktur, d.h. insbesondere eine Gitterkonstante $d_{\text{Xe-Xe}}$ haben, die nur geringfügig von der des 3D-Xe Kristalls abweichen. Es ist bemerkenswert, daß im Fall der Xe-Adsorption auf Pt(111) diese günstige Situation erst durch eine Rotation der Monoschicht von $\pm 3^\circ$ aus der $R30^\circ$ Orientierung erreicht wird, und daß diese rotierte Struktur bis zu 25 Schichten dicken Kristallen erhalten bleibt. Auf den ersten Blick erscheint es unerwartet, daß die Epitaxie nicht auch für Au(111) möglich ist, wo doch die Gitterparameter $d_{\text{Ag-Ag}}$ und $d_{\text{Au-Au}}$ nur sehr wenig verschieden sind. Der Grund könnte in der unterschiedlichen Oberflächenstruktur liegen. Während Ag(111) eine hexagonale dichtgepackte Fläche ist, ist die Au(111) Fläche rekonstruiert. Sie weist eine uniaxiale Kompression von 4.2 % in der $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ -Richtung auf, die durch eine Solitonen-Überstruktur beschrieben werden kann /308/. Es scheint, daß die Rekonstruktion das Wachstum einer "bulk" ähnlichen Monoschicht nicht zuläßt.

Zusammenfassend stellt sich folgendes Bild des Wachstumsprozesses dar. Für schwache Substrate scheint die originale Theorie von Pandit, Schick und Wortis /302/ weiterhin gültig; die sehr große freie Oberflächenenergie der 3D-Phase führt stets zu einem "Typ 2" Wachstum. Im Bereich der starken Substrate ist das Verhältnis von lateraler Adatom-Wechselwirkung zu Adatom-Substrat-Wechselwirkung von untergeordneter Bedeutung. Der Wachstumstyp wird hier vorwiegend durch den Misfit zwischen der Struktur der Monoschicht und der des 3D-Kristalls bestimmt. Ist der Misfit zu groß, führen die in Multischichten zu erwartenden großen Spannungen zu einem "Typ 2" Wachstum. "Typ 1" Wachstum ist eher ein Zufallsprodukt und tritt nur für starke Substrate auf, wo der Misfit zwischen Monoschicht und 3D-Kristall so klein ist, daß epitaktisches Aufwachsen ohne die Erzeugung von Spannungen möglich ist.

8.3 Phononendispersion der Xe-Adschichten

In Kapitel 2.3 wurde bereits erwähnt, daß die mit physisorbierten Adschichten verbundenen Oberflächenphononen sehr weich sind. Die inelastische He-Streuung mit ihrer hohen Energieauflösung bietet sich geradezu an, die Dispersion dieser Oberflächenmoden zu bestimmen. In diesem Abschnitt werden die Resultate der inelastischen He-Streuung für Filme aus 1,2 und 25 Xe-Schichten vorgestellt. Über die Präparation und Struktur der Filme wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt berichtet.

Vor den Flugzeit-Messungen zur Bestimmung der Phononendispersion wurde jeweils die Qualität der Xe-Filme mit He-Beugung analysiert. Die Azimute $\bar{I}\bar{M}$ bzw. $\bar{I}\bar{K}$ (im folgenden jeweils bezogen auf die Symmetrieachsen des Films) wurden vor jeder Serie von Messungen einfach durch Optimierung des $(\bar{2},\bar{2})_{\text{Xe}}$ bzw. $(\bar{1},\bar{2})_{\text{Xe}}$ -Beugungspeaks orientiert. Abb. 77 zeigt drei typische Flugzeit-Spektren für die Monoschicht, Bischicht und den 25 Schichten dicken Xe-Kristall in der $\bar{I}\bar{M}$ -Richtung. Die Pfeile am Boden markieren den diffus elastischen Peak. Die signifikanten Phononenereignisse sind durch Pfeile über den Peaks markiert. Die Meßzeit für jedes der drei Spektren betrug 20 Minuten. Impulsübertrag und Phononenenergie wurden aus der Peakposition und dem Einfallswinkel über die Erhaltungsgleichungen für Energie und Impuls bestimmt. Aufgrund der hohen Korrugation des He-Xe(111) Potentials werden alle vier Kombinationen von ΔK und ΔE ohne besondere kinematische Klimmzüge beobachtet. Ein bemerkenswertes

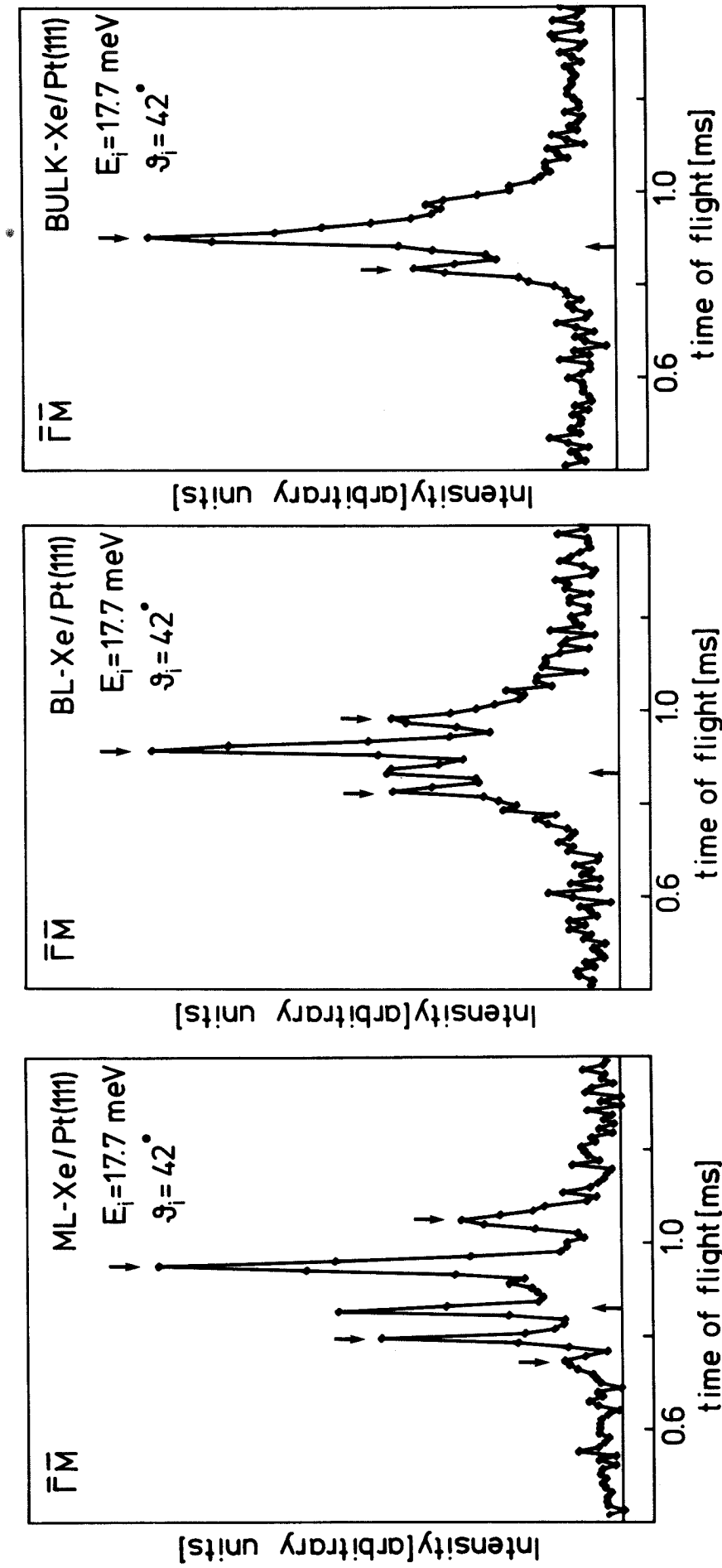


Abbildung 77. : Typische Flugzeit-Spektren von physisorbierten Xe-Filmen auf Pt(111).

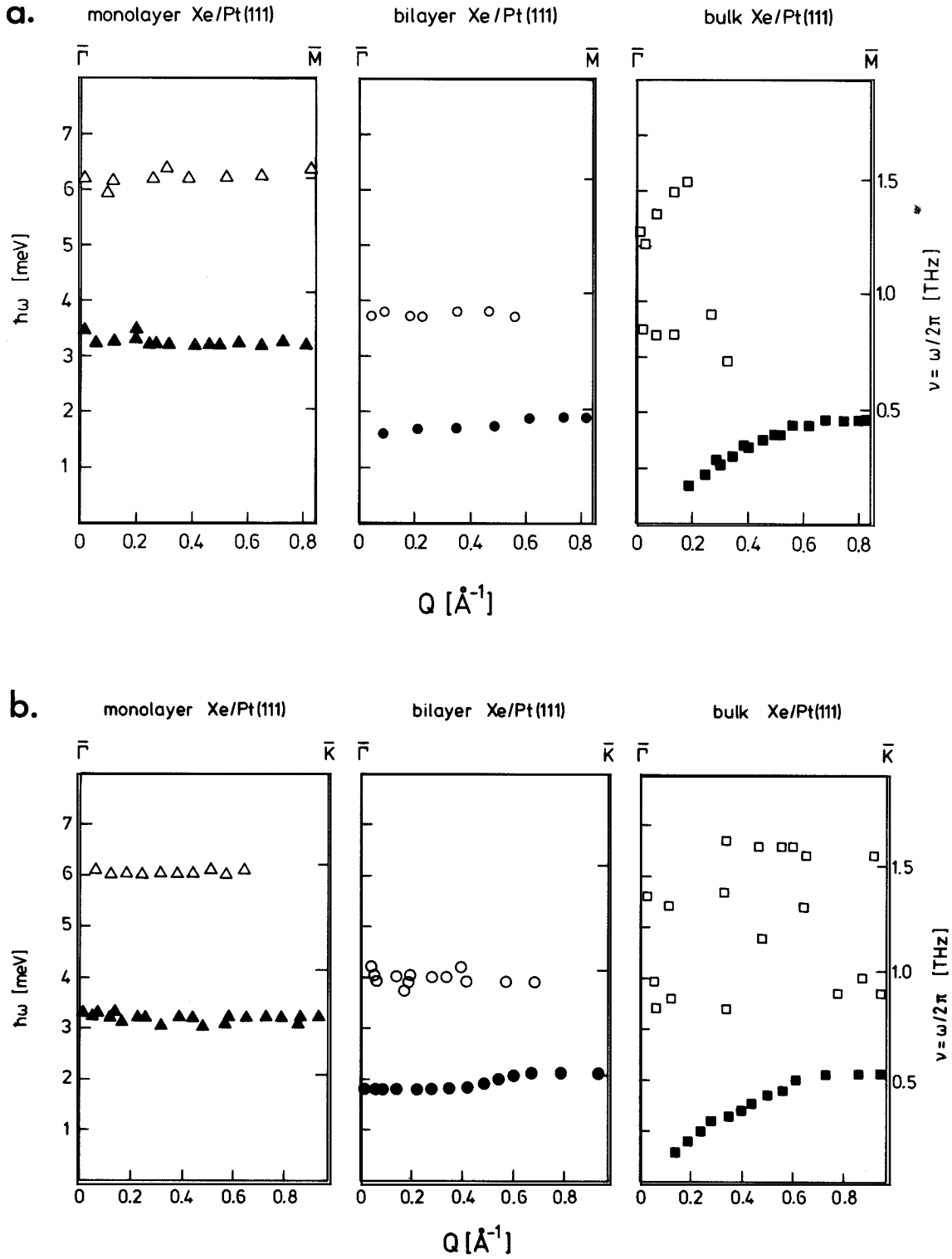


Abbildung 78. : a. Gemessene Dispersionskurven für Xe-Filme auf Pt(111) in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Richtung.
b. Gemessene Dispersionskurven für Xe-Filme auf Pt(111) in der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ Richtung.

bemerkenswertes Phänomen in Abb. 77 ist die starke Abnahme der diffus elastischen Komponente mit steigender Filmdicke. Dieses Verhalten ist schwer zu verstehen, da die Qualität der Oberfläche nicht mit der Filmdicke steigt. Die Korrelationslänge aller Oberflächen in Abb. 77 ist etwa 300 Å.

Abb. 78 zeigt die gemessenen Dispersionskurven der Xenon-Filme auf Pt(111) für den $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Azimut. In Abb. 79 sind nur die niederfrequenten Moden in der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung aufgetragen. Die Schicht-auf-Schicht-Entwicklung der Schwingungsdynamik der Xenon-Filme ist klar erkennbar. Die Monoschicht zeigt eine sogenannte "dispersionslose" Mode, deren Frequenz unabhängig vom Wellenvektorübertrag ist. Dieses Verhalten ist typisch für physisorbierte Adatome, deren laterale Wechselwirkung vernachlässigbar gegenüber der Adatom-Substrat-Wechselwirkung ist. Man bezeichnet solche Systeme auch als Einstein-Oszillatoren. Einstein-Oszillatoren wurden auch für Monoschichten von Ar/Gr /309/, Xe/Cu(110) /310/ sowie Ar, Kr, Xe/Ag(111) /297/ beobachtet. Mit zunehmender Dicke des Xenon-Films erkennt man zunehmende Dispersion, der 25 Schichten dicke Xe-Kristall zeigt schließlich eine ausgeprägte Rayleighwelle. Die Phononenfrequenz am Zonenrand ist bereits nach zwei Schichten nahezu identisch mit der des quasi 3D-Xe-Kristalls. Am Zonenzentrum, wo die Abklingtiefe der Phononen ins Volumen wesentlich größer ist, ist die Konvergenz entsprechend langsamer.

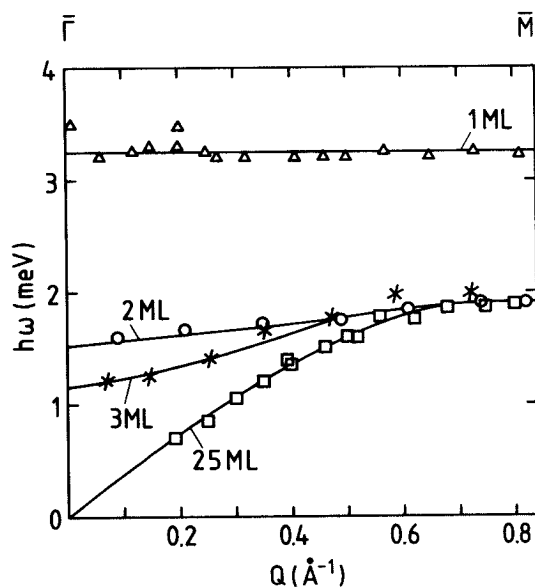


Abbildung 79. : Phononendispersion der niedrigsten Moden der Xe-Filme auf Pt(111) im $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Azimut. Mit eingetragen ist auch die Dispersionskurve der Trischicht.

In Abb. 78 erkennt man für die Xe-Monoschicht neben der dispersionslosen Mode mit $h\omega = 3.25$ meV eine weitere mit $h\omega = 6.2$ meV. In manchen Flugzeitspektren ist zudem ein schwaches Phonon bei $h\omega = 9.2$ meV zu erkennen. Die höheren Moden entsprechen in ihrer Frequenz ungefähr dem 2 bzw. 3fachen der niederfrequentesten Mode. Da die Schwingungsmode "dispersionslos" ist, führen sowohl Multiphononenprozesse als auch Obertonanregungen zu definierten Peaks in den Flugzeitspektren. Eine kleine Rechnung erlaubt uns jedoch zwischen beiden Prozessen zu unterscheiden. Die Bindungsenergie des Xenons auf Platin läßt sich unter der Annahme, daß das Xe-Pt Systems im Rahmen einer Morse-Potential-Näherung beschrieben werden kann, mit Hilfe des Grundtons $h\omega$ und der ersten Oberschwingung $h\omega_1$ bestimmen /311/:

$$D_0 = \frac{(h\omega_1)^2}{2h\Delta\omega} \left(1 + \frac{\Delta\omega}{\omega_1}\right) \quad (8.3.1)$$

mit $\Delta\omega = 2\omega_1 - \omega_2$.

Unter Benutzung der Werte aus Abb. 78 würde sich dann eine Bindungsenergie des Xenons auf Platin von $D_0 = 19.2$ meV errechnen. Dieser Wert ist etwa einen Faktor 15 niedriger als der in Kap. 7.2 aus thermodynamischen Messungen bestimmte Wert. Die höherfrequenten Moden der Xe-Monoschicht auf Pt(111) sind also mit großer Wahrscheinlichkeit Zweiphononen- bzw. Dreiphononen-Prozessen zuzordnen.

Die Schwingungsfrequenz der Xenon-Atome in der Monoschicht kann auch in Zusammenhang mit den Resultaten für die Bindungsenergie aus Kap. 7.2 dazu benutzt werden ein Physisorptionspotential für Xe/Pt(111) aufzustellen. Vidali und Cole /312-313/ schlagen vor, daß das Physisorptionspotential $V(z)$ eine universelle Form

$$V(z) = Dg(z^*) \quad (8.3.2)$$

$$z^* = (z - z_m)/l \quad (8.3.3)$$

hat, wobei z_m die Position des Minimums des Potentials, $D = -V(z_m)$ die Topftiefe und l eine charakteristische Länge ist. Während D , z_m und l unterschiedlich für jedes System sind, soll die funktionelle Form $g(z^*)$ unabhängig vom betrachteten System sein. Die charakteristische Länge bestimmt sich zu:

$$1 = (C_3/D)^{1/3} \quad , \quad (8.3.4)$$

wobei C_3 der Koeffizient des attraktiven z^{-3} Terms im Potential ist. Die funktionelle Form von $g(z^*)$ ist:

$$g(z^*) = \left(\frac{3}{u-3}\right) \exp(-uz^*/a) - (z^*+a)^{-3} \quad , \quad (8.3.5)$$

u und a sind dimensionslose Parameter, die durch die Bedingung $g(0) = -1$ verknüpft sind. Dieses allgemeine Physisorptionspotential enthält drei unabhängige Parameter D , C_3 , a (oder u). Die Topftiefe D ($\approx q_1 - e^1$) wurde in Kap. 7.3 bestimmt. Die C_3 Konstante kann aus der Näherungsformel von Hoinkes /314/ abgeschätzt werden. Aus der Schwingungsfrequenz der Xenon-Atome in der Monoschicht können wir die zweite Ableitung des Potentials $V(z)$ an der Gleichgewichtslage und damit die Kraftkonstante $k_{\text{Xe-Pt}} = 342 \text{ meV } \text{\AA}^{-2}$ berechnen. Zusammen mit der Kenntnis von D und C_3 können dann a bzw. u berechnet werden. Tabelle 5 gibt die Parameter des Vidali-Cole Potentials für Xe/Pt(111) wieder.

Tabelle 5 Parameter des Vidali-Cole Potentials für Xe/Pt(111)

D (meV)	C_3 (meV Å ⁻²)	l (Å)	a	u	
264	3600		2.39	0.68	4.35

Theoretische Dispersionskurven für das System Xe/Pt(111) wurden von Black et al. /315/ mit einem einfachen Modell für die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung berechnet. In diesen Rechnungen wird das Substrat als passiv betrachtet, d.h. seine einzige Wirkung besteht lediglich in der Ausübung des Physisorptionspotentials $V(z)$. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird im Nächsten-Nachbarn-Zentralkraftmodell behandelt. Die einzige Kopplung zwischen dem Substrat und dem Xenon-Film existiert zwischen der ersten Adsicht und der Substratoberfläche und wird durch die Federkonstante k_s (zweite Ableitung von $V(z)$ an der Gleichgewichtsstelle) ausgedrückt. Die Xenon-Xenon Kraftkonstante k_a wird aus der zweiten Ableitung des Barker X2 Paarpotentials am Minimum bestimmt. Abb. 80 zeigt die mit diesem Modell für die verschiedenen Schichten berechneten Dispersionskurven.

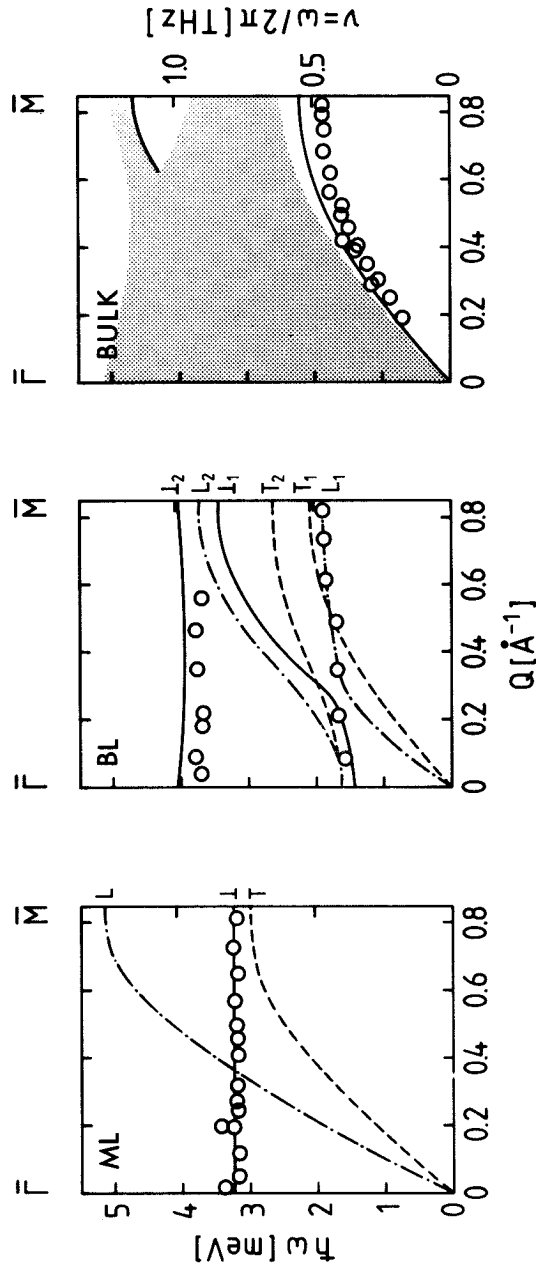


Abbildung 80. : Theoretische Dispersionskurven für die Xenon-Monoschicht, Bischof und den 3D Xe-Kristall in der $\Gamma\bar{M}$ Richtung. Die offenen Kreise entsprechen den experimentellen Daten.

Für die Monoschicht sind die Schwingungen senkrecht und parallel zur Oberfläche entkoppelt. Der senkrecht polarisierte Phononenzweig ist "dispersionslos", zeigt also Einstein-Oszillatoren an. Die beiden parallelen Moden sind ebenfalls über die gesamte Brillouinzone entkoppelt. Der transversale und der longitudinale Phononenzweig sind beide akustische Moden.

Entsprechend der zusätzlichen Freiheitsgrade besitzt die Bilschicht sechs Phononenzweige. Vier dieser Zweige sind sagittale Moden, deren Polarisation zwischen $\bar{\Gamma}$ und $\bar{M}$ wechselt. Die beiden anderen Moden sind rein transversal (shear horizontal) polarisiert, sie sind mit T_1 und T_2 bezeichnet. Die Sagittal-Moden sind in Abb. 80 entsprechend ihrer Polarisation am $\bar{\Gamma}$ -Punkt numeriert. T_2 und L_2 sind optische Moden; am $\bar{\Gamma}$ -Punkt werden die Atome der verschiedenen Schichten um denselben Betrag, jedoch in entgegengesetzter Richtung, ausgelenkt. T_1 und L_1 sind akustische Moden; hier werden die Atome in den beiden Schichten ebenfalls um denselben Betrag und in gleicher Richtung ausgelenkt. In der Mode $\perp_1$ schwingen die Atome der beiden Schichten mit unterschiedlicher Auslenkung senkrecht zur Oberfläche in $+z$ Richtung. In $\perp_2$ schwingen die Atome ebenfalls mit unterschiedlicher Auslenkung, jedoch mit einer Phasenverschiebung von 180° in entgegengesetzter Richtung ($+z$, $-z$).

Am $\bar{M}$ -Punkt ist das Schwingungsmuster weniger einfach, da die Atome in den beiden Schichten nicht länger in Phase oder in Antiphase schwingen. Die Mode L_1 hat nicht mehr reinen longitudinalen Charakter, sie wird vielmehr von der senkrechten Bewegung der Atome in der zweiten Schicht dominiert. L_2 bleibt hingegen eine vorwiegend longitudinal polarisierte Mode. Die Mode $\perp_1$ wird durch die senkrechte Schwingung der Atome in der ersten Schicht bestimmt. $\perp_2$ hat hingegen vorwiegend longitudinalen Charakter in der zweiten Schicht. T_1 und T_2 behalten ihren transversalen Charakter, wobei die Atome gleiche Auslenkungen haben.

Im Falle des aus 25 Schichten bestehenden Kristalls erreicht man bereits den semiinfiniten Festkörper. Die Rayleighwelle unterhalb der Volumenkante ist deutlich sichtbar. Innerhalb der Volumenlücke am $\bar{M}$ -Punkt verläuft eine longitudinale Mode.

Die experimentellen Ergebnisse für die Bilschicht aus Abb. 78 sind entsprechend der theoretischen Analyse nicht einer definierten Mode zuzuordnen. Da die Polarisation über den Bereich der Brillouinzone variiert und die He-Streuung vorwiegend senkrechte Schwingungen abtastet, ist die experimentell beobachtete Dispersionskurve eine Mischung der Moden $\perp_1$ und L_1 . In Tabelle 6 ist das Quadrat der Auslenkung (der Atome der ersten Schicht) der sagittalen Moden senkrecht zur Oberfläche wiedergegeben.

Tabelle 6: Senkrechte Auslenkung $|e_z(\perp_1)|^2$ der sagittalen Moden

Q/Q_M	L_1	$\perp_1$	L_2	$\perp_2$
0.05	0.0007	0.0436	0.849	0.107
0.10	0.0034	0.189	0.702	0.105
0.25	0.110	0.586	0.207	0.096
0.50	0.855	0.011	0.067	0.067
0.75	0.924	0.001	0.049	0.026
1.00	0.947	0.001	0.043	0.008

Neben Messungen der Phononendispersion der vollen Monoschicht (R-Phase) wurde auch die Phononendispersion der kommensurablen sowie der inkommensurablen Phase untersucht. Beide Phasen zeigten jedoch ebenso wie die R-Phase eine "dispersionslose" Fundamentalschwingung von ~ 3.25 meV. Abb. 81 zeigt ein Phononenspektrum aus der C-Phase. Bemerkenswert sind zwei Punkte. Zum einen ist der

diffus elastische Peak in allen TOF-Spektren aus der C und I-Phase deutlich größer (absolut) als in der R-Phase. Dies ist umso überraschender, als die Korrelationslänge der kommensurablen Schicht etwa dreimal so groß wie die der rotierten Schicht ist, d.h. wesentlich defektfreier ist. Dieses Verhalten erhärtet die Vermutung, daß der diffus elastische Peak nicht nur von der Anzahl und Art der Defekte abhängig ist, sondern auch ganz entscheidend von der Korruption der jeweiligen Fläche abhängt. Zum zweiten sind die Phononenintensitäten deutlich niedriger als in der R-Phase, obwohl die Bedeckung nur etwa 20 % geringer ist. Der starke Intensitätsanstieg in der R-Phase hat seine Ursache wahrscheinlich in phononenassistierter resonanter Streuung (inelastische selektive Desorption) [157/].

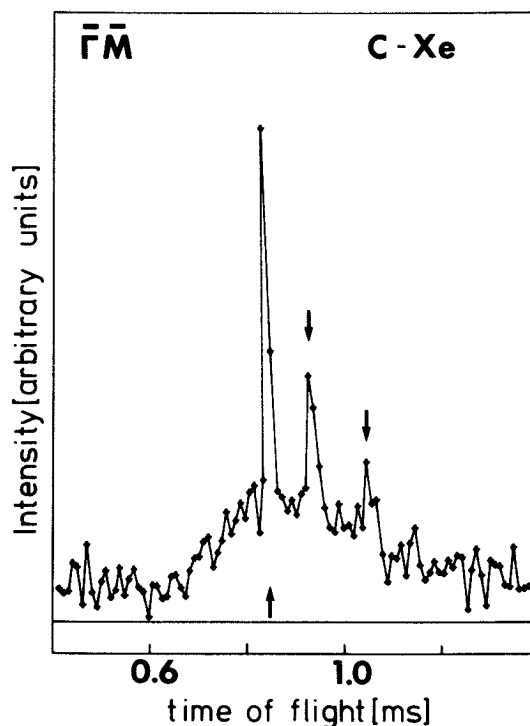


Abbildung 81. : Flugzeit-Spektrum einer kommensurablen Xe-Monoschicht. Die Energie des He-Strahls war 17.7 meV und der Einfallswinkel 42°.

Die schichtenweise Variation des Dispersionsverhaltens der Xe-Filme eröffnet mehrere praktische Anwendungsmöglichkeiten. So können aus den Phononenspektren z.B. Aussagen über die Bedeckung gemacht werden. In Abb. 82 sind zwei Flugzeit-Spektren für Bedeckungen mit 1.2 bzw. 1.4 Monolagen Xenon wiedergegeben. Der Phononenpeak für die Atome aus der zweiten Schicht ist klar erkennbar. Durch

Messungen der Phononenspektren ist also eine eindeutige Aussage möglich, ob eine "vermeintliche" Monoschicht Atome in der zweiten Schicht enthält oder nicht. Auf diese Weise kann, wie in Kap. 7.2 demonstriert wurde, auch die Koexistenzlinie für Monoschicht/Bischicht oder die Sublimationskurve des Xenons bestimmt werden. Hat man die Xenon-Druckmessung z.B. mit einem Gasreibungsvakuummeter geeicht, kann die Messung der Sublimationskurve auch zur Überprüfung der Thermoelementanzeige benutzt werden.

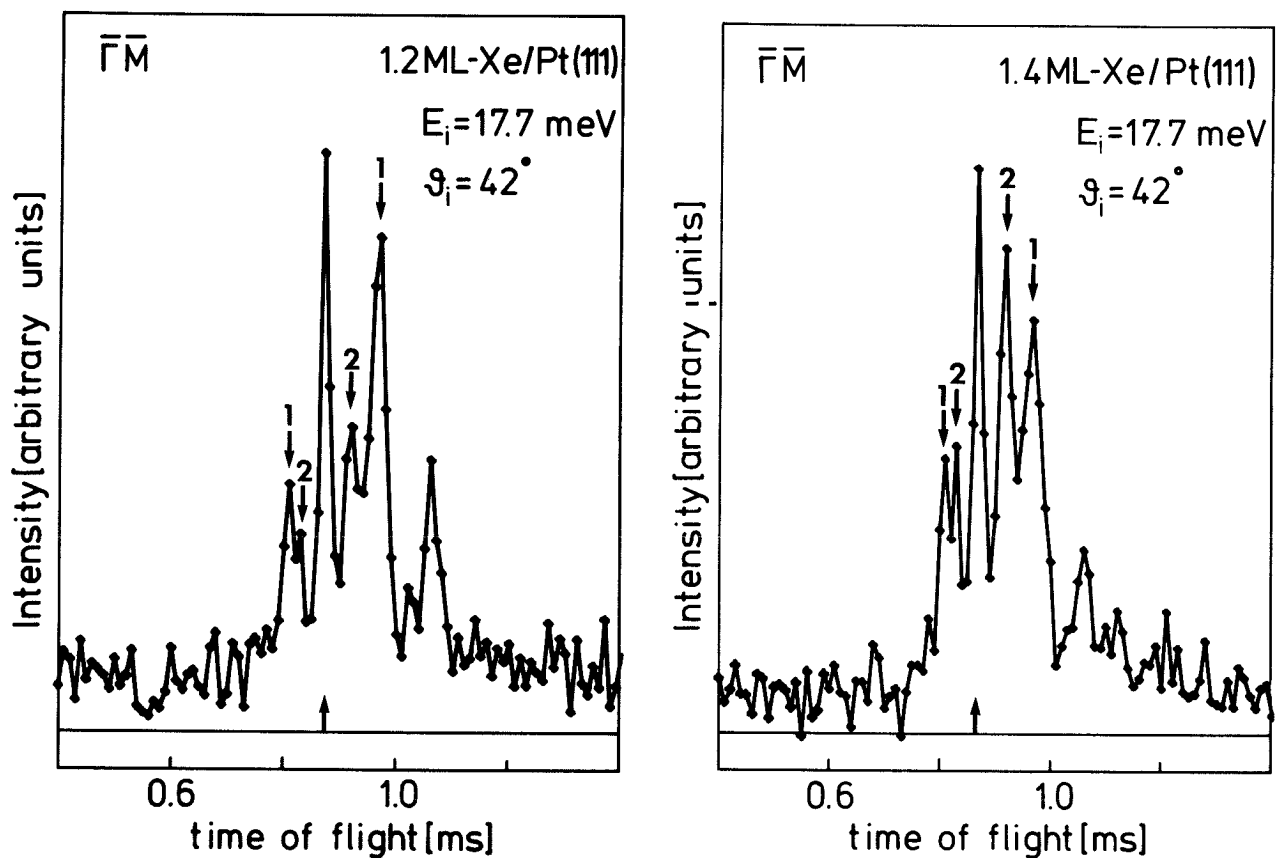


Abbildung 82. : Flugzeit-Spektren von Xe-Adsichten mit Bedeckungen zwischen einer und zwei Monolagen. Die mit 1 markierten Phononenpeaks entsprechen den Schwingungen des Xenons in der ersten Schicht, die mit 2 markierten Peaks denen in der zweiten Schicht.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die hochaufgelöste He-Streuung (inelastische und elastische) zur Untersuchung der Oberflächendynamik und der 2D-Phasenübergänge der reinen und adsorbatbedeckten Pt(111)-Oberfläche benutzt. Die He-Strahl-Technik eröffnet die einzigartige Möglichkeit zur simultanen Messung von dynamischen, strukturellen sowie thermodynamischen Eigenschaften von Oberflächen, sowie auf ihr adsorbierten Filmen.

Die Dispersion der Schwingungsmoden der Pt(111) Oberfläche wurde für die reine sowie für die sauerstoffbedeckte Fläche mit inelastischer He-Streuung gemessen. Für die reine Pt(111)-Oberfläche wurde eine signifikante Asymmetrie zwischen den beiden Kristallrichtungen $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ beobachtet. Eine gitterdynamische Analyse liefert gute Übereinstimmung mit den Meßdaten, wenn man annimmt, daß die Kraftkonstante zwischen der ersten Kristallschicht auf 40 % des Volumenwertes reduziert ist. Der gleiche Effekt wurde auch für die (111)-Oberflächen der Edelmetalle (Cu, Ag, Au) beobachtet /216/. Für die (100)-Oberflächen von Ni und Cu /221, 222/ ist es hingegen ausreichend, eine Versteifung der Kraftkonstanten zwischen erster und zweiter Kristallschicht von 20 % anzunehmen, um die Dispersion der Oberflächenphononen befriedigend zu beschreiben. Dies deutet darauf hin, daß der Unterschied im interatomaren Kraftfeld an der Oberfläche seinen Ursprung in der unterschiedlichen Struktur der zwei Typen von Oberflächen ((111) vs (100)) hat.

In der $p(2 \times 2)0$ -Pt(111)-Struktur sind der $\bar{K}$ - bzw. der $\bar{M}$ -Punkt der Pt(111) Brillouinzone auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zurückgefaltet. Es wurde zum ersten Mal die Phonondispersion der zurückgefalteten Rayleighwelle beobachtet. Die ursprüngliche und die zurückgefaltete Rayleighwelle hybridisieren an der neuen Zonengrenze $\bar{M}_0 = \bar{M}_{Pt}/2$ mit einer Aufspaltungsenergie von ~ 0.6 meV. Gitterdynamische Rechnungen zeigen, daß diese relativ hohe Aufspaltungsenergie ihren Ursprung in nichtzentralen Bindungs-Dehnungs-Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat hat.

Frühere Messungen haben gezeigt, daß die Anwesenheit von ungeordnetem Sauerstoff auf Metalloberflächen (O/Ni(100)) nur einen vernachlässigbaren Einfluß

auf die Dispersionskurve der Rayleighwelle hat. Die Messung der Phononendispersion der Rayleighwelle der "Oxid"-Phase des Platins zeigt jedoch eine Absenkung der Frequenz am $\bar{M}$ -Punkt von 12 %. Gitterdynamischen Rechnungen zufolge entspricht diese Frequenzabsenkung einer Reduktion der Kraftkonstanten zwischen erster und zweiter Kristallschicht um 30 %. Eine solche starke Reduktion von k_{12} ist, in Übereinstimmung mit Resultaten aus Ionen-Streumessungen, nur so zu erklären, daß sich zumindest ein Großteil der Sauerstoffatome zwischen der ersten und zweiten Kristallschicht des Platins befinden.

Bei der thermodynamischen und strukturellen Analyse der Xenon-Adsorption auf Pt(111) zeigt sich die He-Strahl-Technik als ein effizientes Werkzeug zur Untersuchung von physisorbierten 2D-Phasen sowie ihren gegenseitigen Phasenübergängen. Im Gegensatz zur Röntgen- oder Neutronen-Streuung unterliegt die Methode keinen Einschränkungen hinsichtlich des Substrats, wodurch die Erschließung einer neuen Klasse von Systemen, die der Edelgase auf Metalloberflächen, möglich wird.

Die thermodynamischen Eigenschaften des 2D-Gases, der Monoschicht, Bi-Schicht sowie eines 3D-Xe Films wurden unter quasi-Gleichgewichtsbedingungen mit dem 3D-Gas untersucht. Das Phasendiagramm, die Gitterparameter sowie die verschiedenen Adsorptionswärmen wurden bestimmt.

- Die isostere Adsorptionswärme ist 277 meV ($\theta \rightarrow 0$).
- Die latente Adsorptionswärme für die Kondensation der Monoschicht (C) wurde zu 311 meV bestimmt.
- Das System zeigt für kleine Bedeckungen ($\theta_{\text{Xe}} \approx 0.01$) einen 1. Ordnung 2D-Gas $\leftrightarrow$ 2D-Fest Phasenübergang.
- Die laterale Xe-Xe Wechselwirkung wurde zu $e^1 = 43$ meV bestimmt.
- Die latente Adsorptionswärme für die Bildung der zweiten Xe-Schicht wurde zu 205 meV und die Sublimationswärme des 3D Xe zu 171 meV bestimmt.

Die Strukturanalyse zeigt, daß die Xe-Monoschicht auf Pt(111) eine Vielzahl von strukturellen Phasen besitzt: kommensurabel, inkommensurabel und inkommensurabel rotiert.

- Die kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur existiert im gesamten Bedeckungsbereich $\theta < 0.33$ und $61 \text{ K} < T_s < 99 \text{ K}$.
- Die inkommensurable Phase existiert im Bedeckungsbereich $\theta < 0.33$ für Tempe-

raturen $T_s < 55$ K und im Bedeckungsbereich $0.33 < \theta < 0.38$ für Temperaturen die kleiner als 99 K sind.

- Die vollständig rotierte Phase existiert für Bedeckungen $0.38 < \theta < 0.416$. Es ist das erste Mal, daß all diese Phasen für ein Edelgas/Metall-System beobachtet wurden. Das System Xe/Pt(111) zeigt einen Phasenübergang kommensurabel $\leftrightarrow$ inkommensurabel bei konstanter Bedeckung, der nur durch Variation der Temperatur induziert wird ($T_{IC} \approx 58 - 61$ K). Detaillierte Messungen von C $\leftrightarrow$ I-Phasenübergängen unter verschiedenen Bedingungen (d.h. bei Änderung der Xe-Bedeckung, der Temperatur, bzw. des 3D Xe-Druckes) zeigen, daß es sich um einen Phasenübergang höherer Ordnung handelt. Signifikante Abweichungen des C $\leftrightarrow$ I Übergangs von Xe/Pt(111) gegenüber dem C $\leftrightarrow$ I Phasenübergang von Krypton auf Graphit wurden beobachtet. So scheint es, daß die leicht komprimierten Domänenkerne und nicht die Domänenwände von Beginn des Phasenüberganges an rotieren. Die Ergebnisse verlangen nach einer detaillierteren theoretischen Behandlung. Bei 99 K schmilzt die kommensurable 2D-Festphase in einem 1. Ordnung Phasenübergang in eine 2D-Gitterflüssigkeit.

Ebenfalls analysiert wurde die Struktur, das Wachstum sowie die Schwingungsdynamik von Xenon-Filmen unterschiedlicher Dicke auf Pt(111). Die Analyse der Daten zeigt, daß sich das adsorbierte Xenon im untersuchten Temperaturbereich (25-50K) wie ein Typ 1-Film verhält, d.h. ein Schicht-auf-Schicht Wachstum zeigt. Alle Filme, die erzeugt wurden (1,2,3,5 und 25 Xe-Schichten), bestehen aus großen Domänen ($\sim 300 \text{ \AA}$), die um $\pm 3^\circ$ bezüglich einer $R30^\circ$ kommensurablen Struktur rotiert sind (Novaco-McTague Orientierungs-Instabilität). Die Oberflächenphononen-Dispersion des 1, 2 und 25 Xe-Schichten-Films wurde für den $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Azimut gemessen. Die Monoschicht zeigt eine dispersionslose Mode, die typisch für unabhängig voneinander schwingende Atome (Einstein-Oszillatoren) ist. Diese dispersionslose Xe-Schwingung wurde sowohl für die kommensurable, inkommensurable als auch rotierte Xe-Monoschicht beobachtet. Der aus 25 Xe-Schichten bestehende Film zeigt hingegen eine ausgeprägte Rayleighwelle.

In der vorliegenden Arbeit wurde demonstriert, wie die Kombination von elastischer und inelastischer Streuung hochmonochromatischer thermischer He-Strahlen zu einer simultanen, nahezu vollständigen Charakterisierung der Dynamik und Struktur einer Festkörperoberfläche und auf ihr adsorbierter Filme sowie deren Phasenübergänge genutzt werden kann. Diese Multifunktionalität der Sonde "He-

Strahl" eröffnet gerade im Bereich physisorbierter Adsichten große Möglichkeiten.

Ein Punkt von großem Interesse ist derzeit die Frage nach der Verknüpfung von Struktur und Dynamik, wie sie sich z.B. in der Rekonstruktion einer Oberfläche manifestiert. He-Streuung ist geradezu prädestiniert zur Untersuchung solcher Phänomene. Es ist zu erwarten, daß in der nächsten Zukunft einige diesbezügliche Fragen durch das Studium der Rekonstruktion von Metall-Einkristall-Flächen (z.B. die (100) Flächen von W oder Ir) mit inelastischer He-Streuung und He-Beugung beantwortet werden können.

Die Untersuchung hochfrequenter Phononenzweige (z.B. chemisorbierte Atome oder Moleküle) oder longitudinaler Schwingungen ist weiterhin die Domäne von EELS. Die Messungen am System $p(2 \times 2)O$ -Pt(111) zeigen jedoch, daß auch He-Streuung an chemisorbierten Systemen Informationen liefern kann, die mit EELS Messungen nicht erhältlich sind. Die Messung des Phononenspektrums von Materialien mit niedriger Frequenz (z.B. physisorbierter Adsichten) bleibt wegen mangelnder Energieauflösung von EELS ohnehin auf die inelastische He-Streuung beschränkt. EELS und He-Streuung bilden zwei komplementäre Methoden zur Untersuchung der Oberflächendynamik, und es wäre äußerst vorteilhaft, beide Methoden in einem Experiment zu benutzen. Es bleibt nur zu wünschen, daß ein solches Experiment in naher Zukunft realisiert wird.

10. Literaturverzeichnis

1. F.Knauer und O.Stern; Zs.f.Physik 53,779(1929)
2. O.Stern; Naturwissenschaften 17,391(1929)
3. I.Esterman und O.Stern; Zs.f.Physik 61,95(1930)
4. R.Frisch und O.Stern; Zs.f.Physik 84,430(1933)
5. R.Frisch; Zs.f.Physik 84,443(1933)
6. A.Kantrowitz and J.Grey; Rev.Sci.Instr. 22,328(1954)
7. E.W.Becker und K.Bier; Z.f.Naturforschung A9,975(1954)
8. J.B.Anderson and J.B.Fenn; Phys.Fluids 8,780(1965)
9. M.A.D.Fluendy and K.P.Lawely; Chemical Applications of Molecular Beam Scattering,Chapman and Hall,London,1973
10. K.H.Rieder and W.Stocker; Phys.Rev. B31,3392(1985)
11. G.Comsa and B.Poelsema; Appl.Phys. A38,153(1985)
12. J.P.Toennies; J.Vac.Sci.Technol. A2,1055(1984)
13. T.Engel and K.H.Rieder; Springer Tracts in Modern Physics 91(1984)
14. H.Hoinkes; Rev.Mod.Phys. 52,293(1980)
15. M.W.Cole,D.R.Frankl,and D.L.Goodstein; Rev.Mod.Phys. 53,199(1981)
16. M.J.Cardillo; Ann.Rev.Phys.Chem. 32,231(1982)
17. G.Comsa; Exxon Meeting,Springfield,New Yersey(1980)
18. G.Benedek and U.Valbusa,Eds.; Springer Series in Chemical Physics 21 (1982)
19. D.R.Frankl; Prog.Surf.Sci. 13,285(1983)
20. J.A.Barker and D.J.Auerbach; Surf.Sci.Rep. 4,1(1984)
21. H.Ibach; in "Festkörperprobleme",Vieweg,Braunschweig(1985)
22. Proc.2nd Int.Conf.on Phonon Physics,26.-31.8.1985,Budapest

23. Proc.4th Int.Conf.on Vibrations at Surfaces,15.-19.9.1985,Bowness on Windermere
24. T.Riste,Ed.; Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems,Plenum,NewYork(1980)
25. S.K.Sinha,Ed.; Ordering in Two Dimensions,North-Holland, Amsterdam(1980)
26. J.G.Dash and J.Ruvalds,Eds.; Phase Transitions in Surface Films, Plenum,NewYork(1980)
27. O.E.Vilches; Ann.Rev.Phys.Chem.31,463(1980)
28. Lord Rayleigh; Proc.London Math.Soc. 17,4(1887)
29. A.E.H.Love; Some Problems of Geodynamics,Cambridge University Press (1911)
30. R.Stonely; Proc.Roy.Soc.London A106,416(1924)
31. R.M.White and F.W.Fowler; Appl.Phys.Letters 7,314(1965)
32. L.Dieulesaint and D.Royer; in "Handbook of Surfaces and Interfaces", Garland STM Press,NewYork(1978)
33. H.Mattews; Surface Wave Filters,Wiley,NewYork(1977)
34. J.H.Collins and P.J.Hagon; Electronics 43,110(1970)
35. G.Benedek; in "Nonequilibrium Phonon Dynamics",Plenum,NewYork(1985)
36. A.Fasolino,G.Santoro,and E.Tosatti; Phys.Rev.Letters 44,1684(1980)
37. A.Fasolino,G.Santoro,and E.Tosatti; Surf.Sci. 125,317(1983)
38. J.G.Sanz and G.Armand; Surf.Sci. 85,107(1979)
39. H.Ibach and T.S.Rahman; Phys.Rev.Letters 54,1933(1985)
40. R.E.Allen,G.P.Alldredge,and F.W.de Wette; Phys.Rev. B4,1661(1971)
41. A.A.Maradudin,E.W.Montroll,G.H.Weis,and I.P.Ipatova; Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation,Academic,NewYork(1971)
42. R.E.Allen,G.P.Alldredge,and F.W.de Wette; Phys.Rev. B4,1648(1971)
43. T.S.Chen,F.W.de Wette,and G.P.Alldredge; Phys.Rev. B15,1167(1977)
44. T.S.Chen,G.P.Alldredge,and F.W.de Wette; Surf.Sci. 57,25(1976)
45. T.S.Chen,G.P.Alldredge,and F.W.de Wette; Surf.Sci. 62,675(1977)

46. J.E.Black,F.C.Shanes,and R.F.Wallis; Surf.Sci. 133,199(1983)
47. V.Bortolani,F.Nizzoli,G.Santoro,and E.Tosatti; Phys.Rev.Letters 41,39(1978)
48. V.Bortolani,A.Franchini,N.Garein,F.Nizzoli,and G.Santoro; Phys.Rev. B28,7358(1983)
49. G.Benedek; Phys.Stat.Sol. B58,661(1973)
50. G.Benedek; Surf.Sci. 61,603(1976)
51. G.Benedek, G.P.Brivio, L.Miglio,and V.R.Velasco; Phys.Rev. B26,497(1980)
52. J.E.Black,B.Laks,and D.L.Mills; Phys.Rev. B22,1818(1980)
53. T.S.Rahman,J.E.Black,and D.L.Mills; Phys.Rev. B25,883(1982)
54. J.E.Black,T.S.Rahman,and D.L.Mills; Phys.Rev. B27,4072(1983)
55. H.Ibach and T.S.Rahman; in Springer Series in Chemical Physics 35, p.455,Berlin(1985)
56. G.W.Farnell; in "Physical Acoustics 6",p.109,Academic,NewYork(1970)
57. R.F.Wallis; Prog.Surf.Sci. 4,233(1973)
58. F.R.Rollins,T.C.Lim,and G.W.Farnell; Appl.Phys.Lett. 12,236(1968)
59. R.Ruppin; Solid State Comm. 8,1129(1970)
60. J.R.Sandercock; Solid State Comm. 26,547(1978)
61. N.L.Rowell and G.I.Stegman; Phys.Rev.Letters 41,970(1978)
62. V.Bortolani, F.Nizzoli, G.Santoro, A.Marvin,and J.R.Sandercock; Phys.Rev.Letters 43,224(1979)
63. K.H.Rieder and E.M.Hörl; Phys.Rev.Letters 20,209(1968)
64. K.H.Rieder and W.Drexel; Phys.Rev.Letters 34,148(1975)
65. S.S.Fisher and J.R.Bledsoe; J.Vac.Sci.Technol. 9,814(1971)
66. J.M.Horne and D.R.Miller; Phys.Rev.Letters 41,511(1978)
67. G.Brusdeylins, R.B.Doak, and J.P.Toennies; Phys.Rev.Letters 44,1417(1980)
68. G.Brusdeylins, R.B.Doak, and J.P.Toennies; Phys.Rev.Letters 46,437(1981)

69. R.B.Doak,U.Harten,and J.P.Toennies; Phys.Rev.Letters 51,578(1983)
70. K.D.Gibson and S.J.Sibener; Faraday Disc.Chem.Soc.80(1985)
71. K.Kern ,R.David ,R.L.Palmer ,G.Comsa ,and T.S.Rahman; Phys.Rev.B, in Druck
72. H.Boersch,J.Geiger,and W.Stichel; Zs.f.Physik 212,130(1968)
73. H.Ibach; Phys.Rev.Letters 24,1416(1970)
74. H.Ibach and D.Bruchmann; Phys.Rev.Letters 41,958(1978)
75. S.Lehwald, J.M.Szeftel, H.Ibach, T.S.Rahman, and D.L.Mills; Phys.Rev.Letters 50,518(1983)
76. J.M.Szeftel, S.Lehwald, H.Ibach, T.S.Rahman, J.E.Black,and D.L.Mills; Phys.Rev.Letters 51,268(1983)
77. S.Lehwald,M.Rocca,H.Ibach,and T.S.Rahman; Phys.Rev. B31,3477(1985)
78. N.Cabrera,V.Celli,and J.R.Manson; Phys.Rev.Letters 22,346(1969)
79. J.P.Toennies and K.Winkelmann; J.Chem.Phys. 66,3965(1977)
80. G.Brusdeylins,H.D.Meyer,J.P.Toennies,and K.Winkelmann; Rarefied Gas Dynamics,AIAA,NewYork,p.1047(1977)
81. K.Kern,R.David,and G.Comsa; Rev.Sci.Instr. 56,372(1985)
82. K.Kern; Diplomarbeit,Universität Bonn(1984)
83. J.P.Anderson; in "Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics", Dekker,NewYork(1974)
84. J.H.Weare; J.Chem.Phys. 61,2900(1974)
85. B.Poelsema,R.L.Palmer,G.Mechtersheimer,and G.Comsa; Surf.Sci. 117,60(1982)
86. J.P.Toennies; in "Springer Series in Chemical Physics 21",p.208, Berlin(1982)
87. A.C.Levi; Il Nuovo Cimento 54B,357(1984)
88. V.Celli,G.Benedek,U.Harten,J.P.Toennies,R.B.Doak,and V.Bortolani; Surf.Sci. 143,L376(1984)
89. A.C.Levi and H.Suhl; Surf.Sci. 88,221(1979)
90. V.Bortolani,A.Franchini,N.Garcia,F.Nizzoli,and G.Santoro; Phys.Rev. B28,7358(1983)

91. G.Armand,J.Lapujoulade,and Y.Lejay; Surf.Sci. 63,143(1977)
92. G.Armand and J.R.Manson; Surf.Sci. 80,532(1979)
93. H.Hoinkes,H.Nahr,and H.Wilsch; Surf.Sci. 33,516(1972)
94. H.Ibach;in "Proc.9th Int.Vac.Congress",Madrid,p.17(1983)
95. L.Mattera, C.Salvo, S.Terreni, F.Tommasini, and U.Valbusa; Phys.Rev. B26,3469(1982)
96. B.Feuerbacher and R.F.Willis; Phys.Rev.Letters 47,526(1981)
97. P.Cantini and R.Tatarek; Phys.Rev. B23,3030(1981)
98. G.Boato, P.Cantini, C.Guidi, R.Tatarek, and G.P.Felcher; Phys.Rev. B20,3957(1979)
99. G.Derry,D.Wesner,W.Carlos, and D.R.Frankl; Surf.Sci. 87,629(1979)
100. G.Brusdeylins,R.B.Doak,and J.P.Toennies; J.Chem.Phys. 75,1784(1981)
101. G.Lilienkamp and J.P.Toennies; Phys.Rev. B26,4752(1982)
102. G.Lilienkamp and J.P.Toennies; J.Chem.Phys. 78,5210(1983)
103. D.Evans, V.Celli, G.Benedek, J.P.Toennies, and R.B.Doak; Phys.Rev.Letters 50,1854(1983)
104. G.Benedek; Phys.Rev.Letters 35,234(1975)
105. G.Benedek, G.Brusdeylins, R.B.Doak, J.G.Skofronick,and J.P.Toennies; Phys.Rev. B28,2104(1983)
106. G.Benedek, G.Brusdeylins, J.P.Toennies, and R.B.Doak; Phys.Rev. B27,2488(1983)
107. M.Rocca; Jül-Report 2000(1985)
108. I.Langmuir; J.Amer.Chem.Soc. 40,1361(1938)
109. R.E.Peirls; Helv.Phys.Acta 7,Suppl.II,81(1934); Am.Inst.Henri Poincare 5,177(1935)
110. L.Onsager; Phys.Rev.65,117(1944)
111. L.D.Landau; in "Collected Papers of L.D.Landau",chap.29,Pergamon, Oxford(1965)
112. J.M.Kosterlitz and D.J.Thouless; J.Phys. C5,L124(1972); J.Phys. C6,1181(1973)

113. J.M.Kosterlitz and D.J.Thouless; in "Progress in Low Temperature Physics 7b",chap.5,North-Holland,Amsterdam(1978)
114. J.M.Kosterlitz; in "Phase Transitions in Surface Films",p.193, Plenum,NewYork(1980)
115. F.F.Abraham; Phys.Rev.Letters 44,464(1980)
116. K.H.Lau; Solid State Comm. 28,757(1978)
117. K.H.Lau and W.Kohn; Surf.Sci. 65,607(1977)
118. F.Bloch; Zs.f.Physik 74,295(1932)
119. M.Nielsen, J.Als-Nielsen, J.Bohr, and J.P.McTague; Phys.Rev.Letters 47,582(1981)
120. K.Kjaer, M.Nielsen, J.Bohr, H.J.Lauter, and J.P.McTague; Phys.Rev. B26,5168(1982)
121. F.C.Frank and J.H.Van der Merwe; Proc.Roy.Soc.London 198,205(1949)
122. V.L.Pokrovsky and L.Talapov; Phys.Rev.Letters 49,1169(1982)
123. V.L.Pokrovsky and L.Talapov; Sov.Phys.-JETP 51,134(1980)
124. V.L.Pokrovsky and L.Talapov; Solid State Comm. 33,749(1980)
125. S.Mandelstam; Phys.Rev. D11,3026(1975)
126. A.Luther and V.J.Emery; Phys.Rev.Letters 33,589(1974)
127. M.Jaubert, A.Glachant, M.Bienfait, and G.Boato; Phys.Rev.Letters 46,1679(1981)
128. A.R.Kortan, A.Erbil, R.J.Birgeneau, and M.S.Dresselhaus; Phys.Rev.Letters 49,1427(1982)
129. P.Bak; in "Solitons and Condensed Matter Physics",Springer,Berlin (1979)
130. P.Bak,D.Mukamel,J.Villain,and K.Wentowska; Phys.Rev. B19,1610(1979)
131. P.Bak and D.Mukamel; Phys.Rev. B19,1604(1979)
132. J.Villain and M.B.Gordon; Surf.Sci. 125,1(1983)
133. D.E.Moncton, P.W.Stephens, R.J.Birgeneau, P.M.Horn, and G.S.Brown; Phys.Rev.Letters 46,1533(1981)
134. P.W.Stephens, P.A.Heiney, R.J.Birgeneau, P.M.Horn, D.E.Moncton,and G.S.Brown; Phys.Rev. B29,3512(1984)

135. S.N.Coppersmith,D.S.Fisher,B.I.Halperin,P.A.Lee,and W.F.Brinkman;
Phys.Rev.Letters 46,549(1981); 46,869(E)
136. S.N.Coppersmith,D.S.Fisher,B.I.Halperin,P.A.Lee,and W.F.Brinkman;
Phys.Rev. B25,349(1982)
137. F.F.Abraham,S.W.Koch,and W.E.Rudge; Phys.Rev.Letters 49,1830(1982)
138. F.F.Abraham, W.E.Rudge, D.J.Auerbach, and S.W.Koch; Phys.Rev.Letters
52,445(1984)
139. F.D.M.Haldane,P.Bak,and T.Bohr; Phys.Rev. B28,2743(1983)
140. P.Bak;in "Springer Series in Chemical Physics 35",p.317,Berlin(1985)
141. M.Kardar and A.N.Berker; Phys.Rev.Letters 48,1552(1982)
142. D.A.Huse and M.E.Fisher; Phys.Rev. B29,239(1984)
143. P.Bak and T.Bohr; Phys.Rev. B27,591(1983)
144. H.J.Schulz; Phys.Rev. B28,2746(1983)
145. T.Bohr; Phys.Rev. B25,6981(1982)
146. T.Bohr, V.L.Pokrovsky, and A.L.Talapov; Pis'ma Zh.Eksp.Theor.Fiz.
35,165(1982)
147. M.B.Gordon and J.Villain; J.Phys. C18,3919(1985)
148. K.Kern,R.David,R.L.Palmer,and G.Comsa; Phys.Rev.Letters,in press
149. A.D.Novaco and J.P.McTague; Phys.Rev.Letters 38,1286(1977)
150. A.D.Novaco and J.P.McTague; J.Phys.(Paris) 38,C4,116(1977)
151. J.P.McTague and A.D.Novaco; Phys.Rev. B19,5299(1979)
152. C.G.Shaw,S.C.Fain Jr.,and M.D.Chin; Phys.Rev.Letters 41,955(1978)
153. K.L.D.Amico, D.E.Moncton, E.D.Specht, R.J.Birgeneau, S.E.Nagler, and
P.M.Horn; Phys.Rev.Letters 53,2250(1984)
154. S.Calisti,J.Suzanne,and J.A.Venables; Surf.Sci. 115,455(1982)
155. T.Aruga,H.Tochihara,and Y.Murata; Phys.Rev.Letters 52,1794(1984)
156. D.L.Doering and S.Semancik; Phys.Rev.Letters 53,66(1984)
157. K.Kern,R.L.Palmer,R.David,and G.Comsa; wird veröffentlicht
158. J.Villain; Phys.Rev.Letters 41,36(1978)

159. H.Shiba; J.Phys.Soc.Japan 46,1852(1979)
160. M.B.Gordon and J.Villain; J.Phys. C15,1817(1982)
161. C.R.Fuselier,J.C.Raich,and N.S.Gillis; Surf.Sci. 92,667(1980)
162. D.L.Doering; J.Vac.Sci.Technol. A3,809(1985)
163. R.P.Feynman; unveröffentlicht
164. B.I.Halperin and D.R.Nelson; Phys.Rev.Letters 41,121(1978);
41,519(E)
165. D.R.Nelson and B.I.Halperin; Phys.Rev. B19,2457(1979)
166. A.P.Young; Phys.Rev. B19,1855(1979)
167. D.R.Frenkel and J.P.McTague; Phys.Rev.Letters 42,1632(1979)
168. A.D.Novaco and P.Shea; Phys.Rev. B26,284(1982)
169. S.Toxvaerd; Phys.Rev.Letters 44,1002(1980)
170. F.F.Abraham; Phys.Rev.Letters 50,978(1983)
171. A.Barker,D.Henderson,and F.F.Abraham; Physica 106A,226(1981)
172. F.F.Abraham; Phys.Rev. B23,6145(1981)
173. J.M.Philips,L.W.Bruch,and R.D.Murphy; J.Chem.Phys. 75,5079(1981)
174. F.F.Abraham; Phys.Rep. 80,339(1981)
175. A.F.Bakker,C.Bruin,and H.J.Hilhorst; J.Low.Temp.Phys. 24,155(1976)
176. G.B.Huff and J.G.Dash; J.Low.Temp.Phys. 24,155(1976)
177. A.Glachant, J.P.Coulomb, M.Bienfait, and J.G.Dash; J.Phys. (Paris)
40,L543(1979)
178. S.B.Hurlbut and J.G.Dash; Phys.Rev.Letters 53,1931(1984)
179. J.Stoltenberg and O.E.Vilches; Phys.Rev. B22,2920(1980)
180. P.A.Heiney, R.J.Birgeneau, G.S.Brown, P.M.Horn, D.E.Moncton, and
P.W.Stephens; Phys.Rev.Letters 48,104(1982)
181. T.F.Rosenbaum, S.E.Nagler, P.M.Horn, and R.Clarke; Phys.Rev.Letters
50,1791(1983)
182. P.W.Stephens, P.A.Heiney, R.J.Birgeneau, P.M.Horn, D.E.Moncton, and
G.S.Brown; Phys.Rev. B29,3512(1984)

183. M.Bretz, G.B.Huff, and J.G.Dash; Phys.Rev.Letters 28,789(1972)
184. R.L.Elgin and D.L.Goodstein; Phys.Rev. A9,2657(1974)
185. H.Lauter, H.Wiechert, and R.Feile; Phys.Rev. B25,3410(1982)
186. A.Thomy and X.Duval; J.Chim.Phys. 67,1101(1970)
187. M.Bretz, J.G.Dash, D.C.Hickernell, E.D.McLean, and O.E.Vilches; Phys.Rev. A8,1589(1973)
188. M.Nielsen, J.P.McTague, and L.Passel; in "Phase Transitions in Surface Films", p.127, Plenum, New York (1980)
189. M.Nielsen, J.Bohr, K.Kjaer, J.Als-Nielsen, and J.P.McTague; Nucl.Inst. and Methods 208,549(1983)
190. M.B.Webb and L.W.Bruch; in "Interfacial Aspects of Phase Transformations", p.365, D.Reidel, Dordrecht (1982)
191. H.H.Farrel, M.Strongin, and J.M.Dickey; Phys.Rev. B6,4703(1972)
192. B.Poelsema, L.K.Verheij, and G.Comsa; Phys.Rev.Letters 51,2410(1983)
193. B.Poelsema, L.K.Verheij, and G.Comsa; Surf.Sci. 152/153,851(1985)
194. B.Poelsema and G.Comsa; Faraday Disc.Chem.Soc. 80(1985)
195. B.Poelsema, L.K.Verheij, and G.Comsa; Phys.Rev.Letters 49,1731(1982)
196. G.Comsa, R.David, and B.J.Schumacher; Surf.Sci. 85,45(1979)
197. G.Comsa, R.David, and B.J.Schumacher; Rev.Sci.Instr. 52,789(1981)
198. U.Linke and B.Poelsema; J.Phys. E18,26(1985)
199. M.Mundschau and R.Vanselow; Surf.Sci. 157,87(1985)
200. B.Poelsema, S.T.deZwart, and G.Comsa; Phys.Rev.Letters 49,578(1982)
201. L.K.Verheij, B.Poelsema, and G.Comsa; Surf.Sci. 162,858(1985)
202. B.Poelsema, R.L.Palmer, G.Mechtersheimer, and G.Comsa; Surf.Sci. 117,60(1982)
203. B.Poelsema, L.K.Verheij, and G.Comsa; Phys.Rev.Letters 53,2500(1984)
204. W.R.Lambert, M.J.Cardillo, P.L.Trevor, and R.B.Doack; Surf.Sci. 145,519(1984)
205. G.Brusdeylins, R.B.Doack, and J.P.Toennies; Phys.Rev. B27,3662(1982)

206. H.D.Meyer; Surf.Sci. 104,117(1981)
207. E.Zaremba and W.Kohn; Phys.Rev. B13,2270(1976)
208. N.Esbjerg and J.K.Norskov; Phys.Rev.Letters 45,807(1980)
209. N.D.Lang and J.K.Norskov; Phys.Rev. B27,4612(1983)
210. V.Bortolani,A.Franchini,and G.Santoro; in "Springer Series in Surface Science 3",p.92,Berlin(1985)
211. K.H.Rieder and N.Garcia; Phys.Rev.Letters 49,43(1982)
212. J.Lapujoulade,J.Perreau,and A.Kora; Surf.Sci. 129,59(1983)
213. G.Armand and J.R.Manson; Phys.Rev.Letters 53,1112(1984)
214. J.M.Horne and D.R.Miller; J.Vac.Sci.Technol. 13,351(1976)
215. U.Harten,J.P.Toennies,and Ch.Wöll; Faraday Disc.Chem.Soc. 80(1985)
216. V.Bortolani, G.Santoro, U.Harten, and J.P.Toennies; Surf.Sci. 148,82(1984)
217. M.Cates and D.R.Miller; Phys.Rev. B28,3615(1983)
218. J.P.Toennies; unveröffentlicht
219. J.Lapujoulade and Y.Lejay; J.Phys.Lettres 38,L303(1977)
220. V.Bortolani; private Mitteilung
221. M.Rocca,S.Lehwald,H.Ibach,and T.S.Rahman; Surf.Sci. 138,L123(1984)
222. M.Wuttig,R.Franchy,and H.Ibach; wird veröffentlicht
223. T.S.Rahman; private Mitteilung
224. G.Armand; Solid State Comm. 48,261(1983)
225. P.R.Norton; Surf.Sci. 47,98(1975)
226. J.L.Gland; Surf.Sci. 93,487(1980)
227. J.L.Gland,B.A.Sexton,and G.B.Fisher; Surf.Sci. 95,987(1980)
228. R.Ducros and R.P.Merill; Surf.Sci. 55,227(1975)
229. C.E.Smith,J.P.Biberian,and G.A.Somerjai; J.Catalysis 57,426(1979)
230. R.W.McCabe and L.D.Schmidt; Surf.Sci. 65,189(1977)

231. T.Matsushima,D.B.Almy,andJ.M.White; Surf.Sci. 104,625(1977)
232. H.Niehus and G.Comsa; Surf.Sci. 93,L147(1981)
233. H.Niehus and G.Comsa; Surf.Sci. 102,L14(1982)
234. J.L.Gland and V.N.Korchak; Surf.Sci. 75,733(1978)
235. C.T.Campbell,G.Ertl,H.Kuipers,and J.Segner; Surf.Sci. 107,220(1981)
236. H.P.Bonzel,A.M.Franken,and G.Pirug; Surf.Sci. 104,625(1981)
237. H.Steininger,S.Lehwald,and H.Ibach; Surf.Sci. 123,1(1982)
238. J.C.Cheston; Platinum Metals Rev. 9,51(1965)
239. W.H.Weinberg,D.R.Monroe,V.Lampton,and R.P.Merill;J.Vac.Sci.Technol. 14,444(1977)
240. B.Poelsema; private Mitteilung
241. E.Kikuchi,P.C.Flynn,and S.E.Wanke; J.Catalysis 34,132(1974)
242. C.R.Helms,H.P.Bonzel,and S.Kelemen; J.Chem.Phys. 65,1773(1976)
243. J.E.Black; private Mitteilung
244. K.Kern,R.David,R.L.Palmer,G.Comsa,and T.S.Rahman; in Vorbereitung
245. G.Benedek and G.Nardelli; Phys.Rev. 155,1004(1967)
246. T.S.Rahman,W.Daum,S.Lehwald,M.Rocca,and H.Ibach;wird veröffentlicht
247. P.W.Palmberg; Surf.Sci. 25,598(1971)
248. A.Ignatiev,A.V.Jones,and T.N.Rhodin; Surf.Sci. 30,573(1972)
249. M.A.Chesters,M.Hussain,and J.Pritchard; Surf.Sci. 35,161(1973)
250. B.E.Nieuwenhuys,D.Th.Meijer,and W.M.H.Sachtler; Phys.Stat.Solidi A24,115(1974)
251. G.McElhiney,H.Papp,and J.Pritchard; Surf.Sci. 54,617(1976)
252. R.H.Roberts and J.Pritchard; Surf.Sci. 54,686(1976)
253. P.I.Cohen,J.Unguris,and M.B.Webb; Surf.Sci. 58,429(1976)
254. K.Christman,and J.Demuth; Surf.Sci.120,291(1982)
255. J.Unguris,L.W.Bruch,E.R.Moog,and M.B.Webb; Surf.Sci. 87,415(1979)

- 256. L.W.Bruch, J.Unguris, and M.B.Webb; Surf.Sci. 87,437(1979)
- 257. L.W.Bruch and J.M.Phillips; Surf.Sci. 91,1(1980)
- 258. K.Hermann, J.Noffke, and K.Horn; Phys.Rev. B22,1022(1980)
- 259. J.Unguris, L.W.Bruch, E.R.Moog, and M.B.Webb; Surf.Sci. 109,522(1981)
- 260. J.Unguris, L.W.Bruch, and M.B.Webb; Surf.Sci. 114,219(1982)
- 261. A.Glachant, M.Jaubert, M.Bienfait, and G.Boato; Surf.Sci. 115,219(1981)
- 262. R.Miranda, S.Daiser, K.Wandelt, and G.Ertl; Surf.Sci. 131,61(1983)
- 263. K.Wandelt and J.E.Hulse; J.Chem.Phys. 80,1340(1984)
- 264. E.R.Moog and M.B.Webb; Surf.Sci. 148,338(1984)
- 265. A.Glachant, M.Bienfait, and M.Jaubert; Surf.Sci. 148,L665(1984)
- 266. L.W.Bruch; Surf.Sci. 125,194(1983)
- 267. G.Schönhense, A.Eyers, U.Friess, F.Schäfers, and U.Heinzmann;
Phys.Rev.Letters 54,547(1985)
- 268. S.Raaen, M.Ruckman, and M.Strongin; Phys.Rev. B31,623(1985)
- 269. T.Mandel, G.Kaindl, M.Domke, W.Fischer, and W.Schneider; Phys.Rev.
Letters 55,1638(1985)
- 270. J.M.Phillips and L.W.Bruch; J.Chem.Phys. 83,3660(1985)
- 271. Landolt-Börnstein, Teil 4, p.180, Springer, Berlin(1961)
- 272. T.L.Hill; J.Chem.Phys. 17,520(1949)
- 273. G.L.Price and J.A.Venables; Surf.Sci. 59,509(1976)
- 274. L.W.Bruch; unveröffentlicht
- 275. J.G.Dash; Films on Solid Surfaces, Academic, New York(1975)
- 276. M.B.Webb and L.W.Phillips; in "Interfacial Aspects of Phase
Transformations", p.365, Reidl, Dordrecht(1982)
- 277. J.A.Barker, R.O.Watts, J.K.Lee, T.P.Schäfer, and Y.T.Lee; J.Chem.Phys.
61,3081(1974)
- 278. N.D.Lang; Phys.Rev.Letters 46,842(1981)
- 279. J.Suzanne, J.P.Coulomb, and M.Bienfait; Surf.Sci. 44,141(1974)

- 280. J.R.Sams Jr.,G.Constabaris,and G.D.Halsey;J.Chem.Phys.64,1689(1960)
- 281. J.Ibanez,N.Garcia,and J.M.Rojo; Phys.Rev. B28,3164(1983)
- 282. H.Jonsson,J.H.Weare,and A.C.Levi; Phys.Rev. B30,2241(1984)
- 283. B.Gumhalter and W.K.Liu; Surf.Sci. 148,371(1984)
- 284. L.K.Verheij,B.Poelsema,and G.Comsa; Surf.Sci. 162,858(1985)
- 285. R.J.Birgeneau, G.S.Brown, P.M.Horn, D.E.Moncton, and P.W.Stephens;
J.Phys. C14,L49(1981)
- 286. D.E.Moncton, P.W.Stephens, R.J.Birgeneau, P.M.Horn, and G.S.Brown;
Phys.Rev.Letters 46,1533(1981)
- 287. E.D.Specht, M.Sutton, R.J.Birgeneau, D.E.Moncton, and P.M.Horn;
Phys. Rev. B30,1589(1984)
- 288. M.Grunze, P.H.Kleban, W.N.Unertl, and F.S.Rys; Phys.Rev. Letters
51,582(1983)
- 289. M.Schöbinger and F.F.Abraham; Phys.Rev. B31,4590(1985)
- 290. M.Schöbinger and S.W.Koch; Zs.f.Physik B53,233(1983)
- 291. S.W.Koch and F.F.Abraham; Helv.Phys.Acta 56,755(1983)
- 292. R.G.Caflish,A.N.Berker,and M.Kardar; Phys.Rev. B31,4527(1985)
- 293. M.Kardar and A.N.Berker; Phys.Rev.Letters 48,1552(1982)
- 294. A.N.Berker,S.Ostlund,and F.A.Putman; Phys.Rev. B17,3650(1978)
- 295. M.Bienfait; Surf.Sci. 89,13(1979)
- 296. K.D.Gibson and S.J.Sibener; Phys.Rev.Letters 55,1514(1985)
- 297. K.D.Gibson, S.J.Sibener, B.M.Hall, D.L.Mills, and J.E.Black;
J.Chem.Phys. 83,4256(1985)
- 298. J.A.Venables and G.D.T.Spiller; in "Surface Mobilities on Solid
Materials",Plenum,NewYork(1982)
- 299. D.E.Sullivan and M.M.Telo da Gama; in "Fluid Interfacial Phenomena",
Wiley,NewYork(1985)
- 300. J.G.Dash; Phys.Rev. B15,3136(1977)
- 301. R.E.Peirls; Phys.Rev. B18,2013(1978)
- 302. R.Pandit,M.Schick,and M.Wortis; Phys.Rev. B26,5112(1982)

303. J.L.Senguin, J.Suzanne, M.Bienfait, J.G.Dash, and J.A.Venables;
Phys.Rev. Letters 51,122(1983)
304. J.Krim,J.G.Dash,and J.Suzanne; Phys.Rev.Letters 52,640(1984)
305. M.Bienfait, J.L.Senguin, J.Suzanne, E.Lerner, J.Krim, and J.G.Dash;
Phys.Rev. B29,983(1984)
306. M.Bienfait; Surf.Sci. 162,411(1985)
307. P.Korpiun and E.Lüscher; in "Rare Gas Solids",Academic,London(1977)
308. U.Harten,J.P.Toennies,and Ch.Wöll; Phys.Rev.Letters54,2619(1985)
309. J.P.McTague,M.Nielsen,and L.Passel;in "Chemistry and Physics of So-
lid Surfaces",CRC Press,Boca Raton(1979)
310. B.F.Mason and B.R.Williams; Phys.Rev.Letters 46,1138(1981)
311. H.Ibach; J.Vac.Sci.Technol. 20,574(1982)
312. G.Vidali and M.W.Cole; Surf.Sci. 110,10(1981)
313. G.Vidali, M.W.Cole, S.Rauber, andJ.R.Klein; Chem.Phys.Letters
95,213(1983)
314. H.Hoinkes,Rev.Mod.Phys.52,293(1980)
315. J.E.Black; private Mitteilung
316. R.E.Stickney; Adv.At.Mol.Phys. 3,143(1967)

Danksagung

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. George Comsa, der diese Arbeit angeregt hat und es mir ermöglichte, sie am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchzuführen. Sein großes Engagement, das in unzähligen Diskussionen und Ratschlägen seinen Ausdruck fand, hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden in enger Zusammenarbeit mit Dr. Rudolf David und Dr. Robert L. Palmer durchgeführt. Beiden gilt mein Dank für die stete Diskussionsbereitschaft, sowie für viele wertvolle Hinweise bei der Durchführung und Auswertung der Experimente.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Dr. Bene Poelsema, Prof. Dr. Talat S. Rahman, Prof. Dr. Vittorio Celli, Dr. Johan K. Fremerey, Dr. Laurens K. Verheij und Peter Zeppenfeld für viele nützliche Hinweise und Diskussionen.

Herrn Karl Veltmann gilt mein Dank für die technische Hilfe und die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen in dieser Arbeit.

Prof. Dr. Talat S. Rahman, Prof. Dr. J.E. Black und Prof. Dr. V. Bortolani danke ich für die Mitteilungen von nicht veröffentlichten Ergebnissen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Frau Ruth Hoven für die prompte Ausführung der Fotoarbeiten und Frau Maria Kober für die Sorgfalt bei der Erstellung des Manuskriptes.

Allen Genannten möchte ich für die große Geduld mit einem etwas hektischen Zeitgenossen danken.

