



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

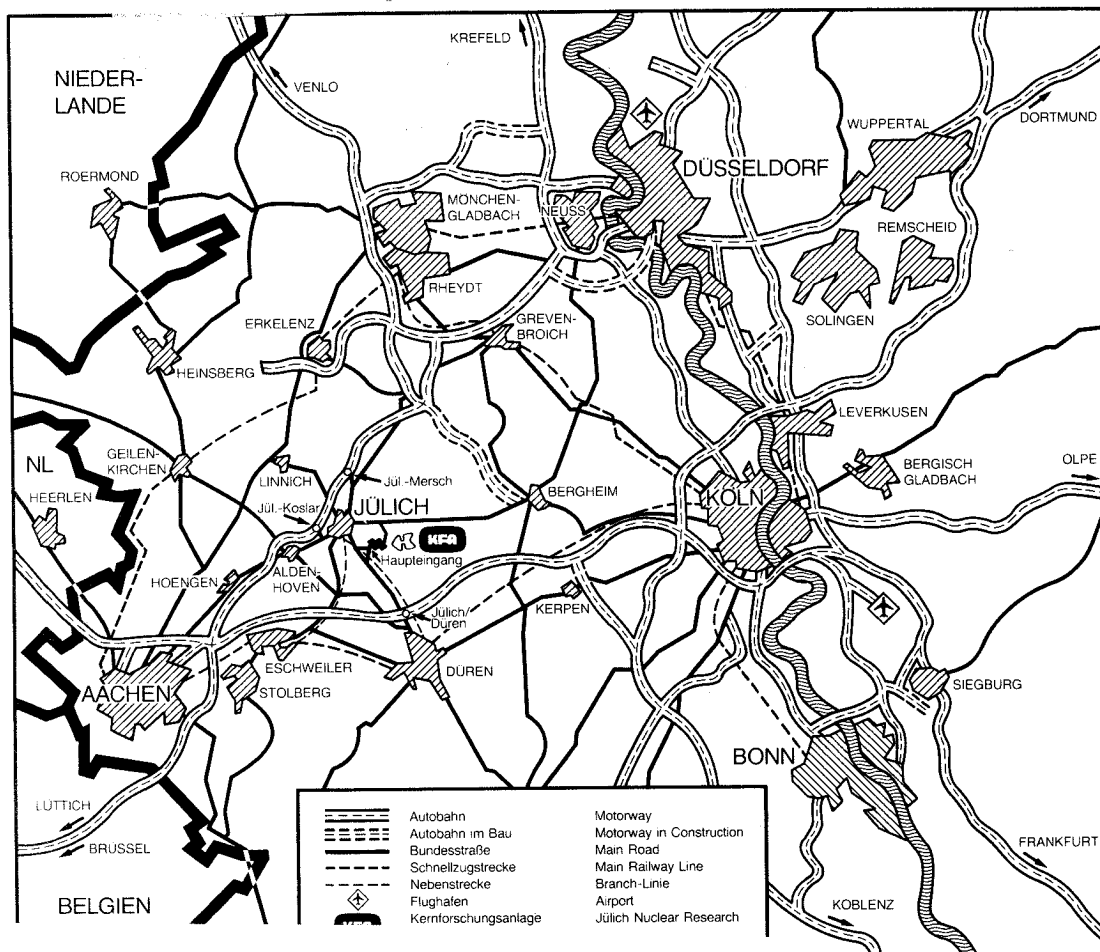
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Phasenübergänge und Dynamik
von Festkörperoberflächen
und physisorbierten Schichten**

von

Peter Zeppenfeld

Jül-2305
August 1989
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2305
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jüli-2305
 D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Phasenübergänge und Dynamik von Festkörperoberflächen und physisorbierten Schichten

von

Peter Zeppenfeld

D 5 (Diss. Universität Bonn)

Abstract

Structural and dynamical properties of surfaces and of thin physisorbed films have been investigated: thermal He-scattering has been used to study the clean Cu(110) surface and rare gas adlayers adsorbed on Pt(111), while quasielastic neutron scattering has been used to investigate surface diffusion and melting of thin methane films on graphite.

The measurement of the surface phonon dispersion on Cu(110) reveals a significant change of the force field in the vicinity of the surface. The experimental data have been analyzed by comparison with a simple lattice dynamical calculation. Good overall quantitative agreement is obtained by taking into account the large lattice relaxation of the Cu(110) surface and including an anisotropic surface stress within the topmost atomic layer.

The thermal behaviour of the Cu(110) surface is characterized by a strong decrease of the coherently scattered He-diffraction intensities above $T \sim 550$ K. An analysis of the diffraction peak profiles and the diffuse elastically scattered intensities, however, shows that this thermal anomaly cannot be explained by a structural change at the surface; in particular, a surface roughening transition below 900 K can be ruled out. Supported by inelastic He-scattering experiments, the thermal behaviour can instead be explained by an enhanced surface anharmonicity leading to an enlarged mean square displacement of the surface atoms. This result is confirmed by theoretical calculations of the dynamical He-scattering cross section; in addition, estimates of the magnitude of the surface anharmonicity are obtained.

Rare gas layers physisorbed on the Pt(111) surface in the submonolayer coverage regime exhibit a variety of structural phases and corresponding phase transitions. For the first time high order commensurate (HOC) phases were observed in Kr and Ar adlayers. The thermal expansion of the adlayer as determined from thermal He-diffraction patterns has been used as an experimental criterium to distinguish between HOC and incommensurate (I) phases. In addition, from the superstructure of the He-diffraction pattern a $(5 \times 5)R0^\circ$ HOC unit cell with a 12-atomic basis is deduced for Kr and a $(4 \times 4)R0^\circ$ -structure with 9 atoms per unit cell for Ar. In both cases the HOC-phases are formed in a first order structural phase transition through the compression of the adlayer when increasing the coverage above a critical value (0.85 and 0.75 of a monolayer for Kr and Ar, respectively). While for Kr the structure at lower coverage is incommensurate, there is experimental evidence for further HOC-phases also at lower coverage in Ar adlayers.

Small amounts of preadsorbed impurity atoms (H, CO, Xe) strongly influence the structure of the Kr and Ar adlayers. Concentrations as low as 0.2% of a monolayer lead to a rotation of the azimuthal orientation of the adlayer with respect to the Pt substrate by 30° . It could be demonstrated that the influence of impurities on the

nucleation and final orientation of the adlayer does not depend on the chemical nature of the impurity but originates from the decoration of the surface steps on the Pt(111) substrate.

The lattice dynamics of thin physisorbed rare gas films (Ar, Kr and Xe) on Pt(111) has been studied as a function of film thickness (1 to 25 monolayers). The dispersion of the mainly vertically polarized surface phonons accessible to He-scattering exhibit a discrete evolution from a nearly dispersionless adlayer mode for the monolayer towards a Rayleigh wave dispersion for the 25-layer films. This behaviour can be explained by the layer-by-layer growth mode of the rare gases on Pt(111). A strong vibrational coupling is observed between the rare gas adlayers and the Pt substrate, leading to a hybridization of the adlayer mode with the Pt Rayleigh wave and a linewidth broadening due to the coupling of the adlayer phonons to the Pt bulk phonons. In addition, the influence of the van Hove singularity of the density of states at the longitudinal bulk band edge of the substrate on the Ar monolayer phonons could be observed experimentally. Treating the Pt substrate as an elastic continuum and including anharmonic coupling between adlayer atoms an overall quantitative agreement with the experimental data is obtained.

Binary mixtures of the rare gases on Pt(111) have been studied in the submonolayer coverage regime. Above a critical temperature all three systems investigated (Ar-Kr, Kr-Xe and Ar-Xe) form completely mixed, twodimensional stochastic alloys. While Kr-Xe and Ar-Kr mixtures retain a quasi-crystalline order with correlation lengths $\gtrsim 40$ Å, the Ar-Xe alloy has a disordered, amorphous structure. This is explained by the ratio of the atomic radii (0.93 and 0.92 for Ar-Kr and Kr-Xe, respectively and 0.85 for Ar-Xe). The quasi-crystalline structures are characterized by a "mean lattice" parameter which linearly depends on the molar fraction of the constituents of the mixture (Vegard's law). Although positional order is reduced, all mixtures are orientationally well ordered and correlated with the high symmetry directions of the substrate.

Finally the melting transition of thin CH₄(111) films on graphite has been investigated using quasielastic neutron scattering. It is shown that the CH₄(111)-films do surface melt below the bulk melting point. In the temperature regime between 76 and 89 K a quasi-liquid surface film (diffusion constant $D \sim 10^{-5}$ cm²/s) of 1-2 layers is observed. The experimental spectra can be described by jump diffusion on a twodimensional hexagonal lattice. Approaching the bulk melting temperature ($T_M = 90.66$ K) the number of mobile quasi-liquid methane layers rapidly increases and the diffusive motion becomes continuous and isotropic.

Inhaltsverzeichnis

1.0	Einleitung	1
2.0	Experimentelle Methoden	3
2.1	Allgemeines	3
2.2	Untersuchung der Struktur und Dynamik von Festkörperoberflächen	4
2.3	Die Streuung thermischer He-Atome	7
2.3.1	Zweidimensionale Strukturen und He-Beugung	9
2.3.2	Gitterdynamik und inelastische He-Streuung	11
2.4	Die hochauflösende He-Streuapparatur	13
3.0	Struktur und Dynamik der Cu(110)-Oberfläche	17
3.1	Einführung	17
3.2	Oberflächenphononen der Cu(110)-Fläche	19
3.2.1	Experimentelle Ergebnisse	21
3.2.2	Vergleich mit gitterdynamischen Rechnungen	27
3.3	Das thermische Verhalten der Cu(110)-Oberfläche	40
3.3.1	Der Rauigkeitsübergang	40
3.3.2	Experimentelle Ergebnisse	46
4.0	Struktur und Phasenübergänge physisorbierter Edelgasschichten	57
4.1	Einführung	57
4.2	Theoretische Beschreibung struktureller 2D-Phasenübergänge	58
4.3	Der C-I-Phasenübergang des Systems Xe/Pt(111)	62
4.4	Präparation und Charakterisierung der Edelgasschichten	66
4.5	Höherordnungskommensurabilität in Kr- und Ar-Schichten auf Pt(111)	70
4.6	Der Einfluß von Defekten auf das Wachstum zweidimensionaler Strukturen	78
5.0	Wachstum und Dynamik dünner Edelgasfilme auf Pt(111)	85
5.1	Einführung	85
5.2	Wachstumsmodelle; Cluster- und Lagenwachstum	85
5.3	Oberflächenphononen dünner Edelgasfilme	89
5.4	Dynamische Kopplung der Edelgasschichten an die Pt-Unterlage	97
5.5	Anharmonische Effekte adsorbierter Edelgasfilme	102
6.0	Zweidimensionale Edelgasgemischungen	105
6.1	Motivation	105
6.2	Ordnung in zwei Dimensionen	106
6.3	Mischung und Phasenseparation	109
6.4	Die Struktur stochastischer Mischungen: Kr _{1-x} Xe _x /Pt(111)	111

6.5	Der Mischungsübergang der $\text{Ar}_{1-x}\text{Kr}_x$ -Mischung	116
6.6	Amorphe und hexatische Phasen: Die $\text{Ar}_{1-x}\text{Xe}_x$ -Mischung	119
7.0	Oberflächendiffusion und Oberflächenschmelzen von Methanfilmen	123
7.1	Der Schmelzvorgang an Oberflächen und in zwei Dimensionen	123
7.2	Die Methode der quasielastischen Neutronenstreuung	128
7.3	Sprungdiffusion auf ebenen Gittern	133
7.4	Präparation und Charakterisierung des Substrats und der Filme	135
7.5	Selbstdiffusion in dünnen $\text{CH}_4(111)$ -Filmen	139
7.6	Vergleich des Schmelzübergangs auf der (111) und der (100) Fläche	148
8.0	Zusammenfassung	153
	Literaturverzeichnis	157

1.0 Einleitung

In den letzten fünfundzwanzig Jahren hat sich aus der Festkörperphysik ein neuer Forschungszweig entwickelt, welcher sich speziell mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Festkörperoberflächen befaßt.¹

Ein großes Interesse erfährt die Oberflächenforschung heutzutage aufgrund ihrer technologischen Bedeutung. So spielen beispielsweise Metalloberflächen in der heterogenen Katalyse eine entscheidende Rolle, werden Korrosionsschutz oder spezielle Materialeigenschaften durch gezielte Modifikation oder Beschichtung der Werkstoffoberfläche erreicht. Unübersehbar ist die Bedeutung der Halbleiteroberflächen in der Mikroelektronik: die in diesem Zusammenhang entwickelten Verfahren zur Präparation und Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Schichten bilden die Grundlage der fortschreitenden Miniaturisierung elektronischer Bauelemente und sind daher Stützpfeiler der modernen Informationstechnik.

Aber auch die weniger anwendungsorientierte wissenschaftliche Forschung beschäftigt sich ausgiebig mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Festkörperoberflächen. Dieses Interesse besteht zu einem großen Teil an der gestörten Kristallsymmetrie und der reduzierten Dimensionalität der Oberfläche und der damit verbundenen Änderung der strukturellen, dynamischen und elektronischen Eigenschaften gegenüber dem Kristallinneren - wie etwa die strukturelle Umordnung der Atome der obersten Lagen aufgrund der reduzierten Koordinationszahl in der Oberfläche, oder die Ausbildung der für die kristallographische Orientierung der Oberfläche charakteristischen Oberflächenphononen.

Seit den theoretischen Arbeiten von Landau und Peierls /1/ ist bekannt, daß sich die Eigenschaften von zweidimensionalen Festkörpern stark von denen dreidimensionaler Festkörper unterscheiden. Beispielsweise konnten Landau und Peierls zeigen, daß eine im üblichen Sinne definierte langreichweitige kristalline Ordnung in zwei Dimensionen nicht existieren kann. Ebenso unterscheiden sich strukturelle und magnetische Phasenübergänge in zwei Dimensionen häufig drastisch von denen in drei Dimensionen. Dies ist umso interessanter, als in der Beschreibung kritischer Phänomene lediglich die Symmetrie, nicht aber die spezielle Form der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen eingeht - die Dimension spielt dagegen in der Universalität solcher Phasenübergänge eine entscheidende Rolle /2/. In der Tat ist ein Teil des aktuellen Interesses an zweidimensionalen Festkörpern einer theore-

¹ Als Zeichen dieser Entwicklung mag vielleicht die Herausgabe der Fachzeitschrift "Surface Science" gelten: Seit der ersten Ausgabe im Jahre 1964 sind bis heute mehr als zweihundert Bände erschienen.

tischen Arbeit von Kosterlitz und Thouless zu verdanken, die zeigen konnten /3/, daß der Schmelzübergang, der in drei Dimensionen stets streng erster Ordnung, d.h. mit einer latenten (Schmelz-) Wärme verknüpft ist, in zwei Dimensionen kontinuierlich sein kann. Dieses bedeutende Resultat konnte vor einiger Zeit auch experimentell bestätigt werden.

Als Modellsysteme für die experimentelle Untersuchung der Struktur und Phasenübergänge zweidimensionaler Festkörper haben sich physisorbierte Edelgas-schichten auf Graphit oder Metalloberflächen bewährt /4/. Weil die Wechselwirkung zwischen den Edelgasatomen von vergleichsweise einfacher Natur ist, und die Größe und genaue Form dieser Wechselwirkung aus Gasphasenmessungen sehr gut bestimmt wurden /5/, läßt sich an solchen Systemen zweidimensionales Verhalten studieren und auf möglichst direkte und einfache Weise ein Zusammenhang mit den theoretischen Ergebnissen herstellen, um schließlich zu einem umfassenderen Verständnis zweidimensionaler Festkörper zu gelangen. Historisch gesehen haben die Edelgase bereits in der Entwicklung der Festkörperphysik und -chemie in drei Dimensionen als Testsubstanzen für statische und dynamische Strukturkonzepte gedient: kaum ein Lehrbuch der Festkörperphysik, in dem die Bindung in Kristallen, die Gitterdynamik oder lang- und kurzreichweitige Ordnung in Festkörpern oder Flüssigkeiten nicht anhand der Edelgase erläutert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, zum Verständnis der strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Oberflächen und (quasi-) zweidimensionalen Festkörpern beizutragen. Zu diesem Zweck wurden Messungen an der reinen Cu(110)-Oberfläche sowie an den oben erwähnten Modellsystemen physisorbierter Edelgase durchgeführt. Im folgenden Kapitel 2 werden zunächst die wesentlichen experimentellen Grundlagen erläutert. Insbesondere wird auf die Methode der Streuung thermischer Helium-Atome eingegangen, die besonders gut geeignet ist für die Untersuchung der Struktur und der Gitterdynamik von Oberflächen und physisorbierten Schichten. Der größte Teil der Messungen wurde an der im Abschnitt 2.3 beschriebenen Helium-Streuapparat durchgeföhrt. In Kapitel 3 werden die Struktur, die Gitterdynamik sowie das thermische Verhalten der Cu(110)-Oberfläche diskutiert. Die folgenden Kapitel 4 bis 6 beschreiben Helium-Streuuntersuchungen an physisorbierten Edelgasschichten auf der Pt(111)-Fläche: Kapitel 4 behandelt die strukturellen Phasenübergänge in Submonoschichten von Kr und Ar, Kapitel 5 das Wachstum und die Phononen dünner Edelgasfilme und Kapitel 6 die Struktur zweidimensionaler binärer Edelgas-mischungen auf der Pt(111)-Fläche. In Kapitel 7 werden schließlich quasielastische Neutronenstreu-messungen zur Untersuchung des Oberflächen-schmelzens dünner Methanfilme auf Graphit vorgestellt, die am "Institut Laue Langevin" (ILL) durchgeföhrt wurden.

2.0 Experimentelle Methoden

2.1 Allgemeines

Während dreidimensionale (3D) Festkörper seit Beginn dieses Jahrhunderts ausgiebig untersucht werden und die Kristallstruktur, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften sowie die Phononendispersion einer großen Zahl von Stoffen bekannt sind, hat sich die Oberflächenphysik erst in den letzten zwei Jahrzehnten entwickelt. Dies ist allerdings nicht durch ein möglicherweise geringeres Interesse an Festkörperoberflächen zu erklären, denn es ist offensichtlich, daß viele physikalische und chemische Prozesse eben gerade an der Oberfläche und nicht im Inneren des Festkörpers ablaufen; Beispiele sind die heterogene Katalyse oder das Wachstum von Kristallen.

Einer der Gründe für diese späte Entwicklung liegt sicherlich in den hohen experimentellen Anforderungen, die mit der Untersuchung der Eigenschaften von Festkörperoberflächen verbunden sind. Eine wesentliche Voraussetzung solcher Untersuchungen ist die Möglichkeit der Präparation wohldefinierter, sauberer Oberflächen sowie ihre Reinhaltung über längere Zeiträume. Auch die Verfügbarkeit oberflächenempfindlicher Untersuchungsmethoden stellt aufgrund der relativ geringen Zahl von Atomen in einer Oberfläche ($\sim 10^{14}$ Atome/cm²) höchste Anforderungen an die experimentellen Anordnungen. Erst den entscheidenden Entwicklungen der Oberflächenanalytik und der Ultrahochvakuumtechnik ist es zu verdanken, daß heutzutage Oberflächen unter wohldefinierten experimentellen Bedingungen untersucht werden können. So ermöglicht beispielsweise die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und damit die notwendige Kontrolle der Reinheit der Oberfläche. So können auch verschiedene Präparationsmethoden (thermische Behandlung, Ionenbeschuß oder chemische Behandlung) miteinander verglichen und *in situ* getestet werden. Eine einfache Abschätzung mit Hilfe der kinetischen Gastheorie [6] zeigt, daß unter ungünstigen Umständen ein Umgebungsdruck von nur 10^{-9} mbar ausreicht, um innerhalb einer Stunde eine Oberfläche durch Adsorption aus dem Restgas vollständig zu belegen. Aus diesen Gründen werden heutzutage zur Untersuchung von Einkristalloberflächen standardmäßig Ultrahochvakuum (UHV)-Apparaturen mit Basisdrücken besser als 10^{-10} mbar verwendet, mit der Möglichkeit einer *in situ*-Präparation der Oberfläche und gleichzeitiger Kontrolle der Oberflächenqualität.

Bis heute haben sich für die Untersuchung von Oberflächen eine Reihe unterschiedlichster experimenteller Methoden etabliert. Einige dieser Methoden sind bereits aus der "klassischen" Festkörperphysik in drei Dimensionen bekannt; ihre spezielle

Oberflächenempfindlichkeit erhalten diese Methoden entweder durch geeignete Wahl der Substrate (z.B. die in der Neutronenstreuung verwendeten Graphit- oder MgO-Pulver mit großer spezifischer Oberfläche /7/) oder durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen: Bei der Röntgenbeugung läßt sich beispielsweise durch streifenden Einfall die Eindringtiefe der Photonen in den Festkörper verringern, und das gemessene Signal enthält verstärkt Information aus den oberen Schichten /8/. Andere Methoden sind von vornherein für die Untersuchung von Oberflächen prädestiniert, wie beispielsweise die Streuung langsamer Elektronen /6/ oder thermischer He-Atome /9/ sowie die Rastertunnelmikroskopie /10/.

2.2 Untersuchung der Struktur und Dynamik von Festkörperoberflächen

Begriffe wie lang- und kurzreichweitige Ordnung, kristalline oder amorphe Struktur, Gitterschwingungen (Phononen) und Diffusion sind unmittelbar mit der Existenz kondensierter Materie verknüpft. Die Kenntnis der strukturellen und dynamischen Eigenschaften trägt deshalb wesentlich zum Verständnis von Festkörpern und Flüssigkeiten - sowohl in drei wie auch in zwei Dimensionen - bei.

Der wohl am häufigsten beschrittene experimentelle Zugang zur Struktur und Dynamik kondensierter Materie ist die Durchführung eines Streuexperimentes. Zu diesem Zweck werden Sondeteilchen (z.B. Neutronen, Elektronen, Atome oder Photonen) mit definierter Einfallsenergie und -richtung auf die zu untersuchende Probe gerichtet und die, durch die Wechselwirkung mit der Probe hervorgerufene, Änderung der Flugrichtung und Energie der Sondeteilchen gemessen. Die gesamte strukturelle und dynamische Information ist in dem so ermittelten zweifach differentiellen Wirkungsquerschnitt enthalten:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\delta Z}{I_0 \delta\Omega \delta\omega} \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet I_0 die Intensität der einfallenden Sondeteilchen (Anzahl pro Sekunde und cm^2) und δZ die in das Raumwinkelement $\delta\Omega$ gestreuten Teilchen pro Sekunde mit einer (kinetischen) Energie zwischen $\hbar\omega$ und $\hbar(\omega + \delta\omega)$. Im einfachsten Fall hängt der Streuquerschnitt über den Streufaktor $S(\vec{Q}, \omega)$ nur vom Impuls- und Energieübertrag, $\hbar\vec{Q}$ und $\hbar\omega$, zwischen Sondeteilchen und Probe ab. Dabei tritt als Proportionalitätsfaktor lediglich ein kinematischer Term, das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen gestreutem und einfallendem Teilchen, auf sowie die Gesamtzahl der Streuer N :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \frac{k_f}{k_i} S(\vec{Q}, \omega) \quad (2.2)$$

Zur *Strukturbestimmung* betrachtet man in der Regel den elastischen Streuanteil $S(\vec{Q}, \omega = 0)$, d.h. die Verteilung der elastisch gestreuten (gebeugten) Intensität als Funktion des Wellenvektorübertrags $\vec{Q}$:

$$S(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{\ell} f_{\ell}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\vec{r}_{\ell}} \right|^2 \quad (2.3)$$

Dabei läuft die Summe über alle Einzelstreuer ℓ (Atome oder Moleküle) des Festkörpers mit Formfaktor $f_{\ell}(\vec{Q})$ und Position $\vec{r}_{\ell}$. Im Falle einer periodischen Gitterstruktur beobachtet man scharfe Beugungsmaxima, aus deren Position und Intensität sich die Kristallstruktur ermitteln läßt. Je schwächer die Positionskorrelation der Atome im Festkörper ist, desto schwächer und breiter werden die Beugungsmuster und um so schwieriger ist in der Praxis die eindeutige Bestimmung der Struktur aus einem Beugungsexperiment.

Die *dynamischen* Eigenschaften eines Festkörpers lassen sich in einem energieaufgelösten Streuexperiment ermitteln: aus der Energieverteilung der gestreuten Sondeteilchen bei festem Streuvektor $\vec{Q}$ kann man beispielsweise die Anregungsenergien fundamentaler Gitterschwingungen (Phononen) bestimmen (inelastische Streuung) und so auf die interatomaren Kräfte und Kraftkonstanten im Festkörper schließen. Die Phononenenergien hängen in der Regel auch vom Wellenvektorübertrag $\vec{Q}$ ab. Messungen der Energieverteilung zu verschiedenen Streuvektoren $\vec{Q}$ liefern dann diese als *Dispersion* bezeichnete Abhängigkeit $\omega(\vec{Q})$. Aber nicht nur kollektive Schwingungsanregungen lassen sich in einem energieaufgelösten Streuexperiment bestimmen, sondern auch die Diffusion von Atomen im und auf dem Festkörper (quasielastische Streuung). Im Fall elektromagnetischer Wechselwirkung zwischen streuendem Teilchen und Probe lassen sich schließlich, bei höheren Energieüberträgen, auch elektronische Anregungen, wie z.B. Plasmonen oder Intra- und Interbandübergänge anregen.

Für die Auswahl der Sondeteilchen ist entscheidend, daß der Streuquerschnitt hinreichend groß und somit auch meßtechnisch erfaßbar ist. Dazu müssen die physikalischen Größen (de-Broglie-) Wellenlänge λ und kinetische Energie E in der Regel von der gleichen Größenordnung sein wie die Gitterparameter a der zu untersuchenden Struktur (1-10 Å) bzw. die Anregungsenergien beispielsweise der Phononen (1-100 meV). Um auch die Dispersion über einen weiten Bereich der Brillouinzone messen zu können, muß der Wellenvektor der streuenden Teilchen $k = 2\pi/\lambda$ von der gleichen Größenordnung sein wie der Durchmesser der Brillouinzone im reziproken Raum $\sim 2\pi/a$, also auch wieder $\lambda \simeq a$. Abb.2.1 zeigt für einige Sondeteilchen den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Wellenlänge, der sich für Materieteilchen aus der de-Broglie-Beziehung $\lambda = h/(2mE)^{1/2}$ und für elektromagnetische Wellen aus $\lambda = hc/E$ ergibt.

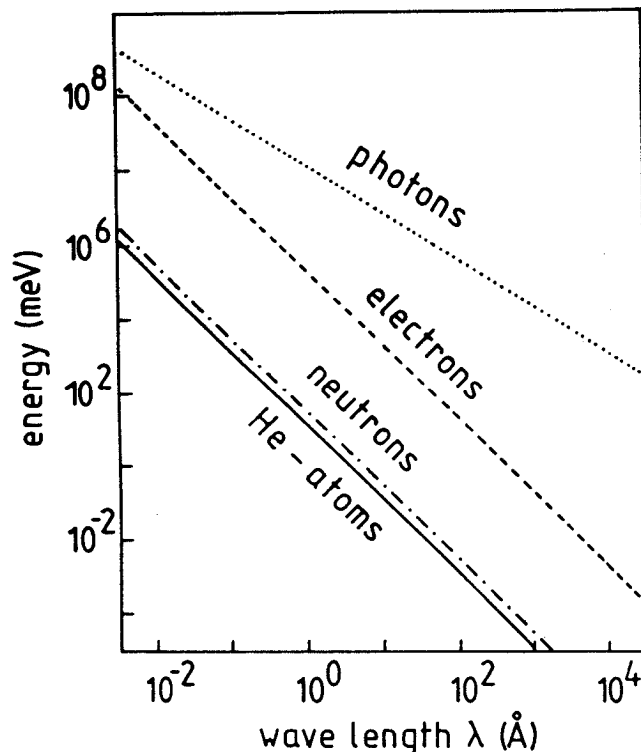


Abb.2.1

Beziehung zwischen Wellenlänge und kinetischer Energie für nichtrelativistische Teilchen (Elektronen, Neutronen, He-Atome) und elektromagnetische Wellen (Photonen).

Besonders vielseitig - und daher beliebt - sind solche Sonden, die sowohl für elastische als auch für inelastische Streuexperimente gleichermaßen verwendbar sind. Dies ist um so wichtiger, als Struktur und Dynamik häufig eng miteinander verknüpft sind. So gehen strukturelle Phasenübergänge oft mit einem "Weichwerden" der Phononen (phonon softening) einher /11/, und beim Schmelzübergang etwa tritt neben dem Verlust der langreichweitigen Ordnung gleichzeitig eine erhebliche Erhöhung der Diffusion auf /12/. Eine in diesem Sinne universelle und viel verwendete Methode zur Untersuchung der Struktur und der Dynamik von 3D-Festkörpern und Flüssigkeiten ist die Streuung thermischer Neutronen. Bei typischen Energien von einigen meV beträgt die Wellenlänge ca. 5 Å.

Bei der Untersuchung *zweidimensionaler* Festkörper, wie Oberflächen oder dünnen (adsorbierten) Schichten, kommt als wichtiges Kriterium für die Wahl der geeigneten Sondeteilchen die spezielle Oberflächenempfindlichkeit hinzu. Wie bereits im vorigen Abschnitt erläutert, lassen sich zwar auch Sonden verwenden, die von Natur aus diese Oberflächenempfindlichkeit nicht besitzen; eine besondere Bedeutung erhalten hier jedoch die von sich aus oberflächensensitiven Methoden. Die "klassische" Oberflächenuntersuchungsmethode ist die Streuung langsamer Elektronen /6/. Bei

Energien von 10-100 eV können die Elektronen unter anderem zur Beugung (LEED) oder für die inelastische Streuung (EELS) verwendet werden. Eine weitere, noch recht junge Methode ist die Streuung thermischer He-Atome. Ähnlich wie thermische Neutronen lassen sich thermische He-Atome gleichermaßen für die Untersuchung der Struktur und der Dynamik einsetzen. Im Gegensatz zu Neutronen besitzen He-Atome jedoch eine extreme Oberflächenempfindlichkeit, was mit der speziellen Art der Wechselwirkung mit der Oberfläche zusammenhängt. Diese und weitere Details der He-Streuung sollen nun im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

2.3 Die Streuung thermischer He-Atome

Bereits im Jahre 1929 konnten Otto Stern und Mitarbeiter /13/ die Beugung von He-Atomen an einer LiF(100)-Kristallfläche beobachten. Damals stand allerdings nicht die Untersuchung der LiF-Oberfläche im Vordergrund, sondern es ging darum, mit diesem Beugungsexperiment die Wellennatur der He-Atome nachzuweisen und die 1923 von de Broglie aufgestellte Beziehung zwischen Wellenlänge und kinetischer Energie, $\lambda = h/(2mE)^{1/2}$, zu verifizieren. Dennoch war mit diesem Experiment die prinzipielle Möglichkeit gezeigt, Atome für die Strukturuntersuchung von Oberflächen zu verwenden, und dieses Potential wurde auch früh erkannt, wie ein Artikel von T.H. Johnson /14/ aus dem Jahre 1931 zeigt:

These experiments are of interest not only because of their confirmation of the predictions of quantum mechanics, but also because they introduce the possibility of applying atom diffraction to investigations of the atomic constitution of surfaces. A beam of atomic hydrogen, for example, with ordinary thermal velocities, has a range of wave-lengths of the right magnitude for this purpose, centering around 1 Å, and the complete absence of penetration of these waves will ensure that the effects observed arise entirely from the outermost atomic layer.

Bis zum Einzug der He-Streuung als Instrument in der Oberflächenphysik dauerte es jedoch noch lange, denn erst während der letzten zehn Jahre hat sich die He-Streuung als Oberflächenuntersuchungsmethode etabliert.

Ein wesentlicher Grund für diese zögerliche Entwicklung war das Problem der Erzeugung intensitätsstarker und monochromatischer Atomstrahlen. Der entscheidende Durchbruch gelang mit der Entdeckung der Düsenstrahlen /15/. Im Gegensatz zu den bis dahin verwendeten effusiven Quellen, sogenannte Knudsen-Zellen, die bei geringen Drücken im 10^{-2} -mbar-Bereich arbeiten, entstehen Düsenstrahlen durch die Expansion eines unter hohem Druck (~ 100 bar) befindlichen Gases durch eine kleine Öffnung von wenigen μm . Die unter diesen Bedingungen vergrößerte Zahl der Stöße der Atome untereinander in der Expansionsregion führt dazu, daß die Geschwindig-

keitsverteilung des Düsenstrahls nicht mehr maxwellartig ist wie im Falle einer effusiven Quelle, sondern wesentlich schärfer - mit einer mittleren Geschwindigkeit

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{5k_B T}{m}} \quad (2.4)$$

und einer Halbwertsbreite die $\Delta v/\bar{v} < 1\%$ erreichen kann (im Falle von Helium). In Gl.(2.4) bedeutet m die Masse der Düsenstrahl-atome und T die Quelltemperatur; k_B ist die Boltzmann-Konstante. Dieser Effekt der Verschmälerung der Geschwindigkeitsverteilung durch Stöße ist für He-Atome wegen ihres außerordentlich großen Stoßquerschnitts besonders ausgeprägt /16/. Interessanterweise ist aber nicht nur die Monochromasie des Düsenstrahls wesentlich besser als die konventioneller Quellen, sondern wegen der verwendeten hohen Drucke und einer stärker nach vorne gerichteten Winkelverteilung erhält man nach Ausblenden des zentralen Anteils bei gleicher Strahldivergenz erheblich höhere Intensitäten. Man kann sich leicht vorstellen, daß diese gleichzeitige Erhöhung der Monochromasie und der Strahlintensität durch die Verwendung von Düsenstrahlen alle Bereiche der Atom- und Molekülstreuung revolutioniert hat, vergleichbar mit der Einführung des Lasers in der Optik.

Die entscheidenden Vorteile thermischer He-Atome als Sondeteilchen für die Analyse der Struktur und Dynamik von Oberflächen und dünner Schichten sind:

1. die extreme Oberflächenempfindlichkeit thermischer He-Atome. Als Neutralteilchen wechselwirken die He-Atome über eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den Elektronen der Oberfläche. Für größere Abstände z von der Oberfläche besitzt das Wechselwirkungspotential einen attraktiven Teil der Form:

$$V_{attr}(z) = -\frac{C_3}{z^3} \quad (2.5)$$

Mit zunehmender Annäherung an die Oberfläche ($z = 0$) erfahren die He-Atome durch die Abstoßung zwischen der Elektronenhülle des He-Atoms und der Oberflächenladung eine starke repulsive Wechselwirkung, von der man annimmt, daß sie proportional der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ ist /17/:

$$V_{rep}(z) = C\rho(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Ein vernünftiger Ansatz für das Atom-Oberflächenpotential ist:

$$V(x,y,z) = V_0 e^{-\kappa(z-\zeta(x,y))} - \frac{C_3}{(z+z_0)^3} \quad (2.7)$$

mit Konstanten V_0 und z_0 , dem sogenannten "softness parameter" κ sowie dem "van-der-Waals-Parameter" C_3 . Man beachte, daß der periodische Teil des Potentials, gegeben durch die Modulation von $\rho(\vec{r})$ parallel zur Oberfläche, $\zeta(x,y)$, nur im repulsiven Teil des Wechselwirkungspotentials auftritt. V_{str} hängt dagegen nur vom senkrechten Abstand z von der Oberfläche ab. Dabei ist die Korrugation ζ nach Gl.(2.6) wie die laterale Modulation der Ladungsdichteverteilung abhängig vom Abstand von der Oberfläche, d.h. abhängig vom klassischen Umkehrpunkt bzw. der Energie des einfallenden Teilchens. Da der klassische Umkehrpunkt der He-Atome einige Ångström vor der Oberfläche liegt und die Atome nicht in die Oberfläche eindringen können, ist auch die Information der gestreuten He-Atome ausschließlich durch die Atome der obersten Schicht bestimmt. Die Beugung der He-Atome ist bedingt durch die Korrugation der Ladungsdichteverteilung vor der Oberfläche.

2. die praktisch absolute Zerstörungsfreiheit der Methode, bedingt durch die geringe Energie thermischer He-Atome (10-100 meV). Diese Eigenschaft ist besonders dann von Bedeutung, wenn schwach gebundene oder empfindliche Strukturen untersucht werden, wie zum Beispiel physisorbierte Schichten mit Bindungsenergien von typischerweise 100-500 meV, die etwa durch den Elektronenstrahl eines gewöhnlichen LEED-Instrumentes desorbiert würden.
3. das "Zusammenpassen" von Wellenlänge und Energie. Diese Eigenschaft wurde bereits im vorigen Abschnitt diskutiert. Im konkreten Fall einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Düse beträgt die Strahlenergie 18.3 meV, entsprechend einer Wellenlänge von 1.06 Å. Diese Werte sind mit typischen Gitterparametern von 2-5 Å und Phononenenergien von Oberflächen-Rayleighwellen am Zonenrand von ca. 10 meV zu vergleichen.

2.3.1 Zweidimensionale Strukturen und He-Beugung

Obwohl wegen der nichttrivialen Form des Wechselwirkungspotentials der zweifach differentielle Streuquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ im allgemeinen stark strukturiert ist, können häufig verhältnismäßig einfache Modelle, wie die kinematische Näherung oder das "corrugated hard wall" Modell /18/, im Vergleich mit den gemessenen Beugungsspektren wertvolle Strukturinformationen liefern. So erhält man beispielsweise für periodische zweidimensionale Strukturen Beugungspeaks für Streuvektoren $\vec{Q}$, deren senkrechte Projektion $\vec{Q}_{||} = (Q_x, Q_y, 0)$ auf die Oberfläche dem reziproken Gitter der Oberfläche angehört:

$$\vec{Q}_{||} = \vec{G}, \quad \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2, \quad h, k \in \mathbb{Z} \quad (2.8)$$

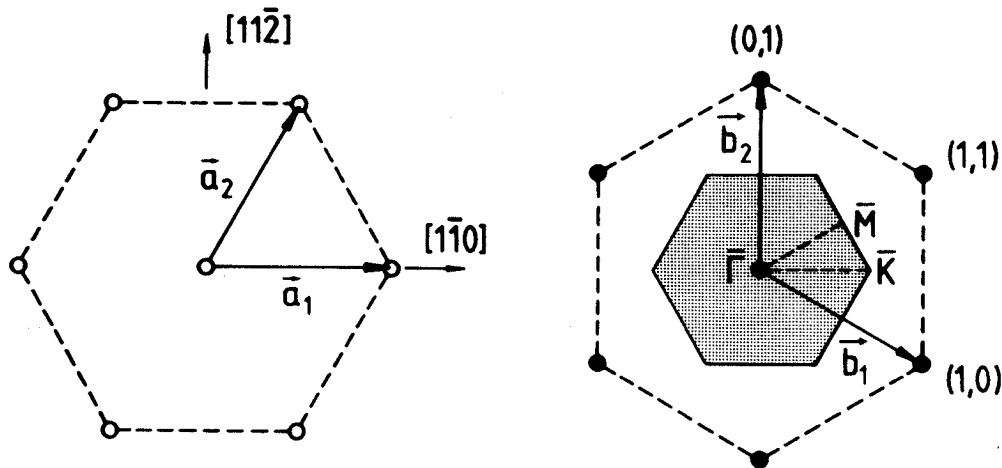


Abb.2.2

Reales und reziprokes Gitter eines hexagonalen Bravaisgitters. Mit eingetragen sind die erste Brillouinzone (schattiert) und die Hochsymmetriepunkte $\bar{\Gamma}$, $\bar{M}$ und $\bar{K}$. Nach Gl.(2.9) gilt $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 4\pi/(\sqrt{3}a)$ wobei $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ ist. Entsprechend den reziproken Gittervektoren $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$ ($h, k \in \mathbb{Z}$) werden die Beugungsreflexe mit (h, k) indiziert.

wobei $\vec{b}_1$ und $\vec{b}_2$ die Basisvektoren des reziproken Gitters sind und mit dem realen Oberflächengitter, mit Basisvektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$, umkehrbar eindeutig über

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad i, j \in \{1, 2\} \quad (2.9)$$

verknüpft sind. Es gelten also dieselben Bedingungen wie in dreidimensionalen Kristallen /19/, lediglich liegen alle beteiligten Vektoren in der Oberfläche ((x,y)-Ebene); vom gesamten Wellenvektorübertrag $\vec{Q}$ interessiert ebenfalls nur die Projektion auf die Oberfläche $\vec{Q}_{\parallel}$. Im folgenden wird daher bei der Diskussion zweidimensionaler Strukturen die senkrechte Komponente Q_z des Streuvektors nicht weiter betrachtet und mit $\vec{Q}$ gleich die relevante Projektion $\vec{Q}_{\parallel}$ bezeichnet.

Als Beispiel ist in Abb.2.2 das zweidimensionale hexagonale Bravaisgitter der (111)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Gitters und das zugehörige reziproke Gitter dargestellt. Eine explizite Berücksichtigung der Korrugation $\zeta(x, y)$ im "corrugated hard wall" Modell, bei dem der attraktive Potentialanteil vernachlässigt, und der repulsive Teil stark vereinfacht wird durch

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= 0 & \text{für } z > \zeta(x, y) \\ &= \infty & \text{für } z < \zeta(x, y) \end{aligned} \quad (2.10)$$

kann in einer Reihe von Systemen, bei denen die Korrugationsamplitude hinreichend klein ist, auch die relativen Intensitäten der Beugungspeaks richtig beschreiben /20/;

umgekehrt lassen sich durch Vergleich mit den experimentell beobachteten und berechneten Intensitäten Aussagen über die Struktur oder die lokalen Adsorptionsplätze machen /21/. Anspruchsvollere theoretische Modelle wie die "coupled channels"-Methode /22/ berücksichtigen den tatsächlichen Potentialverlauf, der sich aus der Summe realistischer Paarpotentiale zwischen dem streuenden Atom und den Oberflächenatomen und Mehrkörperkräften zusammensetzt. Damit lassen sich auch stärker korrugierte Systeme beschreiben /23/ und quantenmechanische Effekte wie Resonanzen aufgrund der Kopplung der streuenden Teilchen an diskrete, gebundene Zustände im Atom-Oberflächen-Wechselwirkungspotential quantitativ erfassen /24/.

2.3.2 Gitterdynamik und inelastische He-Streuung

Auf ebenso einfache Weise wie sich aus der Position der Beugungspeaks in einem He-Beugungsexperiment elementare Strukturelemente ablesen lassen, kann man aus einem inelastischen Streuexperiment auf einfache Weise Aussagen über die Phononenenergien $\hbar\omega(\vec{Q})$ und die Phononendispersion gewinnen: Aus dem gemessenen Energieverlust ($\Delta E < 0$, Phononenkreation) oder Energiegewinn ($\Delta E > 0$, Phononenannihilation) lassen sich die Phononenenergie $\hbar\omega$ und der zugehörige Phononenwellenvektor $\vec{Q}$ aus dem Energieerhaltungssatz und der Erhaltung des auf die Oberfläche projizierten Quasiimpulses bestimmen:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_f - E_i = \hbar\omega \\ \Delta \vec{K} &= \vec{K}_f - \vec{K}_i = \vec{Q}\end{aligned}\quad (2.11)$$

Die Indizes i und f bezeichnen hierbei einfallenden und gestreuten Strahl; $\vec{K}_i$, $\vec{K}_f$ und $\Delta \vec{K}$ sind die senkrechten Projektionen der Wellenvektoren $\vec{k}_i$, $\vec{k}_f$ und $\Delta \vec{k} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i$ auf die Oberfläche. Für die sogenannte "in plane"-Streuung (vgl. Abb.2.3), bei der $\vec{k}_i$, $\vec{k}_f$ und die Oberflächennormale in derselben Ebene liegen, folgt mit $K_i = k_i \sin \vartheta_i$ und $K_f = k_f \sin \vartheta_f$ sowie $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m$ bzw. $E_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m$ aus Gl.(2.11):

$$\Delta E = E_i \left[\left(\frac{\sin \vartheta_i + \Delta K / k_i}{\sin \vartheta_f} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.12a)$$

Im speziellen Fall einer festen Streugeometrie, $\vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$ (siehe Abschnitt 2.4), ergibt sich schließlich:

$$\Delta E = E_i \left[\left(\frac{\sin \vartheta_i + \Delta K / k_i}{\cos \vartheta_i} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.12b)$$

Die durch Gl.(2.12) definierte parabelförmige Funktion $\Delta E(\Delta K)$ bezeichnet man als *Scankurve*. Für einen He-Strahl der Energie E_i können bei gegebenem Einfallswinkel

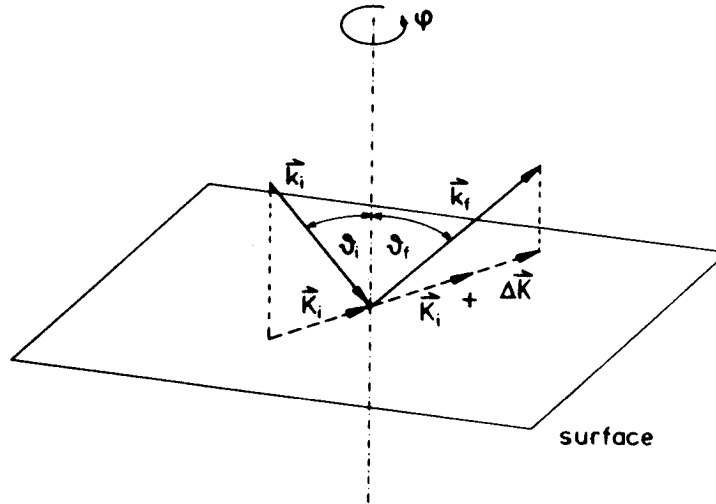


Abb.2.3

Streugeometrie und Kinetik der inelastischen He-Streuung von Oberflächen.

ϑ_i nur Annihilations- und Kurationsprozesse stattfinden, bei denen Energie und Wellenvektor des Phonons nach Gl.(2.12) miteinander verknüpft sind. In Abb.3.7 sind einige solcher Scankurven zusammen mit den gemessenen Phononendispersionskurven der Cu(110)-Oberfläche dargestellt.

Die Berechnung des inelastischen Streuquerschnitts bzw. der gemessenen inelastischen He-Intensität ist (auch hier wieder) kompliziert. Allerdings hat sich an einer Reihe einfacher, schwach korrigierter Metallflächen gezeigt /25/, daß die gemessene Ein-Phononen-Intensität bereits recht gut im Rahmen einer Bornschen Näherung ("Distorted Wave Born Approximation") DWBA beschrieben werden kann. Nach /26/ läßt sich mit einem Modellpotential entsprechend Gl.(2.7) und lateraler Mittelung des Potentials schreiben:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{2}{M} \sum_{\vec{Q}, s} \frac{(2mE_f)^{1/2}}{\omega_s(\vec{Q})k_i k_f^2} \left| -i\kappa e_z^{(s)}(\vec{Q}) + Q e_l^{(s)} \right|^2 e^{-2W} e^{-Q^2/Q_c^2} \times \quad (2.13)$$

$$\left| \langle \psi_{iz} | \frac{\partial V}{\partial z} | \psi_{fz} \rangle \right|^2 n(\omega_s(\vec{Q})) \delta(\vec{K}_f - \vec{K}_i - \vec{Q}) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_s(\vec{Q}))$$

Dabei bezeichnen M und m die Masse der Oberflächenatome und des streuenden He-Atoms, κ ist der in Gl.(2.7) auftretende "softness parameter", $\omega_s(\vec{Q})$ und $\vec{e}^{(s)}$ sind die möglichen Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen Auslenkungsvektoren der für die He-Streuung relevanten obersten Atomlage; die Indizes z und l stehen für die senkrechte und longitudinale Komponente. Die im Matrixelement auftretenden Eigenfunktionen ψ_{iz} und ψ_{fz} des lateral gemittelten Potentials $V(z)$ werden numerisch berechnet. $\exp(-2W)$ ist der Debye-Waller-Faktor und $n(\omega_s(\vec{Q}))$ der Bosefaktor, der

die temperaturabhängige Besetzung der Phononenzustände beschreibt. Der Term $\exp(-Q^2/Q_c^2)$ beschreibt die starke Dämpfung des inelastischen He-Streuquerschnitts bei großen Wellenvektorüberträgen /27/: Wegen der gleichzeitigen Wechselwirkung der He-Atome mit mehreren Oberflächenatomen wird beim Streuprozess lokal über die Auslenkung der einzelnen Atome gemittelt. Dies führt dazu, daß bei kurzwelligen Schwingungen ($Q > Q_c$), bei denen benachbarte Atome nicht mehr gleichphasig schwingen, die "effektive" quadratische Auslenkung (und damit der inelastische Streuquerschnitt) reduziert wird.

2.4 Die hochauflösende He-Streuapparatur

Abb.2.4 zeigt eine schematische Übersicht der experimentellen Anordnung, wie sie für die He-Streuuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur sowie einige der vielseitigen Anwendungen finden sich in /28/. Die Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur besteht aus vier Einheiten:

1. Eine dreistufige Düsenstrahlkammer dient der Erzeugung des He-Düsenstrahls. Einzelheiten zum Aufbau und der Funktionsweise der Düsenstrahlquelle finden sich in /29/. Das hochreine He-Gas wird unter einem Druck von typischerweise 150 bar durch eine 5 μm große Düsenöffnung expandiert und durch zwei Abschäler (S1 und S2 in Abb.2.4) kollimiert. Zwei differentielle Pumpstufen reduzieren den He-Partialdruck auf 10^{-7} mbar, bevor der Strahl in die Streukammer tritt, die von der Düsenkammer durch ein Ventil getrennt ist.
2. Die Streukammer enthält die Probe und eine Reihe für die in situ Präparation und Analyse benötigten Instrumente wie Ionenkanone, CMA-Augerspektrometer, LEED-Optik und Gasdusche. Über ein separates Gaseinlaßsystem lassen sich zusätzlich Gase auf der Probenoberfläche adsorbieren. Die Probe befindet sich auf einem Manipulator, über den sie um alle drei Hauptachsen (Polar-, Azimutalachse und Tilt) drehbar ist. Die Drehung der Probe erfolgt computergesteuert über Schrittmotoren mit einer Winkelauflösung von 0.018° für die polare und 0.009° für die azimutale Bewegung. Außerdem kann die Probe über einen He-Kryostaten, mit dem sie über eine Kupferlitze verbunden ist, bis auf ~ 15 K gekühlt und über eine rückseitige Elektronenstoßheizung bis auf etwa 1600 K geheizt werden. Der Basisdruck in der Streukammer beträgt nach etwa zehnstündigem Ausheizen der Apparatur einige 10^{-11} mbar. Bei geöffnetem He-Strahl steigt der Druck auf $\sim 5 \times 10^{-9}$ mbar (He-Partialdruck) an.
3. In der Chopperkammer befindet sich ein magnetisch gelagerter Chopper, mit dessen Hilfe der gestreute He-Strahl zur Flugzeitanalyse zerhackt wird. Dazu befindet sich auf dem Rand der Chopperscheibe eine Folge von Schlitzern, die ent-

sprechend einer pseudostatistischen Schieberegister-Sequenz mit 1023 Elementen angeordnet sind. Der Vorteil dieser aus der Neutronenstreuung übernommenen pseudostatistischen Flugzeitanalyse /30/ ist die hohe Transmission (Teilchendurchlaß) bei gleichzeitig hoher Auflösung (geringe Schlitzbreite). Das Prinzip der pseudostatistischen Flugzeitanalyse und das He-Flugzeitspektrometer sind ausführlich in Referenzen /31/ und /28,32/ beschrieben. Bei einer maximalen Umdrehungszahl von ca. 400 Hz erreicht man mit dem derzeitig verwendeten Chopper eine Zeitauflösung von $2.5 \mu\text{s}$. Dies entspricht bei einer Flugstrecke von 790 mm und einer typischen He-Primärstrahlenergie von 18.3 meV einer Energieauflösung von 0.13 meV. Die tatsächliche Energieauflösung ist allerdings im wesentlichen durch die intrinsische Energieverbreiterung des Primärstrahls von $\Delta v/v = 0.7 \%$ bestimmt. Unter den genannten Bedingungen beträgt die tatsächliche Energieauflösung 0.32 meV.

4. Von der Chopperkammer über zwei weitere differentielle Pumpstufen getrennt, befindet sich am Ende der 790 mm langen Flugstrecke die Detektorkammer. Der Detektor besteht aus einem Quadrupol-Massenanalysator mit Elektronenstoßionisator. Die He-Ionen werden mit Hilfe eines Channeltrons nachgewiesen, die Zählpulse elektronisch aufbereitet und in einem CAMAC-Vielkanalanalysator gezählt. Der in der Detektorkammer erreichte He-Partialdruck beträgt weniger als 10^{-15} mbar, wenn der He-Strahl in die Streukammer gelangt, jedoch nicht von der Probe in den Detektor gestreut wird.

Die einzelnen Kammern und Pumpstufen sind durch Blenden (A1 bis A5 in Abb.2.4) und Abschäler (S1 und S2) voneinander getrennt. Durch den zweiten Abschäler wird die Divergenz des He-Strahls auf 0.2° begrenzt. Durch die Blenden A2 und A3 beträgt der Detektoröffnungswinkel ebenfalls 0.2° . Wegen der experimentell recht aufwendigen Strahlerzeugung und Flugzeitanalyse - insbesondere der vielen (8) differentiellen Pumpstufen - wurde eine starre Streugeometrie gewählt: Einfallender Strahl und in den Detektor gestreuter Strahl bilden einen festen Winkel von 90° . Durch die Drehung des Probenkristalls um die senkrecht auf der Streuebene stehende Polarachse lassen sich Einfallswinkel ϑ_i und Ausfallswinkel ϑ_f relativ zueinander variieren, wobei $\vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$. Diese spezielle Geometrie muß bei einer Analyse der Winkelverbreiterung der Beugungspeaks berücksichtigt werden. Aus einer solchen Analyse ergibt sich die Transferbreite der Streuapparatur zu $\sim 250 \text{ \AA}$. Nach Entfaltung mit der entsprechenden Instrumentenfunktion lassen sich dann Domänen-Größen geordneter Strukturen bis etwa $1000 \text{ \AA}$ bestimmen. Beugungsprofile und Flugzeitspektren werden mit Hilfe einer selbstentwickelten Computersteuerung aufgenommen. Dazu werden für Beugungsprofile die Winkelposition der Probe über Schrittmotoren geändert und parallel die gestreute He-Intensität gemessen. Bei der Aufnahme von Flugzeitspektren wird die gestreute He-Intensität zeitabhängig in

einem Vielkanalanalysator registriert, dessen Kanalfortschaltung mit der Umdrehung der Chopperscheibe korreliert ist. Das so erhaltene pseudostatistische Flugzeitsignal wird anschließend numerisch entfaltet und ergibt dann das eigentliche Flugzeitspektrum /31/.

Die verwendeten Probenkristalle, Pt(111) und Cu(110), wurden aus Einkristallen durch Funkenerosion geschnitten, geschliffen und poliert. Mit Hilfe der Laue-Rückstreuung kann eine Genauigkeit der Orientierung von 0.1° erreicht werden /33/. Beim Cu-Kristall ist die Genauigkeit jedoch durch die natürliche Tendenz zur Mosaikbildung der (110)-Oberfläche begrenzt. In unserem Fall betrug diese Mosaikverbreiterung nur etwa 0.2° . Die Kristalle wurden in situ durch längeres Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre (10^{-7} bis 10^{-6} mbar) bei ~ 900 K und anschließenden Zyklen von abwechselndem Ionenbeschuss (Ar^+ bei 900 eV) und kurzzeitigem Glühen (bis 900 K beim Cu und 1200 K beim Pt) gereinigt. Am Schluß waren im Augerspektrum keine Verunreinigungen mehr zu erkennen. Als empfindlicher Test für die Reinheit und Glattheit der Oberflächen /34/ wurde die gespiegelte He-Intensität gemessen. Auf den so vorbereiteten Proben konnten durch ca. einstündigen Ionenbeschuss mit 900 eV Ar^+ – Ionen und kurzes Glühen bei ~ 800 K vor jedem Experiment reproduzierbar saubere und glatte Oberflächen präpariert werden, die über mehrere Stunden eine hohe He-Reflektivität aufwiesen. Aus der Breite der Beugungspeaks der reinen Fläche läßt sich die mittlere Terrassenbreite auf der Oberfläche bestimmen /28/. Sie betrug bei der Pt(111)-Fläche mehr als 1000 Å, beim Cu(110) ca. 800 Å.

3.0 Struktur und Dynamik der Cu(110)-Oberfläche

3.1 Einführung

Die (110)-Flächen kubisch-flächenzentrierter (fcc-) Metalle (d-Metalle einschließlich der Edelmetalle sowie Al und Pb) zeigen eine Fülle oberflächencharakteristischer Eigenschaften: Gitterrelaxation und Rekonstruktion, Ordnungs-Unordnungs-Übergänge und Oberflächenschmelzen. Aus diesem Grunde sind die fcc(110)-Metallflächen in besonderem Maße für das Studium der Struktur und Dynamik von Oberflächen geeignet.

Denkt man sich eine Oberfläche durch den Schnitt eines Kristalls entlang einer bestimmten kristallographischen Ebene entstanden, so werden durch diesen Schnitt zwangsläufig Bindungen gelöst; die Koordinationszahl der Atome in der Schnittfläche ist reduziert. Auf diese Änderung reagiert die Oberfläche mit einer Verschiebung der Atome aus den idealen Gitterpositionen des 3D-Kristall und mit einer Umverteilung der Elektronenladungsdichte. Diese Effekte sind naturgemäß am größten für die offeneren Kristallflächen, bei denen die Reduzierung der Koordinationszahl der Oberflächenatome, d.h. die Verringerung der Zahl nächster Nachbarn in der Oberfläche, am stärksten ist. Bei der (110)-Fläche des fcc-Gitters ist die Koordinationszahl von 12 im Volumen auf 7 reduziert, mit nur 2 nächsten Nachbarn in der obersten Schicht (vgl. Abb.3.1). Im Vergleich dazu besitzen die Oberflächenatome der fcc(111)-Fläche 9 nächste Nachbarn, davon 6 in der obersten Lage, und die Atome der (100)-Fläche immerhin noch 8, davon allein die Hälfte in der ersten Schicht.

Man unterscheidet zwei Typen möglicher Umordnung der Oberflächenatome: die Oberflächen*relaxation* und die Oberflächen*rekonstruktion* /35,36/. Im ersten Fall, der Oberflächenrelaxation, bleibt das laterale 2D-Oberflächengitter erhalten, doch ändern sich senkrecht dazu die Abstände zwischen den Schichten. In der Tat ist eine solche Relaxation bei den fcc(110)-Metallflächen besonders stark ausgeprägt /37/. Spitzenreiter ist die Pb(110)-Fläche, bei der die Kontraktion des Gitterabstands zwischen erster und zweiter Schicht $\approx 16\%$ beträgt /38/. Bei allen (110)-Metallflächen zeigt die Relaxation ein oszillatorisches Verhalten: Kontraktion des Netzebenenabstands d_{12} zwischen erster und zweiter Schicht, vergrößerter Abstand d_{23} zwischen zweiter und dritter Schicht und erneut Kontraktion zwischen dritter und vierter Schicht. Die Oszillation ist allerdings stark gedämpft; während die Kontraktion des Abstands zwischen erster und zweiter Schicht typischerweise $\approx 10\%$ beträgt, ist die Kontraktion zwischen dritter und vierter Schicht kaum größer als 1% und damit an der experimentellen Fehlergrenze /36/. Eine einfache, qualitative Erklärung für die Kontraktion des Abstands d_{12} zwischen erster und zweiter Schicht lieferten bereits 1974 Finnis und Heine in einem einfachen elektrostatischen Modell /39/. Daß die

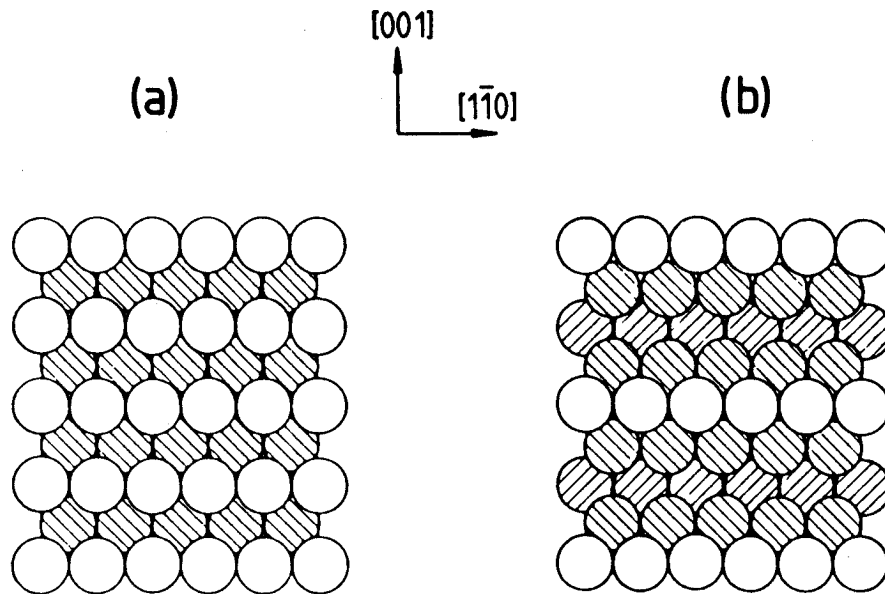


Abb.3.1

Modell einer fcc(110)-Kristallfläche (Aufsicht): unrekonstruierte Oberfläche (a) und im (1×2) -„missing row“-Modell rekonstruierte Oberfläche (b). Offene Kreise bezeichnen Atome der obersten Atomlage, schraffierte Kreise Atome in der zweiten bzw. dritten Atomlage.

Relaxation tatsächlich ein Multischichteneffekt ist, wurde 1980 von Landman et al. gezeigt /40/. Inzwischen ist auch das gedämpfte, oszillierende Verhalten der fcc(110)-Metallflächen verstanden /41/.

Im zweiten Fall, der Rekonstruktion der Oberfläche, verlassen die Oberflächenatome ihre 2D-Bravaisgitterplätze, und es bildet sich eine neue Oberflächenstruktur aus. Beispiele sind die (1×2) rekonstruierten (110)-Flächen von Ir, Pt und Au, die nach dem sogenannten „missing row“-Modell rekonstruieren /42/, wonach jede zweite dichtgepackte Atomreihe parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung fehlt (vgl. Abb.3.1). Dadurch wird die Gitterperiodizität entlang der $[001]$ -Richtung verdoppelt und es entsteht eine (1×2) -Überstruktur. Während alle fcc(110) Flächen eine starke Relaxation zeigen, sind nur wenige bei Zimmertemperatur rekonstruiert. In vielen Fällen kann die Rekonstruktion jedoch durch die Chemisorption bestimmter Adsorbate (Ladungsverteilung in der Oberfläche) energetisch begünstigt werden: so rekonstruiert beispielsweise die Cu(110)-Fläche nach Adsorption von atomarem Wasserstoff in einer „missing row“ (1×2) -Struktur /43/ oder nach Adsorption von Sauerstoff in einer „missing row“ (2×1) -Struktur /44/, bei der nunmehr jede zweite Atomreihe parallel zur $[001]$ -Richtung fehlt.

Häufig sind die fcc(110)-Flächen thermisch instabil, die (1×2) rekonstruierten Au- und Pt-Flächen zeigen beispielsweise einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei 650 K /45/ bzw. 1070 K /46/. Im Zusammenhang mit den (unrekonstruierten) Ag(110)- und Cu(110)-Flächen wird die Möglichkeit eines thermischen Rauigkeitsübergangs diskutiert. Auf diese spezielle thermische Instabilität von Oberflächen bezüglich Aufrauung wird noch ausgiebig in den Abschnitten 3.3 und 3.4 eingegangen. Schließlich sei noch erwähnt, daß ein weiterer faszinierender Oberflächeneffekt, das Oberflächenschmelzen, erstmals auf der (110)-Fläche des Bleis beobachtet werden konnte /47/.

Dies alles soll verdeutlichen, welche Fülle an oberflächenspezifischem Verhalten die fcc(110)-Metallflächen aufweisen; für uns war dies der Anlaß für die im folgenden beschriebene Untersuchung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Cu(110)-Oberfläche. Insbesondere stand dabei die Frage des Zusammenspiels zwischen Relaxation und Gitterdynamik sowie das thermische Verhalten der Cu(110)-Fläche im Vordergrund.

3.2 Oberflächenphononen der Cu(110)-Fläche

Die dynamischen Eigenschaften von Kristalloberflächen sind von entscheidender Bedeutung für eine Reihe von Prozessen innerhalb der Oberflächenphysik und -chemie, wie die Adsorption und Desorption von Gasen, die Energieakkommodation in Gas-Oberflächen-Reaktionen, strukturelle Phasenübergänge und die Rekonstruktion von Oberflächen, um nur einige zu nennen /48/. Die grundlegende Information über die dynamischen Eigenschaften von Oberflächen erhält man aus der Dispersion, der Polarisierung und der spektralen Zustandsdichte der Oberflächenphononen. Die erste ausführliche theoretische Untersuchung der Oberflächenphonondispersion reiner und adsorbatbedeckter, niedrigindizierter kubisch-flächenzentrierter (fcc-) Metalloberflächen geht auf Allen, Alldredge und de Wette im Jahre 1971 zurück /49/. Zu diesem Zeitpunkt gab es noch keine experimentellen Daten über die Dispersion von Oberflächenphononen, und über etwaige Änderungen des Volumenkräftfeldes an der Oberfläche konnte nur spekuliert werden. Es dauerte noch zehn Jahre, bis die Oberflächenphonondispersion erstmals an einer LiF(100)-Oberfläche mit Hilfe der inelastischen He-Streuung gemessen werden konnte /50/. In den vergangenen fünf Jahren ist jedoch eine erhebliche Zahl experimenteller Untersuchungen an verschiedenen reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen durchgeführt worden /51/. Zwei leistungsfähige Methoden wurden entwickelt, um die für die Messung von Oberflächenphononen nötige Empfindlichkeit und Energieauflösung zu erreichen: die hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie (HREELS) /52/ und die hochauflösende inelastische He-Streuung /53/.

Die Untersuchung der Oberflächenphononen der (111)- und (100)-Flächen einer Reihe von fcc-Metallen hat gezeigt, daß das Kraftfeld an der Oberfläche im allgemeinen stark von dem bekannten Kraftfeld des Volumenkristalls abweicht. Beispielsweise tritt bei den experimentell untersuchten (111)-Flächen von Cu, Ag, Au und Pt eine neue Oberflächenresonanz auf sowie eine Relaxation der Rayleighmode am Zonenrand /54,55/. Beide Beobachtungen konnten im Rahmen eines einfachen Kraftkonstantenmodells durch eine erhebliche Verringerung der Oberflächenkraftkonstanten zwischen den Atomen in der ersten Schicht, als Folge der Umverteilung der elektronischen Ladung in der Nähe der Oberfläche, erklärt werden (allerdings ist im Falle des Cu(111) der tatsächliche Wert dieser Verringerung noch umstritten /56/). Im Gegensatz dazu zeigen die (100)-Oberflächen für Cu und Ni eine erhöhte Frequenz der Rayleighmode, was durch eine Versteifung der Kraftkonstanten zwischen der ersten und zweiten Schicht erklärt werden kann /57/. Alternativ kann aber auch eine repulsive Oberflächenspannung den experimentellen Befund beschreiben /58/.

Vom gitterdynamischen Standpunkt aus sind von den niedrigindizierten fcc-Metallflächen die (110)-Oberflächen von besonderem Interesse: Bereits im Volumenkraftfeld-Modell /49/ zeigt die (110)-Fläche ausgesprochen viele Oberflächenmoden und Resonanzen. Zudem erwartet man für die relativ offenen (110)-Flächen besonders große Änderungen des Volumenkraftfeldes, was unter anderem in der großen Relaxation und der erhöhten Tendenz zur Rekonstruktion der (110)-Oberflächen zum Ausdruck kommt. Schließlich sind die Oberflächenmoden der (110)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten entweder strikt parallel oder senkrecht zur Oberfläche polarisiert. Dies erleichtert eine gitterdynamische Interpretation erheblich, weil sich die Änderung einer bestimmten Kraftkonstanten lediglich auf Schwingungsmoden der passenden Symmetrie auswirkt /59/. Trotz dieser vorteilhaften Eigenschaften sind, mit der Ausnahme eines frühen He-Streuexperiments /60/, die fcc(110)-Metallflächen erst vor sehr kurzer Zeit untersucht worden: 1987 wurden erstmals vollständige Phononendispersionskurven der (110)-Oberflächen von Al /61/, Ag /62/, Pd /63/ und Ni /59/ gemessen. Dabei konnte unter anderem eine bis dahin unbekannte Resonanz entlang der Hochsymmetrierichtung $\overline{\Gamma X}$ beobachtet werden. Bisher besteht jedoch noch Uneinigkeit über Anzahl und Ursprung der akustischen Moden in der anderen Hochsymmetrierichtung $\overline{\Gamma Y}$ ².

Bei der im folgenden beschriebenen Untersuchung der Gitterdynamik der Cu(110)-Oberfläche /64/ wurde eine Reihe verschiedener Oberflächenmoden und Resonanzen beobachtet, in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen für (110)-Flächen. Darüber hinaus konnte die Änderung der Oberflächenkraftkonstanten

² Der Zusammenhang zwischen realem und reziprokem Gitter der (110)-Fläche und die Bezeichnung der Hochsymmetriepunkte und -richtungen ist in Abb.3.2 dargestellt.

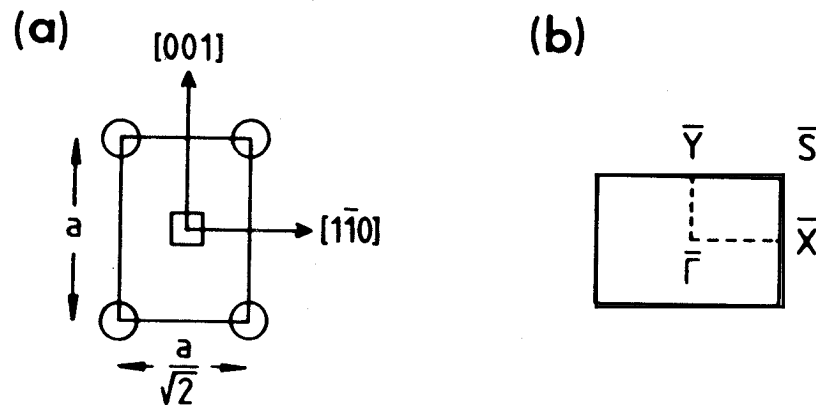


Abb.3.2

Elementarzelle der fcc(110)-Fläche (a) und erste Brillouinzone des zugehörigen reziproken Gitters mit Bezeichnung der Hochsymmetriepunkte (b). Die Kreise und das Quadrat in (a) stehen für Atome der ersten bzw. zweiten Schicht.

in einem einfachen Modell mit der Relaxation des Oberflächengitters verknüpft werden; ferner ergibt sich aus dem Vergleich mit der gitterdynamischen Rechnung eine nicht zu vernachlässigende Oberflächenspannung in der obersten Schicht. Dieser Vergleich ermöglicht auch eine eindeutige Zuweisung der akustischen Moden entlang der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung und zeigt, daß eine Hybridisierung zwischen einer Oberflächenresonanz und der transversalen Volumenbandkante auftritt. Erfreulicherweise sind die Ergebnisse im Rahmen dieses einfachen Kraftkonstantenmodells im Einklang mit einer kürzlich durchgeführten theoretischen Studie der Cu(110)-Oberfläche mit Hilfe der "embedded atom"-Methode /65/.

3.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Die im folgenden gezeigten Messungen wurden mit der in Kapitel 2.4 und /28/ beschriebenen Streuapparatur durchgeführt. Durch Änderung der Düsentemperatur wurde die He-Strahlenergie in einem Bereich von 18.3 bis ca. 40 meV variiert, um einerseits die höherenergetischen Phononen zu erfassen und andererseits niederenergetische, akustische Phononen mit möglichst hoher Auflösung zu messen. Die experimentelle Energieauflösung betrug entsprechend 0.4 bis 0.6 meV (es wurde eine Chopperauflösung von 5 μ s verwendet und die Energieverbreiterung des He-Primärstrahls beträgt 1.4%). Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen wurden bei Zimmertemperatur an einem vorher *in situ* präparierten Cu(110)-Einkristall durchgeführt (vgl. Kapitel 2.4).

Abb.3.3 zeigt eine Serie von He-Flugzeitspektren, aufgenommen an der reinen Cu(110)-Fläche; die azimutale Orientierung des Kristall ist hier so gewählt, daß die

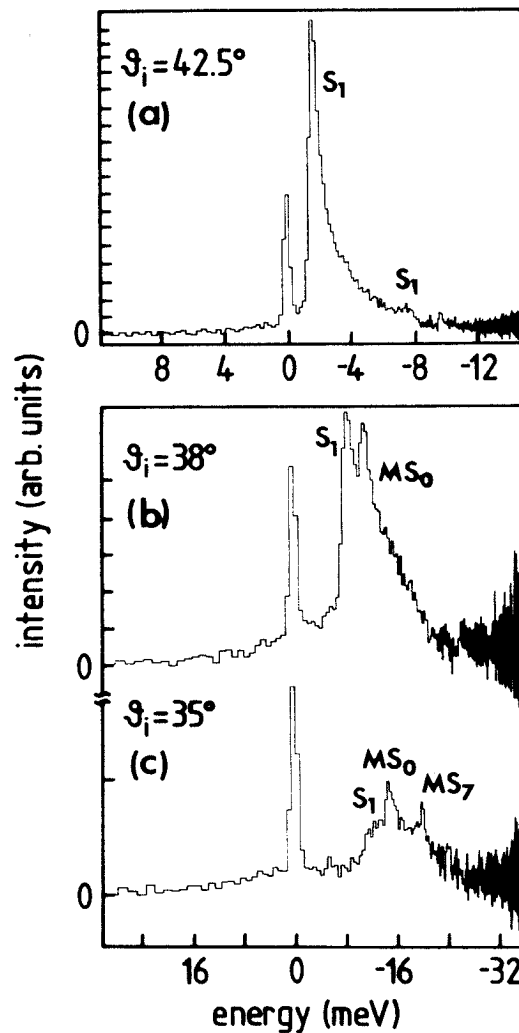


Abb.3.3

He-Energieverlustspektren der reinen Cu(110)-Fläche, aufgenommen entlang der $\overline{\Gamma X}$ -Richtung. Die Primärenergie des einfallenden He-Strahls betrug 18.3 meV (a) bzw. 39.6 meV (b) und (c).

$\overline{\Gamma X}$ -Richtung in der Streuebene liegt (die Orientierung läßt sich leicht anhand der Lage des Beugungsmusters kontrollieren). Damit wird erreicht, daß auch der projizierte Wellenvektorübertrag Q der He-Atome auf die Cu(110)-Oberfläche in der Hauptsymmetrierichtung $\overline{\Gamma X}$ verläuft. In Spektrum (a) betrug $E_i = 18.3$ meV; die Spektren (b) und (c) wurden bei gleicher Primärenergie $E_i = 39.6$ meV, aber unterschiedlichem Einfallswinkel ϑ_i aufgenommen. Die Flugzeitspektren wurden gleich auf eine Energieaustausch-Skala umgerechnet. Die nichtlineare Beziehung zwischen Flugzeit und kinetischer Energie der He-Atome $E = 1/2 m s_0^2 / t^2$ ($s_0 = 790$ mm bezeichnet die Länge der Flugstrecke) führt zu der in den Spektren erkennbaren veränderlichen Kanalbreite und dem mit der Flugzeit stark zunehmenden Rauschen. Der Energie-

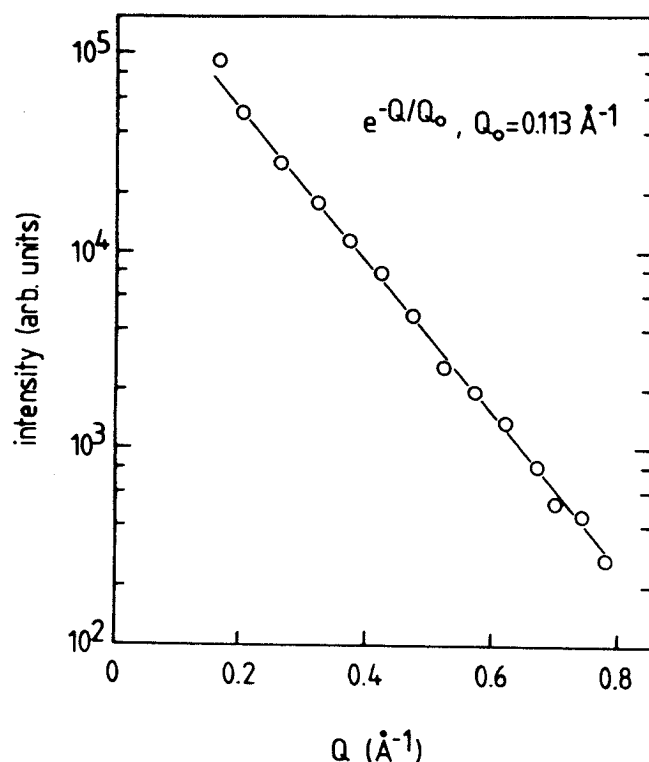


Abb.3.4

Gemessene Phononenintensität der Cu(110)-Rayleighwelle (S_1) entlang $\overline{\Gamma X}$ als Funktion des Phononenwellenvektors Q .

Nullpunkt entspricht dem elastisch gestreuten Anteil des He-Strahls. Dieser "diffus elastische Peak" hat seinen Ursprung in der diffusen Streuung der He-Atome an Defekten oder Verunreinigungen; seine Intensität ist daher ein Maß für die Qualität der Oberfläche. Die Zuordnung der Verluste zu den verschiedenen Phononenmoden wird im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit den gitterdynamischen Rechnungen besprochen; bis dahin dienen die Bezeichnungen nur zur Unterscheidung der einzelnen Moden. Spektrum (a) zeigt einen intensitätsstarken Verlust bei -1.7 meV (S_1), der der Rayleighwelle zugeordnet werden kann. Die schwache Struktur bei -7.6 meV ist auch auf die Rayleighwelle zurückzuführen: bei den vorliegenden Streubedingungen ($E_i = 18.3$ meV und $\vartheta_i = 42.5^\circ$) schneidet die Scankurve Gl.(2.12) zweimal die Rayleighwelle, bei $Q = 0.16 \text{ Å}^{-1}$ ($\hbar\omega = -1.7$ meV) und $Q = -0.67 \text{ Å}^{-1}$ ($\hbar\omega = -7.6$ meV). In Spektrum (b) beobachtet man eine zweite Struktur (MS_0), die später als akustische Oberflächenresonanz identifiziert wird. Spektrum (c) zeigt wieder Verluste, die sich S_1 und MS_0 zuordnen lassen, aber zusätzlich einen weiteren, scharfen Verlustpeak (MS_7) bei -19.4 meV. Aus Gl.(2.12) berechnet sich der zugehörige Wellenvektor zu $Q = 0.09 \text{ Å}^{-1}$, also ist das MS_7 -Phonon in (c) am $\overline{\Gamma}$ -Punkt lokalisiert. Dieses Ergebnis ist mit der Beobachtung einer dipolaktiven Resonanz mit Hilfe der Elektronenverlust-Spektroskopie auf Cu(110) und Ni(110) zu vergleichen /66/.

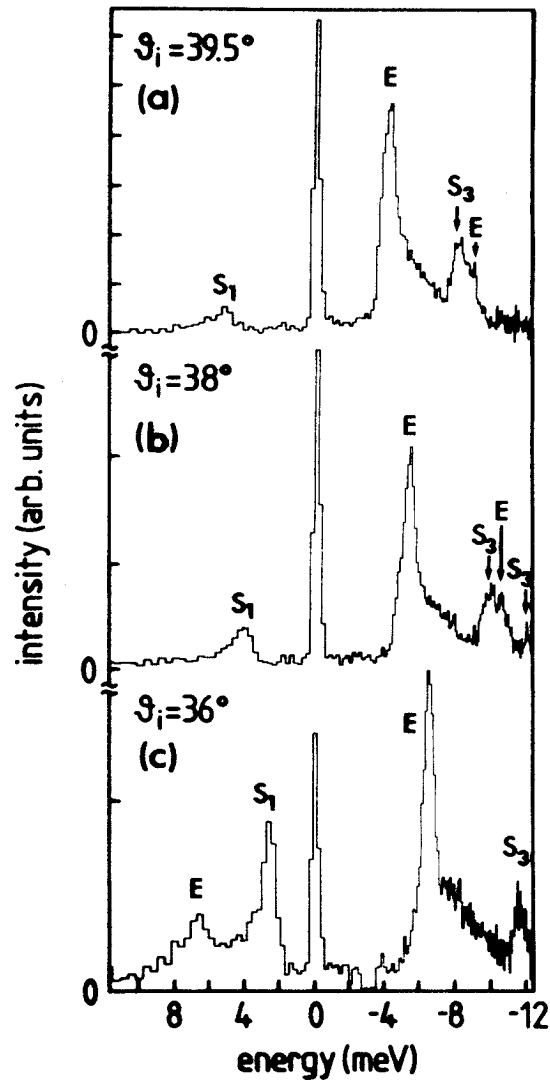


Abb.3.5

He-Energiespektren wie in Abb.3.3, aber entlang der $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung. Die Primärstrahl-Energie betrug in allen drei Spektren 18.3 meV.

Für Cu(110) wurde eine Energie von $\simeq 20$ meV am $\overline{\Gamma}$ -Punkt gemessen. Wir können daher das beobachtete MS_7 -Phonon dieser Resonanz zuordnen.

Wie man aus Abb.3.3 erkennt, nimmt die Intensität der S_1 - und MS_0 -Phononen mit zunehmendem Wellenvektor stark ab. Dies ist noch einmal deutlicher in Abb.3.4 für die Rayleighwelle (S_1) dargestellt: Die Abnahme folgt einem empirischen, exponentiellen Gesetz $I \sim \exp(-Q/Q_0)$ mit $Q_0 = 0.113 \text{ \AA}^{-1}$. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde auch in anderen Fällen für die Rayleighwelle gefunden und stimmt auch mit jüngsten theoretischen Ergebnissen überein /67/. In Abb.3.6a sind die aus einer Serie von Flugzeitspektren entlang $\overline{\Gamma X}$ ermittelten Dispersionskurven dargestellt, wobei die nach Gl.(2.12) berechneten Wellenvektoren auf den irreduziblen Teil der

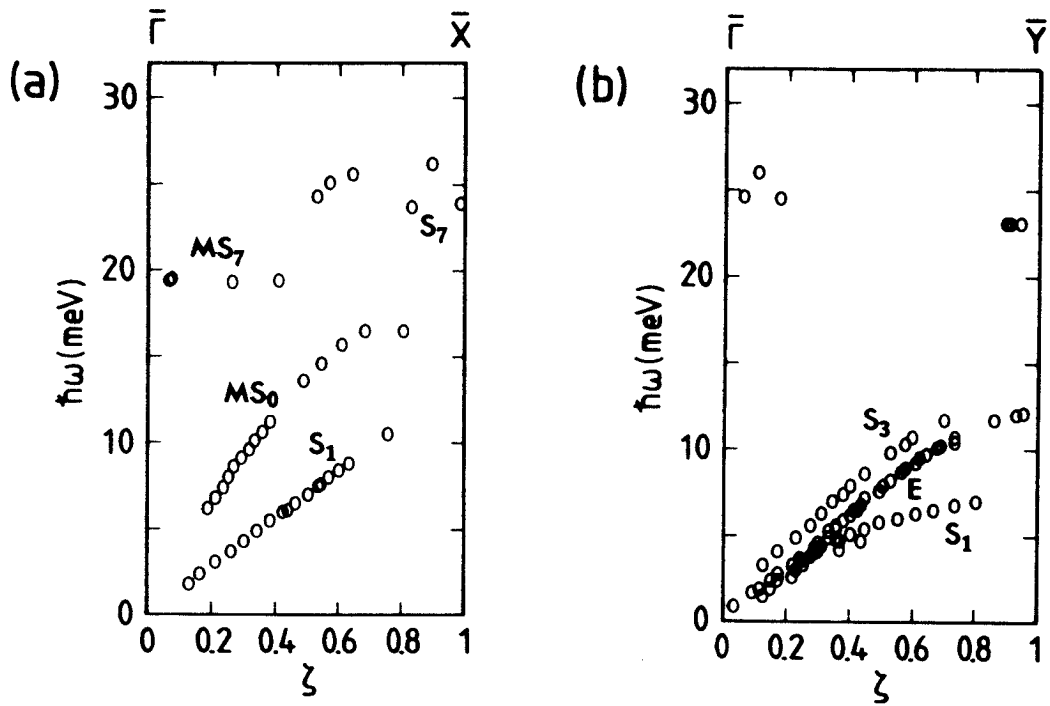


Abb.3.6

Gemessene Phononendispersion der Cu(110)-Oberfläche entlang der Hauptsymmetrierichtungen $\bar{\Gamma}\bar{X}$ (a) und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ (b). ζ bezeichnet den reduzierten Wellenvektor $\zeta \equiv Q/Q_{BZ}$, mit $Q_{BZ}(\bar{X}) = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q_{BZ}(\bar{Y}) = 0.87 \text{ \AA}^{-1}$.

ersten Brillouinzone zurückgefoldet wurden; $\zeta = 1$ entspricht dem Zonenrand $\bar{X}$ bei $Q = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$.

In Analogie zu den Messungen in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ wurden Flugzeitspektren auch entlang der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung gemessen: Abb.3.5 zeigt drei solcher Spektren, aufgenommen bei einer Primärenergie von 18.3 meV. Spektrum (a) zeigt zwei deutliche Verluststrukturen bei -4.2 und -8.1 meV. Obwohl der Verlustpeak bei -4.2 meV zum großen Teil von der Streuung an der transversalen Volumenbandkante herrührt, und deshalb mit E (von englisch "edge") bezeichnet wurde, enthält er zusätzlich noch Streuanteile von der Rayleighwelle (S_1) und einer Resonanz (S_3), die für die Breite und für die Asymmetrie des Linienprofils zu höheren Verlustenergien verantwortlich sind. Die Struktur bei -8.1 meV entspricht derselben Mode S_3 , allerdings bei einem anderen Wellenvektor Q . Relativ schwach läßt sich auch noch eine Schulter (E) bei etwa -9 meV ausmachen. Man beachte auch den Annihilationspeak bei +5 meV, der der Rayleighwelle (S_1) zugeordnet werden kann. Spektrum (b) ist (a) sehr ähnlich, allerdings ist die "Schulter" des zweiten Verlustpeaks hier deutlich zu erkennen. Zusätzlich erscheint ein weiterer Verlust bei -12 meV, der wieder S_3 zugeordnet wird. Man beachte, daß der Peak hier viel schmäler ist und keine Schulter aufweist. Wir werden auf dieses komplizierte Verhalten im folgenden Abschnitt noch eingehen. Spektrum (c) zeigt

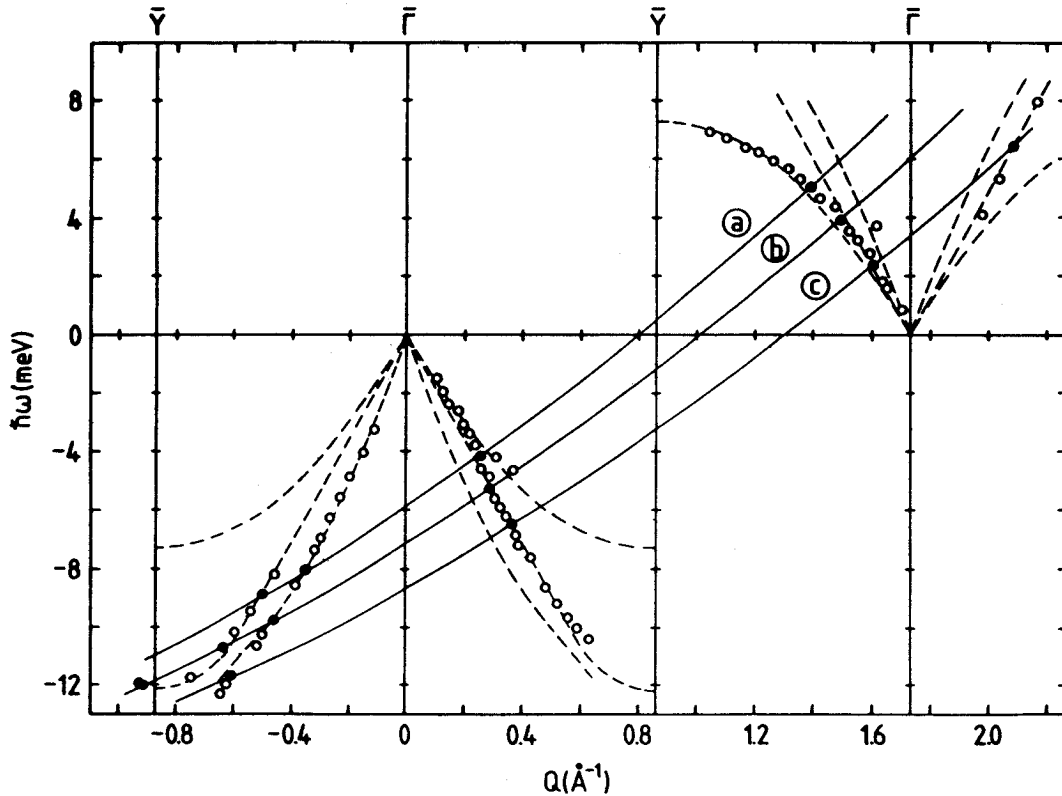


Abb.3.7

Gleiche Meßpunkte wie in Abb.3.6b aber dargestellt im ausgedehnten Zonenschema. Die durchgezogenen Linien (a), (b) und (c) sind die nach Gl.(2.13) berechneten Scankurven entsprechend den Streubedingungen der drei Energiespektren in Abb.3.5 ($E_i = 18.3$ meV und $\vartheta_i = 39.5^\circ$, 38° und 36°). Die gestrichelten Kurven sind die nach dem angepaßten gitterdynamischen Modell berechneten Dispersionskurven (siehe Abschnitt 3.2.2).

schließlich einen breiten Peak bei -11.8 meV ($Q = -0.61 \text{ \AA}^{-1}$), der mit S_3 bezeichnet ist, obwohl vermutlich eine Beimischung von E vorhanden ist. Der Energiegewinn-Peak der Rayleighwelle bei $+2.4$ meV hat an Intensität zugenommen, und ein weiterer Gewinn (E) erscheint bei $+6.6$ meV. Bemerkenswert ist, daß die zugehörigen Q -Werte beider Peaks (1.6 und $2.1 \text{ \AA}^{-1}$) sehr groß sind und in die höheren Brillouinzonen hineinreichen ($Q(\bar{Y}) = 0.87 \text{ \AA}^{-1}$).

Die aus den Energiespektren gewonnenen Dispersionskurven sind in Abb.3.6b dargestellt. Wie in der $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung wurden auch entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ einige höherenergetische Phononen gemessen (bei einer Primärenergie $E_i = 39.6$ meV). Während Abb.3.6 die Ergebnisse im reduzierten Zonenschema wiedergibt, ist es instruktiv, die Daten im ausgedehnten Zonenschema, zusammen mit den tatsächlichen Wellenvektoren auf-

zutragen. Dies ist für die Messungen in der $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung in Abb.3.7 dargestellt. Mit eingezeichnet sind die drei Scankurven, die den Streubedingungen der in Abb.3.5 dargestellten Spektren entsprechen. Es wird nun deutlich, wie die Änderung der Streubedingung, d.h. die unterschiedliche Lage der Scankurven, zu den verschiedenen in Abb.3.5 beobachteten Strukturen führt.

Wie aus Abb.3.7 ersichtlich, beobachtet man entlang der $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung inelastische Streuung von der Rayleighwelle (S_1) auch bei großem parallelen Wellenvektorübertrag - im Gegensatz zur starken Abnahme der Intensität der Rayleighwelle in $\overline{\Gamma X}$ -Richtung (vgl. Abb.3.4). Dies läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß entlang der $[001]$ -Richtung keine nächsten Nachbarn in der Oberfläche vorhanden sind und deshalb die niederfrequenteste Oberflächenmode - die Rayleighwelle - erwartungsgemäß in dieser Richtung eine große Amplitude besitzt, also stark longitudinal polarisiert ist. Diese longitudinale Polarisierung könnte das verstärkte inelastische Signal bei hohen Q -Werten erklären, denn der inelastische He-Streuquerschnitt hängt - entsprechend Gl.(2.13) - empfindlich von dem Produkt Qe_l ab, wobei e_l die longitudinale Komponente des Phononen-Polarisationsvektors in der obersten Schicht ist.

3.2.2 Vergleich mit gitterdynamischen Rechnungen

Im letzten Abschnitt wurden die Dispersionskurven der Oberflächenphononen der Cu(110)-Fläche entlang der Hauptsymmetrierichtungen $\overline{\Gamma X}$ und $\overline{\Gamma Y}$ experimentell bestimmt. Es stellt sich nun die Frage, wie die einzelnen Moden gitterdynamisch erklärt werden können: Welchen Einfluß hat die Änderung des Volumenkraftfeldes in der Nähe der Oberfläche auf die Dispersion der Moden, und wie kann diese Änderung beschrieben werden? Da *ab initio*-Rechnungen für unrekonstruierte (110)-Flächen bisher nur für Aluminium /68/ durchgeführt wurden, müssen wir uns mit einfacheren, phänomenologischen Modellen begnügen, bei denen einzelne Kraftkonstanten an die beobachteten Dispersionskurven angepaßt werden /69/. Eine solche Rechnung wurde für Cu(110) von Black et al. 1988 durchgeführt /70/. Allerdings stützten sich die Autoren auf die einzigen bis dahin bekannten experimentellen Daten von Mason, McGreer und Williams /60/. Zwar lieferte dieses Experiment wertvolle Informationen über die Phonondispersion entlang $\overline{\Gamma Y}$, doch reichen die gemessenen Punkte nicht über die ganze Brillouinzone; die $\overline{\Gamma X}$ -Richtung wurde gar nicht untersucht. Die neuen Messungen liefern also wesentliche, zusätzliche Information, speziell über die Dispersion am Zonenrand, die besonders wichtig für die gitterdynamische Interpretation ist. Deshalb erscheint eine gitterdynamische Rechnung auf der Basis der oben vorgestellten Daten sinnvoll.

Bevor das eigentliche gitterdynamische Modell vorgestellt und die Ergebnisse beschrieben werden, erläutern wir zunächst einige allgemeine Gesichtspunkte und technische Details gitterdynamischer Rechnungen:

Betrachten wir einen halbumendlichen Kristall, so läßt sich jeder Gitterplatz $\vec{\ell}$ eindeutig durch die Angabe der Kristallschicht ℓ_z parallel zur Oberfläche, und eines Gittervektors $\vec{\ell}_{\parallel}$ in der Schicht indizieren. Beschränken wir uns auf einen Kristall mit einem einzigen Atom der Masse M pro Einheitszelle, läßt sich die Position der einzelnen Atome schreiben als

$$\vec{R}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) = \vec{R}^0(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) + \vec{u}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) \quad (3.1)$$

wobei $\vec{u}$ die Auslenkung des Atoms um seine Gleichgewichtslage $\vec{R}^0$ bezeichnet. Im Rahmen der adiabatischen Näherung ist die potentielle Energie des Gitters nur eine Funktion der kartesischen Koordinaten der Atome des Gitters:

$$\Phi = \Phi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) \quad (3.2)$$

Für kleine Auslenkungen $\vec{u}$ aus der Gleichgewichtslage läßt sich Φ in eine Taylorreihe entwickeln:

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi(\vec{R}^0(\vec{\ell}_1), \vec{R}^0(\vec{\ell}_2), \dots, \vec{R}^0(\vec{\ell}_n)) + \sum_{\vec{\ell}, \alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\vec{\ell})} \Big|_{\vec{R}^{(0)}} u_{\alpha}(\vec{\ell}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\vec{\ell}, \alpha} \sum_{\vec{\ell}', \beta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\vec{\ell}) \partial u_{\beta}(\vec{\ell}')} \Big|_{\vec{R}^{(0)}} u_{\alpha}(\vec{\ell}) u_{\beta}(\vec{\ell}') + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

wobei sich die Indizes α und β auf die einzelnen Komponenten der Vektoren beziehen. Bei der sogenannten harmonischen Näherung bricht man die Reihe nach dem zweiten Glied ab. Da im Gleichgewichtszustand die potentielle Energie ein Minimum besitzt, ist

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\vec{\ell})} \Big|_{\vec{R}^{(0)}} = 0 \quad (3.4)$$

und die Bewegungsgleichungen der Atome lauten:

$$M \ddot{u}_{\alpha}(\vec{\ell}) = \sum_{\vec{\ell}', \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}') u_{\beta}(\vec{\ell}') \quad (3.5)$$

mit

$$\Phi_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}') = \frac{\partial^2 \Phi(\vec{\ell}, \vec{\ell}')}{\partial u_\alpha(\vec{\ell}) \partial u_\beta(\vec{\ell}')} \Big|_{\vec{R}^{(0)}} \quad (3.6)$$

Mit der Koordinatentransformation

$$\xi_\alpha(\vec{\ell}) = \sqrt{M} u_\alpha(\vec{\ell}) e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

erhält man die Eigenwertgleichung

$$\omega^2 \xi_\alpha(\vec{\ell}) = \sum_{\vec{\ell}', \beta} D_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}') \xi_\beta(\vec{\ell}') \quad (3.8)$$

wobei die "dynamische Matrix" D wie folgt definiert ist:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}') = M^{-1} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{\ell}, \vec{\ell}') \quad (3.9)$$

Wegen der lateralen Translationssymmetrie läßt sich nach dem Blochschen Theorem schreiben

$$\xi_\alpha(\vec{\ell}_\parallel, \ell_z) = \exp[i\vec{Q}\vec{R}^0(\vec{\ell}_\parallel, \ell_z)] e_\alpha(\vec{Q}; \ell_z) \quad (3.10)$$

wobei $\vec{Q}$ ein zweidimensionaler Vektor parallel zur Oberfläche ist. Mit der "teilweise fouriertransformierten dynamischen Matrix"

$$d_{\alpha\beta}(\vec{Q}; \ell_z, \ell'_z) = \sum_{\vec{\ell}_\parallel} D_{\alpha\beta}(\vec{\ell}_\parallel, \ell_z, \vec{\ell}'_\parallel, \ell'_z) \exp[i\vec{Q}(\vec{R}^0(\vec{\ell}_\parallel, \ell_z) - \vec{R}^0(\vec{\ell}'_\parallel, \ell'_z))] \quad (3.11)$$

ergibt sich schließlich aus Gl.(3.8):

$$\omega_s^2(\vec{Q}) e_\alpha^{(s)}(\vec{Q}; \ell_z) - \sum_{\ell'_z, \beta} d_{\alpha\beta}(\vec{Q}; \ell_z, \ell'_z) e_\beta^{(s)}(\vec{Q}; \ell'_z) = 0 \quad (3.12)$$

Gl.(3.12) beschreibt die möglichen Schwingungsmoden des Kristalls: Für festen Wellenvektor $\vec{Q}$ erhält man aus der Lösung der Eigenwertgleichung für jede Mode s eine Phononenfrequenz $\omega_s(\vec{Q})$ und das zugehörige Auslenkungsmuster der Atome, das heißt den Polarisationsvektor des Phonons in den einzelnen Schichten. Um das Eigenwertproblem lösen zu können, muß man die dynamische Matrix kennen. In erster Näherung läßt sich das Kristallpotential als Summe zentraler (d.h. nur vom interatomaren Abstand abhängender) Paarpotentiale der Atome schreiben, so daß

$$\Phi(\vec{R}^0(\vec{\ell}_1), \vec{R}^0(\vec{\ell}_2), \dots, \vec{R}^0(\vec{\ell}_n)) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (3.13)$$

mit $R_{ij} \equiv |\vec{R}(\vec{\ell}_i) - \vec{R}(\vec{\ell}_j)|$. Damit ergibt sich:

$$\Phi_{\alpha\beta}(ij) = \delta_{ij} \sum_k K_{\alpha\beta}(ik) - (1 - \delta_{ij}) K_{\alpha\beta}(ij) \quad (3.14)$$

mit den effektiven Kraftkonstanten

$$K_{\alpha\beta}(ij) = \frac{\phi'_{ij}}{R_{ij}^0} \delta_{\alpha\beta} + (\phi''_{ij} - \frac{\phi'_{ij}}{R_{ij}^0}) n_{\alpha}(ij) n_{\beta}(ij) \quad (3.15)$$

wobei $\vec{n}(ij) \equiv \vec{R}_{ij}^0 / R_{ij}^0$. Man bezeichnet $\phi''(ij)$ und ϕ'_{ij}/R_{ij} als radiale bzw. tangentielle Kraftkonstanten. Hat man somit die dynamische Matrix und schließlich die teilweise fouriertransformierte dynamische Matrix aufgestellt, läßt sich das Eigenwertproblem entweder mit Hilfe der Methode der Greensfunktionen /71/ oder in einer sogenannten Schichtenrechnung /49/ lösen. Beim zweiten, hier verwendeten Verfahren wird die Zahl der Schichten N begrenzt (typischerweise genügen bereits 20 bis 30 Schichten) und die teilweise fouriertransformierte dynamische Matrix numerisch diagonalisiert. Nimmt man $(\alpha\ell_z)$ als Spalten- und Zeilenindex, ist $d_{\alpha\beta}(\vec{Q}; \ell_z, \ell'_z)$ eine hermitesche $3N \times 3N$ -Matrix. Man erhält so die $3N$ Eigenmoden des Schichtkristalls mit den entsprechenden (positiven) Eigenfrequenzen ω_s ($s = 1, \dots, N$) und zugehörigen reellen Polarisationsvektoren $\vec{e}_s$.

Um ein möglichst eindeutiges Ergebnis, mit wenigen anzupassenden Parametern zu bekommen, gehen wir zunächst von dem einfachsten möglichen Modell aus: dem Zentralkraftmodell mit Wechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn. Dabei wird der Kristall durch eine einzige Kraftkonstante ϕ'' zwischen nächsten Nachbarn beschrieben. In diesem Modell verschwindet ϕ' im Volumen, da der Kristall im Inneren spannungsfrei sein muß. Durch die geänderte Potentialform an der Oberfläche kann allerdings ϕ' in der Oberfläche durchaus von null verschieden sein.

Tatsächlich lassen sich die Volumen-Phonondispersionkurven des Kupfers bereits sehr gut im Rahmen dieses einfachen Modells beschreiben. Dazu zeigt Abb.3.8 Neutronenstreuendaten der Dispersion der Volumenphononen /72/ entlang der Hauptsymmetrierichtungen des Cu-Kristalls. Die theoretischen Kurven wurden mit Hilfe des Nächste-Nachbar-Kraftkonstantenmodells berechnet. In diesem speziellen Fall ergeben sich einfache analytische Funktionen (siehe z.B. /73/). Die Dispersionskurven werden am besten mit einem Wert der Kraftkonstanten von $\phi''_b = 2.7 \times 10^4$ dyn/cm wiedergegeben /74/. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung im 3D-Kristall werden

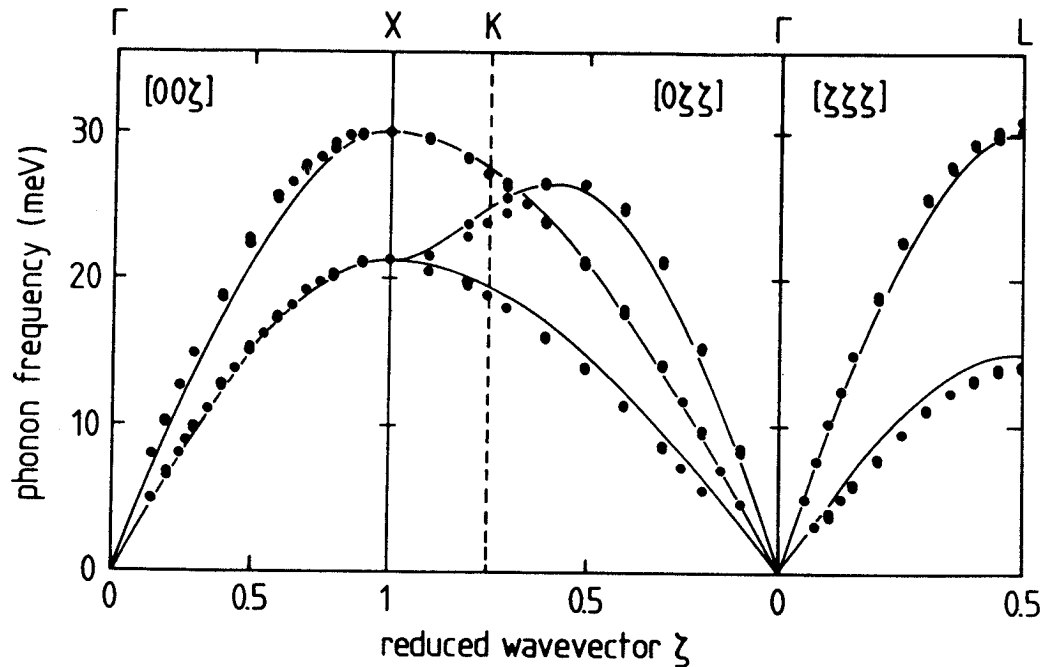


Abb.3.8

Dispersion der Volumenphononen des Cu entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen (bei Zimmertemperatur). • : Experimentelle Daten aus der Neutronenstreuung /72/; durchgezogene Kurven: Dispersion nach dem Nächste-Nachbar-Zentralkraftmodell mit $\phi''_b = 2.7 \times 10^4$ dyn/cm.

wir auch die inneren Schichten des (110)-Schichtkristalls durch diese einzige Volumenkraftkonstante beschreiben. Änderungen und neue, über das Nächste-Nachbar-Modell hinausgehende Kraftkonstanten werden wir nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche einführen - hauptsächlich in der obersten Schicht.

Abb.3.9 zeigt eine gitterdynamische Rechnung für einen aus 30 Schichten bestehenden (110)-Schichtkristall entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen $\overline{\Gamma X}$ und $\overline{\Gamma Y}$, bei der die Oberflächenkraftkonstanten unverändert sind ($\phi'' = \phi''_b = 2.7 \times 10^4$ dyn/cm). Durch dicke Linien markiert sind die Oberflächenmoden und -resonanzen, d.h. die Eigenschwingungen des Schichtkristalls, die eine große Auslenkung in der obersten Schicht haben. Man erkennt, daß die Oberflächendispersionskurven in der $\overline{\Gamma X}$ -Richtung bereits recht gut in der Rechnung wiedergegeben werden: Die Dispersion der MS_0 - und MS_7 -Resonanz läßt sich durch eine vermiedene Kreuzung ("avoided crossing") beider Moden erklären, wie es von Persson, Strocio und Ho /66/ für die fcc(110)-Metallflächen vorhergesagt wurde und experimentell erstmals von Bracco et al. /62/ für Ag(110) gefunden wurde. Diese vermiedene Kreuzung erklärt auch den Austausch der Polarisation beider Moden: Während die MS_0 -Resonanz

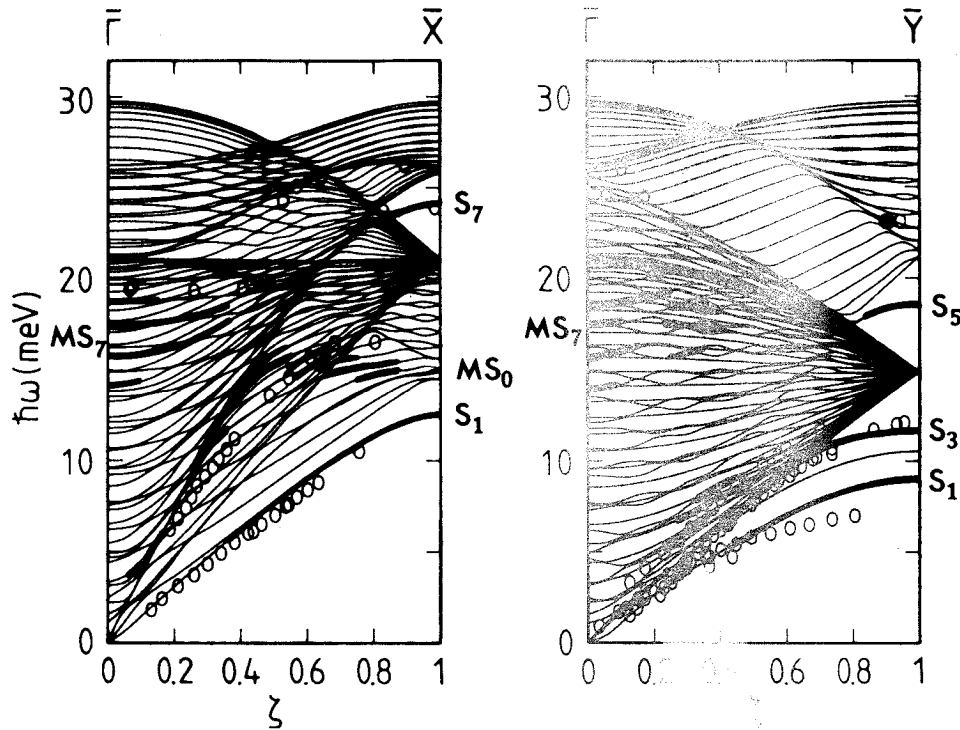


Abb.3.9

Phonondispersion eines 30 Lagen dicken (110)-Schichtkristalls entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$ und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Für die Rechnung wurde eine einzige volumenähnliche Nachbarnachbar-Kraftkonstante $\phi''_b = 2.7 \times 10^4$ dyn/cm verwendet. Fette Linien markieren Phononen bei denen der Beitrag der Schwingung der obersten Atomlage in longitudinaler- oder z-Richtung zur gesamten quadratischen Schwingungsamplitude (summiert über alle Schichten und Komponenten x, y und z) mindestens 10% ausmacht. Die offenen Kreise sind die experimentellen Daten (vgl. Abb.3.6).

bei kleinen Q -Werten überwiegend longitudinal polarisiert ist, übernimmt sie die z-Polarisation der MS_7 -Resonanz in der Mitte der Brillouinzone. Am Zonenrand ist die MS_0 -Resonanz schließlich wieder longitudinal polarisiert. Die höherfrequenten Phononen in der Nähe des $\bar{X}$ -Punkts entsprechen der Oberflächenmode S_7 in der Bandlücke und einer oberen Volumenbandkante.

In der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung fällt insbesondere die Dispersion der zweiten im Experiment beobachteten Mode (E) auf: Im Bereich $0.4 \leq \zeta \leq 0.7$ liegt sie genau auf der transversalen Volumenbandkante. Tatsächlich zeigt die Rechnung in diesem Bereich eine bedeutende, sagittal polarisierte Schwingungsamplitude entlang der transversalen Volumenbandkante in der obersten Schicht. Neben S_1 (der Rayleighwelle) und E ist noch ein dritter Oberflächenzweig, die S_3 -Resonanz, zu erkennen. Mit zunehmendem ζ nähert S_3 sich von oben der transversalen Bandkante, allerdings wird auch hier die Kreuzung beider Moden bei $\zeta \approx 0.7$ vermieden: die E-

Mode schält sich von der Volumenbandkante ab und wird zu einer reinen Oberflächenmode. Wir kommen auf dieses Dispersionsverhalten später noch zurück. Aus historischen Gründen /49/, und weil sie aus der Hybridisierung beider Moden durch die vermiedene Kreuzung resultiert, behält die verbliebene Oberflächenmode den Namen S_3 . Man beachte, daß die Oberflächenmode, die sich am $\bar{Y}$ -Punkt zwischen S_1 und S_3 befindet, transversal, d.h. senkrecht zur Streuebene, polarisiert ist und deshalb experimentell nicht zugänglich ist. Die Mode S_5 in der Bandlücke in der Nähe des $\bar{Y}$ -Punktes ist longitudinal polarisiert. Solche longitudinal polarisierten Moden sind in der Regel schwerer im Experiment nachzuweisen als senkrecht polarisierte Moden, was ein Grund dafür sein könnte, weshalb diese Mode bisher auf keiner (110)-Fläche gemessen wurde. Überraschend ist die Tatsache, daß die MS_7 -Resonanz in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes nur in der $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung und nicht entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ gemessen wurde. Bisher haben wir dafür keine plausible Erklärung.

Obwohl das einfache Nächste-Nachbar-Kraftkonstantenmodell bereits eine eindeutige Zuordnung und eine Diskussion der einzelnen experimentellen Moden erlaubt, beobachtet man deutliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment: Eine genaue Analyse der spektralen Dichte am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zeigt, daß die MS_7 -Resonanz sehr breit ist und ihr Maximum bei $\hbar\omega \simeq 18$ meV hat, wohingegen im Experiment das MS_7 -Phonon schmal ist und bei ~ 19.4 meV auftritt (vgl. Abb.3.3 und 3.6). Noch deutlicher ist die Diskrepanz bei der Dispersion der Rayleighwelle entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$, wo die experimentellen Daten weit unterhalb der berechneten Kurve liegen. Wir zeigen im folgenden, wie eine leichte Änderung der Kraftkonstanten an der Oberfläche zu einer quantitativen Übereinstimmung mit dem Experiment führt.

Wie bereits in der Einführung in Abschnitt 3.1 erläutert, beobachtet man bei den fcc(110)-Metallflächen eine ausgeprägte Relaxation der Oberfläche. Für Cu(110) wurde in einer jüngeren Arbeit mit Hilfe der Ionenstreuung (MEIS) eine relative Änderung der Netzebenenabstände von $d_{12} = -7.5\%$ und $d_{23} = +2.5\%$ gefunden /75/. Aus früheren LEED- und Ionenstreumessungen wurden ähnliche Werte bestimmt /76/. Es ist zu erwarten, daß eine solche strukturelle Änderung einen starken Einfluß auf das dynamische Verhalten der Oberfläche hat. Um die Zahl der freien Parameter möglichst klein und die physikalische Interpretation möglichst klar zu halten, bedarf es eines einfachen Modells für den Zusammenhang zwischen Gitterrelaxation und Änderung der Kraftkonstanten. Ein solches Modell wurde kürzlich von Lehwald et al. /59/ vorgeschlagen. Dabei werden die radialen Kraftkonstanten zwischen den Schichten entsprechend einer aus der Molekülphysik stammenden Regel /77/ ("Badger's rule") mit der Änderung des Bindungsabstands verknüpft:

$$\left(\frac{\phi''_{ij}}{\phi''_b} \right) = \left(\frac{R_b}{R_{ij}} \right)^\alpha \quad (3.16)$$

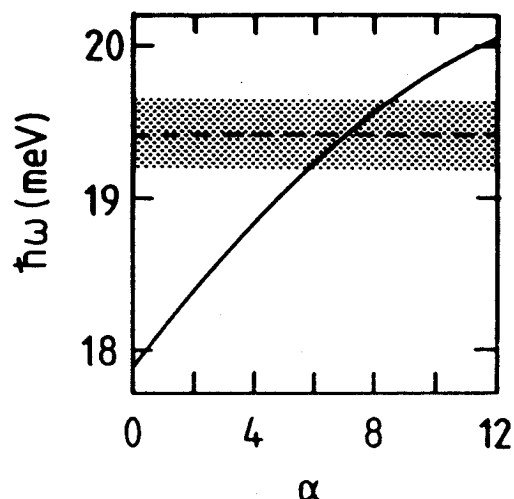


Abb.3.10

Schwingungsfrequenz der MS_7 -Resonanz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion des Skalierungsparameters α in Gl.(3.16). Die Interlagen-Kraftkonstanten wurden nach der bekannten Gitterrelaxation der Cu(110)-Fläche ($d_{12} = -7.5\%$ und $d_{23} = +2.5\%$) entsprechend Gl.(3.16) berechnet und die mittlere Frequenz der MS_7 -Resonanz aus der damit berechneten spektralen Dichte ermittelt. Der experimentelle Wert $\hbar\omega = 19.4 \pm 0.2$ meV, ebenfalls eingetragen, wird recht gut durch $\alpha \approx 8$ wiedergegeben.

Hier bezieht sich der Index b auf das unrelaxierte Gitter, ϕ''_{ij} bezeichnet die Nächste-Nachbar-Kraftkonstante zwischen den Schichten i und j bei geändertem Bindungsabstand R_{ij} . Auf diese Weise konnten Lehwald et al. diejenigen Phononen der Ni(110)-Oberfläche anpassen, die am empfindlichsten auf eine Änderung der radialen Interlagenkraftkonstanten reagieren, insbesondere also die z-polarisierte MS_7 -Resonanz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen EELS-Spektren erhielten sie für einen Wert von $\alpha \approx 8$, was den aus der Molekülphysik bekannten Werten für α entspricht.

Auf ähnliche Weise haben wir auch beim Cu(110) die Interlagenkraftkonstanten entsprechend Gl.(3.16) variiert und den Einfluß auf die spektrale Dichte der MS_7 -Resonanz als Funktion von α untersucht. Mit zunehmendem α wird die MS_7 -Resonanz schmäler und die Schwingungsfrequenz nimmt deutlich zu, wie in Abb.3.10 zu erkennen ist. Der experimentelle Wert von 19.4 meV wird für $\alpha \approx 8$ erreicht - in sehr guter Übereinstimmung mit /59/. Diese Übereinstimmung stärkt natürlich das Vertrauen in die einfache Skalierungsregel nach Gl.(3.16).

Tatsächlich wurde nun vor kurzem auch ein direkter experimenteller Beweis für ein einfaches Skalierungsgesetz nach Gl.(3.16) auf der Cu(110)-Fläche erbracht. Baddorf et al. /78/ haben die Aufhebung der Relaxation der Cu(110)-Oberfläche bei 100 K

durch die Adsorption von Wasserstoff untersucht: Mit zunehmender Wasserstoffbelegung nähern sich die Netzebenenabstände d_{12} und d_{23} dem Volumenwert d_b . Die H-Atome scheinen die Ladungsumverteilung an der Oberfläche rückgängig zu machen, die zur Relaxation der reinen Cu(110)-Fläche führt. Mit EELS wurde parallel dazu die Änderung der Schwingungsfrequenz der MS_7 -Resonanz gemessen und ein Zusammenhang $\hbar\omega \sim (d_{12})^{1.8 \pm 0.7}$ gefunden. In einem Zentralkraftmodell läßt sich diese Abhängigkeit auf die Kraftkonstante zwischen erster und zweiter Schicht umrechnen /79/. Baddorf und Plummer erhalten:

$$\left(\frac{\phi''_{12}}{\phi''_b} \right) = \left(\frac{d_b}{d_{12}} \right)^{7.3 \pm 3} \quad (3.17)$$

in erfreulicher Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert $\alpha \approx 8$.

ϕ''_{12}/ϕ''_b	ϕ''_{13}/ϕ''_b	ϕ''_{23}/ϕ''_b	ϕ''_{24}/ϕ''_b
1.158	1.225	0.951	0.905

Tab.3.1

Interlagen-Kraftkonstanten nach Skalierung entsprechend Gl(3.16) mit $\alpha = 8$ und der Oberflächenrelaxation $\Delta d_{12} = -7.5\%$ und $\Delta d_{23} = +2.5\%$.

Tab.3.1 zeigt die sich aus der Gitterrelaxation ($\Delta d_{12} = -7.5\%$ und $\Delta d_{23} = +2.5\%$) mit $\alpha = 8$ ergebenden Werte der Interlagenkraftkonstanten. Obwohl die MS_7 -Resonanz nun gut beschrieben wird, bleiben immer noch Abweichungen bei anderen Moden, wie etwa der Rayleighwelle entlang $\overline{\Gamma Y}$, bestehen. Nach einem bereits von Lehwald für Ni(110) /59/ erfolgreich angewandten Verfahren, basierend auf Symmetrieüberlegungen, lassen sich die verschiedenen Oberflächenmoden nacheinander an die experimentellen Dispersionskurven anpassen.

ϕ''_{11}/ϕ''_b	$(\frac{\sqrt{2}\phi'_{11x}}{a})/\phi''_b$	$(\frac{\phi'_{11y}}{a})/\phi''_b$	$\phi''_{11(2)}/\phi''_b$
0.90	- 0.10	0.01	- 0.12

Tab.3.2

Geänderte Kraftkonstanten in der obersten Lage, nach Anpassung an die experimentellen Daten.

In unserem Fall erhält man eine quantitative Übereinstimmung mit den gemessenen Dispersionskurven, wenn die Kraftkonstante in der obersten Schicht ϕ''_{11} um 10% gegenüber dem Volumenwert ϕ''_b verringert wird, und eine tangentielle Kraftkonstante $\sqrt{2}\phi'_{11x}/a = -.10\phi''_b$ eingeführt wird. Dies entspricht einer kompressiven Oberflächenspannung $\tau \equiv \phi'_{11x}/a = -1.9 \times 10^3$ dyn/cm entlang der $[\overline{110}]$ -Richtung, die vom

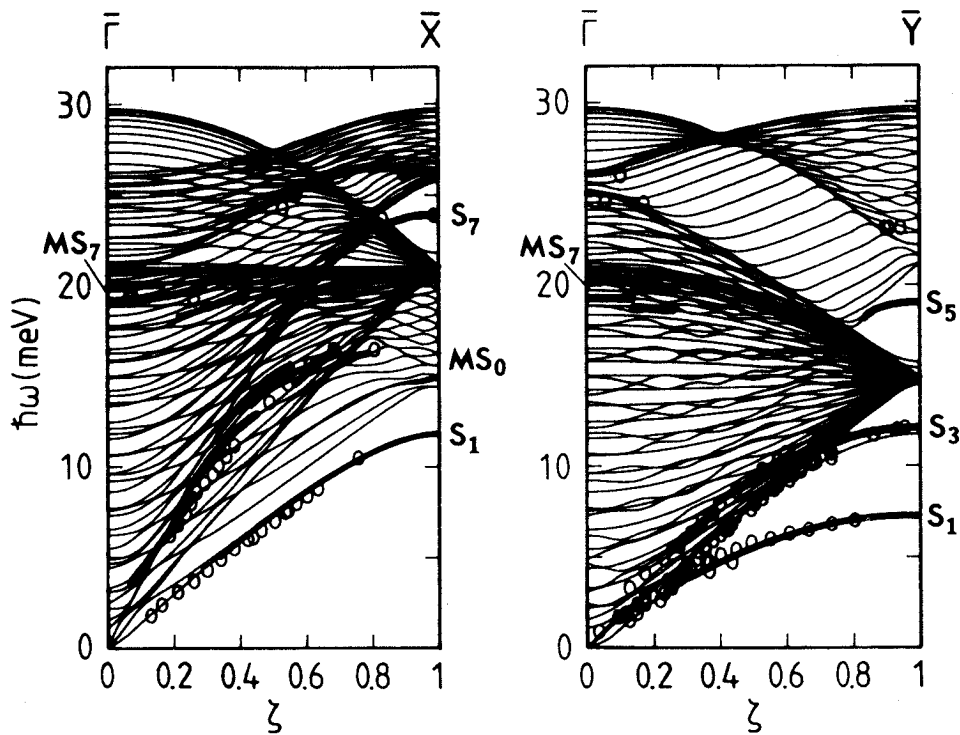


Abb.3.11

Berechnete Phononendispersionskurven entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$ und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ wie in Abb.3.9, jedoch mit den geänderten Kraftkonstanten aus Tab.3.1 und Tab.3.2.

Kristall als Folge des geänderten Kraftfeldes an der Oberfläche aufgebracht werden muß, um zu verhindern, daß die Atome der obersten Schicht in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung expandieren. Entlang der $[001]$ -Richtung ist die Oberflächenspannung dagegen sehr schwach ($\phi'_{11y}/a = +0.01\phi''_b$). Es ist zu vermuten, daß die beobachtete (stark anisotrope) Oberflächenspannung der fcc(110)-Metallflächen /59,64/ eine entscheidende Rolle spielt bei der Frage, wann und auf welche Weise die verschiedenen (110)-Flächen rekonstruieren. Schließlich muß noch eine weitere Kraftkonstante $\phi''_{11}(2)$ eingeführt werden, die die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn, d.h. zwischen benachbarten dichtgepackten Reihen, in der obersten Schicht beschreibt. Mit einem Wert von $\phi''_{11}(2) = -0.12\phi''_b$ wird dann auch die Frequenz der Rayleighwelle am $\bar{Y}$ -Punkt korrekt wiedergegeben. Die so bestimmten Oberflächenspannungskonstanten sind noch einmal in Tab.3.2 zusammengefaßt. Abb.3.11 zeigt das Ergebnis einer Schichtenrechnung mit den in Tab.3.1 und 3.2 aufgeführten Kraftkonstanten.

Zum Schluß kommen wir noch einmal auf das Dispersionsverhalten der drei akustischen Moden in der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung zurück. Abb.3.12 zeigt die spektrale Dichte für drei Wellenvektoren um $\zeta = 0.7$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Die unterschiedlichen Linien bezeichnen

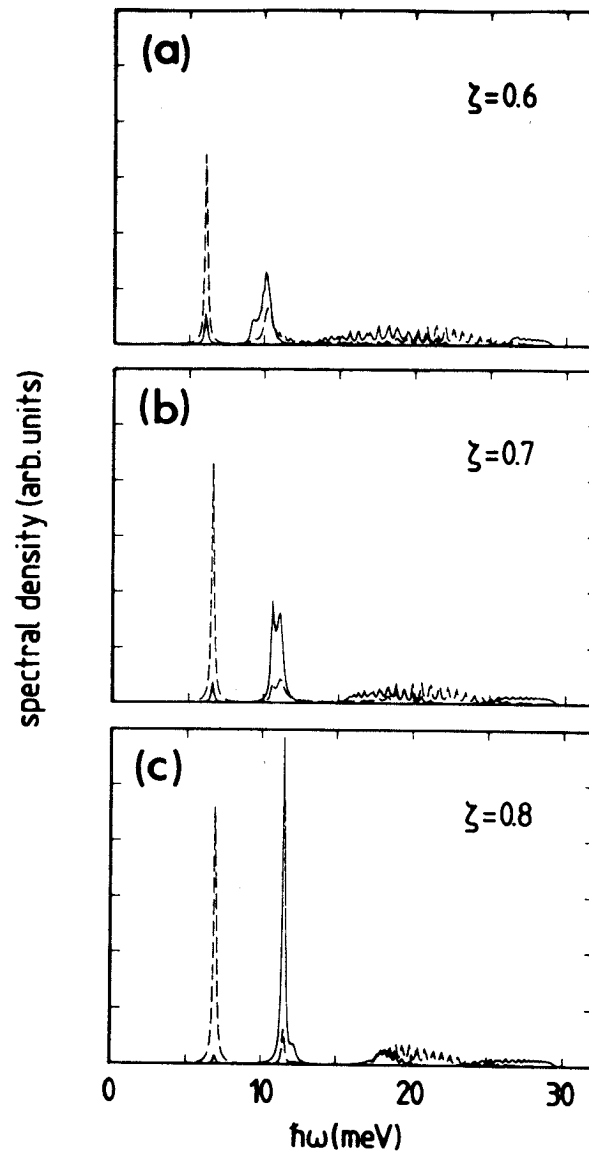


Abb.3.12

Spektrale Zustandsdichte (Schwingungsamplitude der ersten Atomlage) entlang der $\bar{\Gamma}\text{Y}$ -Richtung der Cu(110)-Oberfläche für verschiedene Wellenvektoren. Die gestrichelte Linie entspricht longitudinaler (y-) Polarisation, die durchgezogene Linie senkrechter (z-) Polarisation.

longitudinale und senkrechte (z-) Polarisation. Man erkennt deutlich drei Moden: eine niederfrequente Mode, die der Rayleighwelle entspricht und im wesentlichen longitudinal polarisiert ist, sowie ein hauptsächlich z-polarisiertes Dublett bei etwa 10 meV. Der Vergleich mit Abb.3.11 zeigt, daß in Abb.3.12a ($\zeta = 0.6$) die Mode bei 9.2 meV der Bandkante E, und die Mode bei 10.2 meV der Resonanz S_3 entsprechen. In Abb.3.12c ($\zeta = 0.8$) ist die Reihenfolge umgekehrt, die Bandkante ist nun die höherenergetische Schulter des Dubletts. Im klassischen Bild müßten sich beide Moden bei $\zeta \approx 0.7$ schneiden. Dagegen zeigt Abb.3.12.b deutlich, daß dies nicht der Fall ist;

die Kreuzung wird vermieden, beide Moden hybridisieren (man beachte die gleiche Höhe beider Peaks) und spalten energetisch auf ³.

Auf die bisher bestehende Diskussion über den Ursprung der drei Moden und ihrer Zuordnung soll hier nicht im einzelnen eingegangen werden (siehe dazu /64/). Als Ergebnis läßt sich jedoch festhalten, daß die hier dargestellte Interpretation alle bekannten experimentellen Daten über die Dispersion der akustischen Moden entlang $\overline{\Gamma Y}$ zu erklären vermag. Demnach existieren zwei "klassische" Oberflächenmoden, die Rayleighwelle S_1 und eine longitudinale Resonanz S_3 . Zusätzlich tritt ein Phononenzweig an der Stelle der transversalen Volumenbandkante (E) auf, die durch die Hybridisierung mit der S_3 -Resonanz den Charakter einer Oberflächenmode bekommt. Entsprechend schnell verliert die transversale Volumenbandkante ihre starke Polarisierung an der Oberfläche oberhalb von $\zeta = 0.7$, sobald die S_3 -Mode das Volumenband verlassen hat und keine Hybridisierung mehr auftritt.

Vor wenigen Monaten wurden die dynamischen Eigenschaften verschiedener fcc-Metalloberflächen - insbesondere die dichtgepackten Cu-Flächen - mit Hilfe der sogenannten "embedded atom"-Methode untersucht /80/. Dabei werden zunächst die freien Parameter der Modellpotentiale durch Anpassung an bekannte Größen des 3D-Kristalls wie Gitterparameter, elastische Konstanten, usw. bestimmt. Im weiteren Verlauf werden dann die Potentialänderungen an der Oberfläche selbstkonsistent berechnet. So lassen sich ohne weitere Annahmen, Aussagen über die Oberflächenrelaxation und die Änderungen der Wechselwirkungen an der Oberfläche gewinnen. Einer solchen Behandlung der dynamischen Eigenschaften haftet also nicht der Makel der Empirie einer Anpassung von Oberflächenkraftkonstanten an. Umso erfreulicher ist es, daß sich auch im Rahmen dieses "embedded atom" Modells eine Übereinstimmung mit den gemessenen Dispersionskurven für die Cu(110)-Fläche ergibt /65/. Als illustratives Beispiel zeigt Abb.3.13 die berechneten spektralen Dichten entlang der $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung in einer dreidimensionalen Darstellung, in der gleichzeitig die Dispersion und die Schwingungsamplitude in der ersten Schicht ersichtlich sind. Wie man sieht, werden die experimentellen Daten hervorragend beschrieben - man beachte nur die Übereinstimmung mit der Rayleighwelle, die ja am stärksten von den Änderungen des Volumenkraftfeldes betroffen ist. Außerdem erkennt man deutlich das "ausgeschmierte" Phononendublett, das durch die Hybridisierung der S_3 -Mode mit der transversalen Volumenbandkante entsteht.

³ In einem ganz anderen Zusammenhang, der Kopplung der Phononen physisorbiertter Adsichten mit der Rayleighwelle des Substrats, werden wir einer solchen Hybridisierung in Kapitel 5 wieder begegnen.

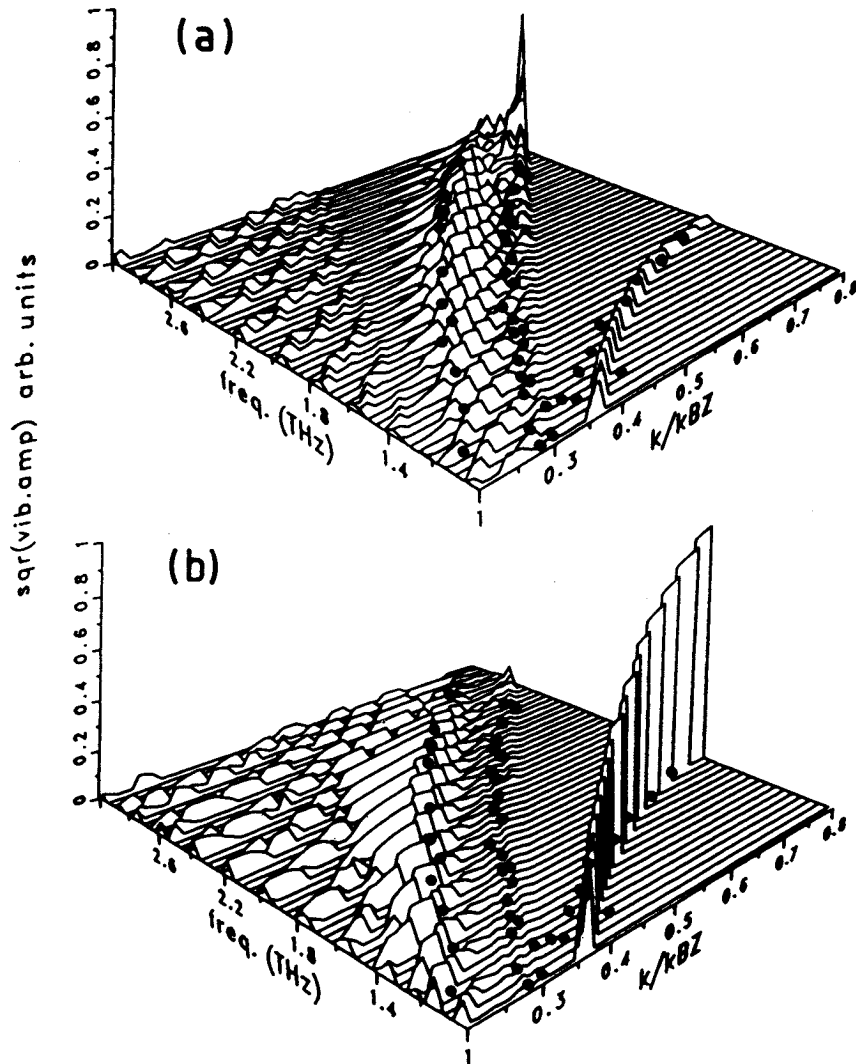


Abb.3.13

Phononendispersion und Schwingungsamplitude der ersten Atomlage entlang der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung der Cu(110)-Oberfläche: (a) senkrechte, (b) longitudinale Polarisation. Das Kraftfeld an der Oberfläche wurde nach der "embedded atom"-Methode berechnet [65]. Zum Vergleich wurden die experimentellen Daten für die Phononendispersion (•) mit eingetragen.

3.3 Das thermische Verhalten der Cu(110)-Oberfläche

3.3.1 Der Rauigkeitsübergang

Jeder zwei- wie dreidimensionale Kristall ist nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereichs stabil. Die zu Beginn des Kapitels angesprochenen (1×2) rekonstruierten Flächen von Au und Pt sind beispielsweise nur unterhalb einer kritischen Temperatur T_c wohlgeordnet; oberhalb T_c beobachtet man ungeordnete Strukturen, bei denen die dichtgepackten Reihen aufbrechen, stückweise die vorher unbesetzten Gräben der "missing row" Struktur besetzen und Terrassen unterschiedlicher Höhe ausbilden /45,46/. Die beiden wohl markantesten thermischen Instabilitäten von Kristalloberflächen sind der Rauigkeitsübergang /81/ und das Oberflächenschmelzen /82/.

Der Rauigkeitsübergang einer Kristalloberfläche ist makroskopisch durch das Verschwinden von Facetten einer bestimmten kristallographischen Orientierung auf einem im Gleichgewicht befindlichen Einkristall gekennzeichnet /83/. Mikroskopisch tritt der Rauigkeitsübergang einer bestimmten Kristallfläche auf, sobald die freie Energie zur Erzeugung einer Stufe auf dieser Fläche verschwindet. Tatsächlich läßt sich zeigen, daß das makroskopische Kriterium der Verrundung der Gleichgewichtskristallform und die mikroskopische Bedingung über das Verschwinden der freien Stufenenergie äquivalent sind /81/. Sowohl die Renormierungsgruppen-Analyse als auch die Ergebnisse exakt lösbarer Modelle zeigen, daß der Rauigkeitsübergang in der Regel vom Kosterlitz-Thouless-Typ ist, das heißt ein Übergang höherer Ordnung mit einer äußerst schwachen Singularität der freien Energie. Diese Vorhersagen konnten auf eindrucksvolle Weise durch Experimente an He-Kristallen im Gleichgewicht mit der superfluiden Phase bestätigt werden /84/.

Historisch gesehen haben bereits 1951 Burton, Cabrera und Frank in ihrer grundlegenden Abhandlung über das Wachstum von Kristallen /85/ erkannt, daß ein Phasenübergang in der Gleichgewichtsstruktur von Kristallen auftreten könnte, bei dem bestimmte Kristallflächen aufrauen: Unterhalb der Rauigkeitstemperatur wachsen perfekte, dislokationsfreie Facetten aufgrund eines Nukleations-Wachstumsmechanismus, bei dem die Ausbildung stabiler Nukleationskeime noch einer hohen Aktivierungsenergie bedarf. Oberhalb der Übergangstemperatur verschwindet diese Energiebarriere und es entstehen große, unregelmäßige Cluster, die gleichmäßig auf der Oberfläche aufwachsen. Burton et al. machten in ihrer Beschreibung des Wachstums eine wesentliche Vereinfachung, indem sie die Möglichkeit zur Bildung der nächsten Schicht vor Vollendung der vorhergehenden vernachlässigten. Gerade in der Nähe des Rauigkeitsübergangs verläuft jedoch das Wachstum simultan in mehreren Schichten. Dies hat zur Folge, daß der Übergang

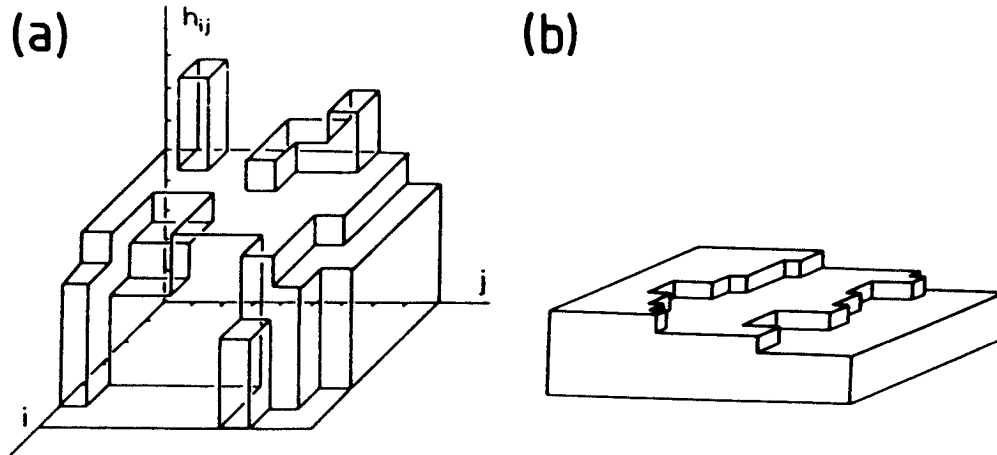


Abb.3.14

"solid on solid" (SOS)-Kristallmodell (a) und "terrace step kink" (TSK)-Modell (b) zur Beschreibung des Rauigkeitsübergangs niedrigindizierter und regelmäßig gestufter Oberflächen (nach /81/).

nicht, wie in /85/ angenommen, im 2D-Ising-Modell beschrieben werden kann, sondern vom Kosterlitz-Thouless-Typ ist /3,86/. Auf die hier angesprochenen, unterschiedlichen Wachstumsmechanismen, wie Schicht-auf-Schicht- und Clusterwachstum, kommen wir in Kapitel 5 zurück.

Zur mikroskopischen Beschreibung des Wachstums und des Rauigkeitsübergangs von Kristalloberflächen wird meistens auf einfache Kristallmodelle zurückgegriffen, die aus starren Elementarbausteinen bestehen, welche die Elementarzellen des Kristalls darstellen sollen. Das am häufigsten untersuchte "solid on solid" (SOS)-Modell geht von einem einfach kubischem Gitter aus, in dem ein Kristallgitterplatz entweder besetzt oder unbesetzt ist (entsprechend einem 3D-Ising-Modell). Als zusätzliche, physikalisch motivierte Randbedingung dürfen keine "Überhänge" auftreten. Ein Satz diskreter Werte h_{ij} , definiert auf einem quadratischen Gitter, beschreibt die Höhe der Grenzfläche an jedem Gitterpunkt (ij) , wie in Abb.3.14a dargestellt. Jeder Grenzflächen-Konfiguration $\{h_{ij}\}$ wird nun eine Energie $E\{h_{ij}\}$ zugeordnet, die einfach proportional der Zahl ungesättigter Nächste-Nachbar-Bindungen ist:

$$E\{h_{ij}\} = J \sum_{i,j} (|h_{ij} - h_{i+1,j}| + |h_{ij} - h_{i,j+1}|) \quad (3.18)$$

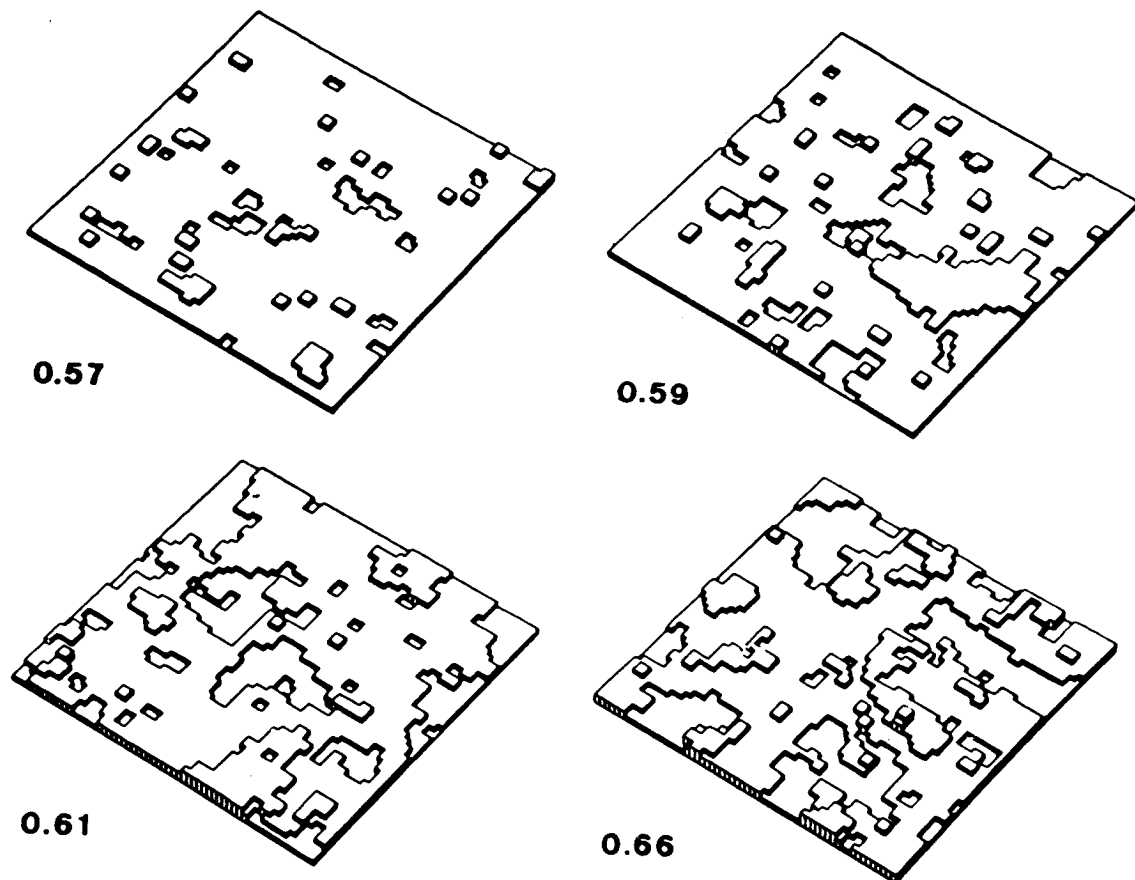


Abb.3.15

Computersimulation des Rauigkeitsübergangs einer fcc(100)-Fläche im SOS-Modell /87/. Die Rauigkeitstemperatur T_R entspricht in diesem Fall dem dimensionslosen Wert 0.6.

Sobald die freie Energie zur Bildung unendlich langer Stufen auf der Kristallfläche entlang jeder Richtung verschwindet, können sich spontan Stufen beliebiger Länge auf der Fläche ausbilden und es entstehen Terrassen unterschiedlicher Höhe. Dies hat zur Folge, daß oberhalb der Rauigkeitstemperatur T_R die mittlere quadratische Höhendifferenz, die sogenannte Höhenkorrelationsfunktion, divergiert:

$$\lim_{R_{ij,kl} \rightarrow \infty} \langle (h_{ij} - h_{kl})^2 \rangle = \infty \quad , T > T_R$$

$$= \text{const} \quad , T < T_R \quad (3.19)$$

wobei $R_{ij,kl}$ den Abstand zwischen den Punkten (i,j) und (k,l) bezeichnet. Tatsächlich kann Gl(3.19) alternativ zur Bedingung der verschwindenden freien Stufenenergie als Kriterium für den Rauigkeitsübergang hergenommen werden. Als eindrucksvolles Beispiel ist in Abb.3.15 das Ergebnis einer Computersimulation der thermischen Aufrauung im Rahmen des SOS-Modells /87/ dargestellt.

Eine Variante des SOS-Modells, das sogenannte "body centered solid on solid" (BCSOS)-Modell besteht aus zwei Untergittern; eines nimmt nur ganzzahlige Werte ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$) an, das andere nur halbzahlige ($\pm 1/2, \pm 3/2, \dots$). Zusätzlich ist die Höhendifferenz benachbarter Gitterplätze auf $\pm 1/2$ beschränkt. Das BCSOS-Modell ist isomorph zum Liebischen Sechs-Vertex-Modell, welches sich exakt lösen läßt /88/. Sutherland et al. /89/ haben dieses Ergebnis noch auf beliebige Wichtungen der einzelnen Vertices erweitert, so daß sich neben den isotropen kubischen (100)-Flächen auch andere Grenzflächen, wie etwa die (110)-Oberfläche der fcc-Kristalle /90,91/, in diesem Modell beschreiben lassen.

Eine andere wichtige Erweiterung des SOS-Modells ist das - manchmal als "terrace step kink" (TSK)-Modell bezeichnete - Modell, mit dessen Hilfe sich Oberflächen mit einer endlichen, intrinsischen Stufendichte beschreiben lassen, speziell also Flächen, die einen bestimmten, kleinen Winkel mit einer benachbarten, niedrigindizierten Fläche bilden, sogenannte *vizinale* Flächen. Die erlaubten thermischen Anregungen sind hier nicht mehr die Entstehung neuer Stufen auf den Terrassen, sondern die Bildung von Kinks entlang der bereits im Grundzustand vorhandenen, geraden Stufen. Dies ist in Abb.3.14b dargestellt. Die Rauigkeits-temperatur ist dementsprechend gegeben durch die Temperatur, bei der die freie Energie zur Bildung eines Kinks in einer Stufe verschwindet. Die einzelnen Konfigurationen lassen sich durch den Satz $\{\Delta_{ij}\}$ beschreiben, wobei Δ_{ij} die Auslenkung des j -ten Segments der i -ten Stufe von der Ausgangsposition für $T = 0$ ist. Eine vernünftige Annahme für die Energie einer solchen Konfiguration ist:

$$E = \sum_{i,j} V(|\Delta_{ij} - \Delta_{ij+1}|) + \sum_{i,j} \sum_{k,l} U(\Delta_{ij}, \Delta_{kl}) \quad (3.20)$$

wobei $V(\Delta)$ die Energie eines Kinks der Länge Δ bezeichnet und $U(\Delta_{ij}, \Delta_{kl})$ die Wechselwirkung zwischen Stufenelementen (ij) und (kl) beschreibt.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Theorie des Rauigkeitsübergangs erreichten Chui und Weeks /86/, indem sie zeigen konnten, daß das diskrete Gauß-Modell (eine spezielle Form des SOS-Modells mit quadratischer Form der Wechselwirkung) isomorph zum 2D-Coulomb-Gas ist und der dort von Kosterlitz und Thouless gefundene Nichtleiter-Metall-Übergang dem Rauigkeitsübergang im diskreten Gauß-Modell entspricht. Mit der Einführung des BCSOS-Modells, welches wie bereits erwähnt exakt lösbar ist /91/, konnte schließlich das Kosterlitz-Thouless-Bild des Rauigkeitsübergangs vollends bestätigt werden. Auch das gewöhnliche SOS-Modell /93/ sowie das TSK-Modell /94-96/ zeigen einen Rauigkeitsübergang, der vom Kosterlitz-Thouless-Typ ist. Charakteristisch für diesen Kosterlitz-Thouless-Rauigkeitsübergang, ist die schwache logarithmische Divergenz der Höhenkorrelationsfunktion Gl.(3.19) für $T > T_R$:

$$G(r) = \frac{1}{2\pi} K(T) a_{\perp}^2 \log\left(\frac{r^2}{a_{\parallel}^2}\right) \quad (3.21)$$

mit $G(r) = \langle (h_{ij} - h_{kl})^2 \rangle$ in Gl.(3.19) bzw. $G(r) = \langle (\Delta_{ij} - \Delta_{kl})^2 \rangle$ im Falle des TSK-Modells, wobei $r = R_{ij,kl}$ den Abstand zwischen beiden Punkten (ij) und (kl) bedeutet. $a_{\parallel}$ und $a_{\perp}$ stehen für die Gitterparameter parallel und senkrecht zur Oberfläche. $K(T)$ wächst mit steigender Temperatur, für $T = T_R$ erhält $K(T)$ den universellen Wert

$$K(T) = \frac{2}{\pi} \quad (3.22)$$

Ebenso lassen sich detaillierte Aussagen über den Wert der Rauigkeitstemperatur machen (z.B. berechnet sich für das SOS-Modell mit Gl.(3.18) $T_R \approx 1.45 J/k_B$ in guter Übereinstimmung mit Computersimulationen /97/); sowie über die Temperaturabhängigkeit der freien Stufen- bzw. Kinkenergie, der Oberflächenspannung und der Korrelationslänge für $T < T_R$ (siehe z.B. /81/).

Neben der Untersuchung der makroskopischen Kristallform konnte in den letzten fünf Jahren der Rauigkeitsübergang auch in seinen mikroskopischen Eigenschaften experimentell untersucht werden. Die ersten Messungen wurden in diesem Zusammenhang mit Hilfe der He-Beugung an regelmäßig gestuften (vizinalen) Flächen durchgeführt. Wegen des schwächeren Rauigkeitskriteriums der Aufrauhung der Stufen, erwartet man niedrigere Übergangstemperaturen als bei dichter gepackten Flächen, bei denen im übrigen nicht einmal sicher ist, ob die Rauigkeitstemperatur T_R nicht etwa oberhalb der Schmelztemperatur T_M liegt. In den ersten Arbeiten über Ni(115) /98/ und Cu(115) /99/ wurden eine Änderung der Linienform und eine damit verbundene Verbreiterung der Beugungsprofile mit zunehmender Temperatur beobachtet. Diese Änderung der Beugungsprofile ist eine Konsequenz der logarithmischen Divergenz der Höhenkorrelationsfunktion Gl.(3.21). In der Tat wurden von verschiedenen Autoren, ausgehend von unterschiedlichen Rauigkeits-Modellen (TSK-SOS /98,99/ und BCSOS /91/) und unterschiedlichen Ansätzen für die Beschreibung der gestreuten He-Atome, nach Blatter /100/, Villain et al. /95/ oder Levi /101/, die zu erwartenden Beugungsprofile berechnet. In allen Fällen ergibt sich eine charakteristische Linienform

$$I \sim Q^{-(2-\tau)} \quad (3.23)$$

was nach dem universellen Verhalten des Kosterlitz-Thouless-Übergangs aller Modelle entsprechend Gl.(3.21) auch zu erwarten ist. Der Rauigkeitsexponent τ hängt seinerseits von der Temperatur T und von den speziellen Streubedingungen ab:

$$\tau = \frac{\pi}{2} K(T) f(\rho) \quad (3.24)$$

Dabei ist $K(T)$ der in Gl.(3.21) auftretende, monoton mit der Temperatur zunehmende, Faktor, wobei $K(T_R) = 2/\pi$ nach Gl.(3.22). $f(p)$ bezeichnet den von den Streubedingungen abhängigen Teil. Dabei ist p der Phasenunterschied, bedingt durch die Streuung von zwei benachbarten Terrassen, die durch eine monoatomare Stufe getrennt sind, d.h. bei denen sich die Werte h_{ij} bzw. Δ_{ij} um eine Einheit unterscheiden. Bei einer senkrechten einfachen Stufenhöhe h und einem Wellenvektor des einfallenden Strahls k ist also

$$p = hk(\cos \vartheta_i + \cos \vartheta_f) \quad (3.25)$$

wobei ϑ_i und ϑ_f den Einfalls- bzw. Ausfallswinkel des Strahls bezüglich der Oberflächennormale bezeichnen (vgl. Abb.2.3). Beträgt der Phasenunterschied ein ungeradzahliges Vielfaches von π ("Antiphase"-Bedingung), nimmt $f(p)$ seinen maximalen Wert 1 an; ist dagegen p ein geradzahliges Vielfaches von π ("in-Phase"-Bedingung) ist $f(p) = 0$. In der Tat erwartet man die größte Empfindlichkeit auf das Vorhandensein von Terrassen verschiedener Höhe, wenn die Streubeiträge benachbarter Terrassen gerade destruktiv interferieren (Antiphase-Bedingung), während bei konstruktiver Interferenz (in-Phase-Bedingung) die Rauigkeit (d.h. die Terrassierung) die kohärente Streuung nicht beeinflusst. Zwischen den beiden Extremwerten 0 und 1 variiert $f(p)$ gemäß den verschiedenen theoretischen Modellen für die Berechnung des Strukturfaktors der He-Streuung von den Terrassen entsprechend /91,98/ quadratisch:

$$f(p) = (\hat{p}/\pi)^2, \quad \hat{p} = p - 2k\pi, \quad k \in \mathbb{Z}, \quad \text{so daß } |\hat{p}| \leq \pi \quad (3.26a)$$

oder wie in /99/ cosinus-förmig:

$$f(p) = \frac{1}{2} (1 - \cos p) \quad (3.26b)$$

In den experimentellen Untersuchungen des Rauigkeitsübergangs der gestuften (11ℓ) -Flächen ($\ell=3,5,7,\dots$) des Cu /99,102/ und Ni /98,103/ wurde so in einer Peakprofilanalyse unter Antiphase-Bedingungen die Rauigkeitstemperatur T_R aus dem Exponenten τ nach Gl.(3.24) und Gl.(3.22,26) bestimmt:

$$\tau = 1 \quad \text{für } T = T_R, \quad \hat{p} = \pi \quad (3.27)$$

Daraus ergeben sich für die Cu-Flächen Werte für T_R von 720 K und 380 K für Cu(113) /102/ bzw. Cu(115) /99/ und für die Ni-Flächen $T_R = 750$ K und 450 K für Ni(113) /103/ bzw. Ni(115) /98/. Wie zu erwarten nimmt die Rauigkeitstemperatur mit zunehmendem Abstand zwischen den Stufen (d.h. höherem Millerindex ℓ) ab.

In jüngster Zeit wurde aus Röntgenbeugungsmessungen auch auf einen Rauigkeitsübergang auf den niedrigindizierten (110)-Flächen des Cu /104/ und Ag

/105/ geschlossen. In diesem Fall nicht regelmäßig gestufter Flächen bedeutet dies eine spontane Erzeugung von Stufen auf der (110)-Fläche oberhalb einer kritischen Temperatur, die beim Ag 450 K und beim Cu 870 K betragen sollte. Dieses überraschende Ergebnis wurde auch in einer theoretischen Studie im Rahmen des BCSOS-Modells von Trayanov et al. /91/ erzielt.

In diesem Kontext haben auch wir das thermische Verhalten der Cu(110)-Fläche untersucht. Unsere im folgenden Abschnitt vorgestellten Messungen zeigen, daß die Cu(110)-Fläche - zumindest unterhalb einer Temperatur von 900 K - keine Aufrauhung zeigt /106/. Allerdings beobachten wir eine starke Oberflächenanharmonizität, die aber zunächst nur eine dynamische und keine topologische Anomalie bedeutet, und bei der die mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome stark zunimmt.

3.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Mißt man in einer beliebigen Beugungsordnung die gestreute He-Intensität als Funktion der Temperatur, so beobachtet man für eine Reihe von Cu-Oberflächen ein auffälliges Verhalten /107/: Während der Abfall der Intensität zunächst exponentiell verläuft, entsprechend einem herkömmlichen Debye-Waller-Verhalten, so weichen die experimentellen Kurven mit zunehmender Temperatur deutlich zu geringeren Intensitäten hin von diesem einfachen exponentiellen Verlauf ab, teilweise mit einem deutlich erkennbaren Knick, der je nach Fläche zwischen 300 und 400 K liegt. Unter Berücksichtigung inelastischer Multi-Phononen-Prozesse /108/ läßt sich unter realistischen Annahmen des He-Oberflächenpotentials die thermische Abnahme der gespiegelten (kohärent elastischen) Intensität auf genauere Weise beschreiben als im einfachen Bild nach Debye und Waller. Tatsächlich wird dadurch auch der Bereich der Übereinstimmung mit dem Experiment erweitert; ein Teil der zusätzlichen Abnahme kann also durch Multiphononeneffekte im Rahmen der in /108/ verwendeten Näherung erklärt werden. Dennoch ist das "Abknicken" der Kurven auch in dieser Beschreibung nicht zu verstehen.

Im Falle der regelmäßig gestuften (vizinalen) Cu-Flächen Cu(11 ℓ), $\ell=3,5,7,9$ wurde bereits 1983 vermutet /107/, daß das Abknicken möglicherweise auf eine thermische Aufrauhung der Flächen zurückzuführen sei. Durch die Zunahme der Kinks und die Vergrößerung der gesamten Stufenlänge im Verlauf des Rauigkeitsübergangs steigt der Anteil der diffus an den Defekten gestreuten He-Atome und entsprechend sinkt die gespiegelte He-Intensität. Später wurde dann tatsächlich der Rauigkeitsübergang auf den vizinalen Cu(11 ℓ)-Flächen nachgewiesen /102/. Dennoch ist eine Korrelation der gemessenen Rauigkeitstemperaturen $T_R = 380$ K für Cu(115) und $T_R = 750$ K für Cu(113) mit den beobachteten "Knickpunkten" /107/ $T \approx 320$ K (Cu(115)) aber $T \approx 370$ K (Cu(113)) nur schwer möglich. Noch

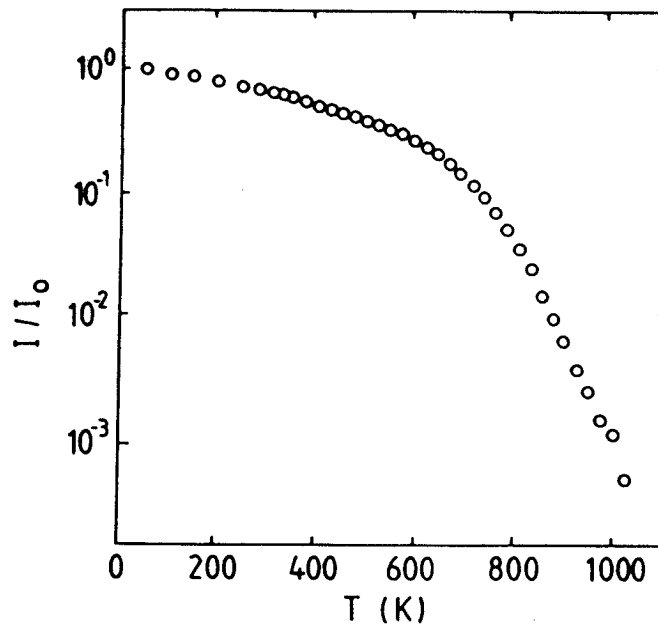


Abb.3.16

Gespiegelte He-Intensität der Cu(110)-Fläche als Funktion der Oberflächentemperatur; Streubedingungen: $E_i = 18.3$ meV, $\vartheta_i = \vartheta_r = 45^\circ$.

verwunderlicher ist, daß auch dichtgepackte Flächen, wie die Cu(110)- /106,109/ und die Cu(100)-Fläche /110/ einen ähnlichen Knickpunkt zeigen. Als Beispiel ist in Abb.3.16 die Abnahme der gespiegelten He-Intensität der Cu(110)-Fläche als Funktion der Temperatur dargestellt. Gemessen wurde diese Kurve mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen He-Streuapparatur bei einer Strahlenergie $E_i = 18.3$ meV und Streuwinkel $\vartheta_i = \vartheta_r = 45^\circ$ (spekulare Streuung). Aus ähnlichen Messungen bei mehreren unterschiedlichen Streubedingungen (E_i und ϑ_i) ermittelten Lapujoulade et al. ein Abknicken der Intensitätskurve von der theoretischen Vorhersage in /107/ bei $T \approx 420$ K.

Aus diesen Gründen wurde nach alternativen Erklärungsmöglichkeiten gesucht und eine erhöhte Oberflächenanharmonizität vorgeschlagen /106,110/. Diese führt zu einer verstärkten mittleren quadratischen Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ der Atome in der Oberfläche und damit - entsprechend eines effektiven Debye-Waller-Faktors $\exp(-2W)$ mit $2W \sim (\Delta k)^2 \langle u^2 \rangle$ - zu einer stärkeren Abnahme der gespiegelten Intensität. Neben der thermischen Erzeugung von topologischen Defekten läßt sich also die beobachtete Intensitätsabnahme auch durch eine erhöhte Oberflächenanharmonizität beschreiben. Eine empirische Anpassung dieser Anharmonizität über die mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome an die experimentellen Daten zeigt, daß die Abweichungen vom linearen Verhalten $\langle u^2 \rangle \sim T$ der harmonischen

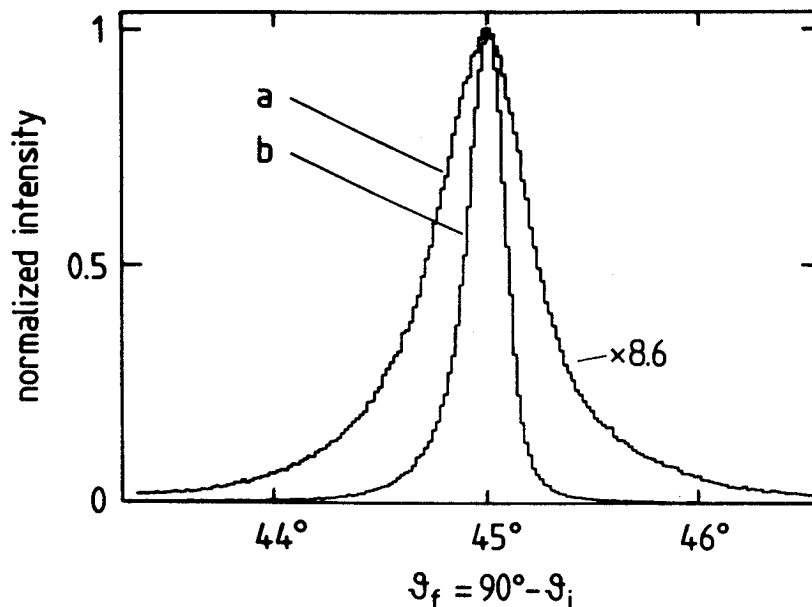


Abb.3.17

Polare Beugungsprofile des gespiegelten Peaks ($E_i = 18.3$ meV) entlang der $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung der Cu(110)-Fläche; (a) nach Ar^+ -Ionenbeschuß bei Zimmertemperatur, (b) nach Ausheilen bei 800 K.

Näherung im Falle des Cu(100) oberhalb $\simeq 650$ K /110/ und beim Cu(110) oberhalb $\simeq 450$ K /111/ auftreten müßten. Im übrigen wurde eine solche erhöhte Oberflächen-Anharmonizität auch als Erklärung des dramatischen Anstiegs des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Pb(110)-Oberfläche oberhalb ~ 300 K vorgeschlagen /112/. Ferner zeigen dynamische Rechnungen an niedrigindizierten Cu-Oberflächen /113/ tatsächlich ein starkes Anwachsen der mittleren quadratischen Auslenkung der Oberflächenatome gegenüber dem Volumenwert.

Um die Frage der Natur der Abnahme der gespiegelten Intensität zu klären, haben wir zunächst eine Analyse des Linienprofils des spekularen Peaks durchgeführt, um so den Einfluß eines möglichen Rauigkeitsübergangs auf der Cu(110)-Fläche zu untersuchen. In Abb.3.17 ist der Einfluß der Aufrauung der Cu(110)-Fläche auf die Linienform des gespiegelten Peaks entlang der $\overline{\Gamma Y}$ -Richtung dargestellt. Obwohl es sich hierbei um eine *künstliche* Aufrauung handelt, bei der der Cu(110)-Kristall ca. 30 min mit Ar^+ -Ionen beschossen wurde und sicherlich eine andere Morphologie der Fläche entsteht als bei einer *thermisch* aufgerauten Fläche im Verlauf eines Rauigkeitsübergangs, erkennt man doch qualitativ den Effekt: Gegenüber der Peakform der ausgeheilten Fläche ist die Intensität des spekularen Peaks der ionenbeschädigten Fläche stark reduziert und - wichtiger - das Peakprofil wesentlich

verbreitert. Die asymmetrische Form des Beugungsprofils der ausgeheilten Fläche ist im übrigen auf die Mosaikstruktur der Cu(110)-Fläche zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.4), verursacht durch eine leichte Verkipfung einzelner (110)-Bereiche um etwa 0.2° gegeneinander. Wegen der lokal unterschiedlichen Verteilung der Domänen, hängt die Form des Profils von der Position des Strahlflecks auf der Probe ab; bei den Messungen wurde nun stets ein Profil mit einer steilen Flanke gesucht, um den Einfluß der Mosaikstruktur dort möglichst gering zu halten. In der Tat entspricht die rechte Flanke des Peakprofils der ausgeheilten Fläche in Abb.3.17 ziemlich genau der erwarteten (gaussförmigen) instrumentellen Auflösungsfunktion /28/ für eine mittlere Domänengröße von etwa $800 \text{ \AA}$. Prinzipiell läßt sich aus der Peakform der ionenbeschädigten Fläche die Art der Unordnung bestimmen (mittlere Größe und Verteilung der Terrassenbreiten) /34,114/. Entscheidend für die Größe der Verbreiterung ist wieder der Weg- bzw. Phasenunterschied der von den einzelnen Terrassen unterschiedlicher Höhe gestreuten Teilchen /114/. Nur wenn dieser Phasenunterschied in der Nähe der Antiphase-Bedingung $p = k\pi$ (k ungerade) liegt, ist eine deutliche Verbreiterung zu beobachten, bei in-Phase-Bedingungen erwartet man im Extremfall keine Verbreiterung, sondern lediglich eine Intensitätsabnahme und einen zusätzlichen breiten Untergrund, bedingt durch die diffuse Streuung der Teilchen von den Stufenkanten und anderen Defekten. In unserem Fall beträgt der Phasenunterschied im spekularen Peak $p = 2hk_i \cos 45^\circ$, d.h. bei der verwendeten Strahlenergie von $E_i = 18.3 \text{ meV}$ (entsprechend $k_i = 5.9 \text{ \AA}^{-1}$) und einer monoatomaren Stufenhöhe auf der Cu(110)-Fläche von $h = 1.27 \text{ \AA}$: $p = 3.36\pi$. Offensichtlich genügen also unsere Streubedingungen, die 36% neben der reinen Antiphase-Bedingung $p = 3\pi$ liegen, um dennoch einen deutlichen Verbreiterungseffekt - zumindest bei der *künstlich* aufgerauhten Fläche - beobachten zu können.

Im Vergleich dazu zeigt Abb.3.18 die bei drei verschiedenen Temperaturen $T = 400$, $T = 700$ und $T = 900 \text{ K}$ aufgenommenen spekularen Peakprofile. Hierbei wurden der Deutlichkeit halber nur die rechten Flanken dargestellt, nachdem zuvor ein konstanter Untergrund abgezogen wurde und die Peakmaxima auf die gleiche Höhe normiert wurden. Man beachte, daß trotz einer Intensitätsabnahme um etwa einen Faktor hundert zwischen 400 K und 900 K (vgl. Abb.3.16), die Halbwertsbreiten innerhalb der experimentellen Auflösung *unverändert* sind. Lediglich bei höheren Q -Werten ergeben sich unterhalb von $I/I_0 = 0.25$ Abweichungen, die jedoch zum größten Teil auf den inelastischen Streuanteil der gemessenen totalen He-Intensität zurückzuführen sind. Um einen quantitativen Vergleich mit den theoretischen Linienprofilen, wie man sie für einen Kosterlitz-Thouless-artigen Rauigkeitsübergang erwartet, anstellen zu können, sind die nach Gl.(3.24,26) berechneten Verbreiterungen ebenfalls in Abb.3.18 eingetragen. Nach Gl.(3.26) beträgt der Exponent τ für $p = 3.36\pi$ im Falle einer quadratischen Abhängigkeit von $f(p)$ $\tau = 0.41$ und im Falle einer cosinusförmigen Abhängigkeit $\tau = 0.71$. Die entsprechenden Linienprofile $I \sim Q^{-(2-\tau)}$ wurden

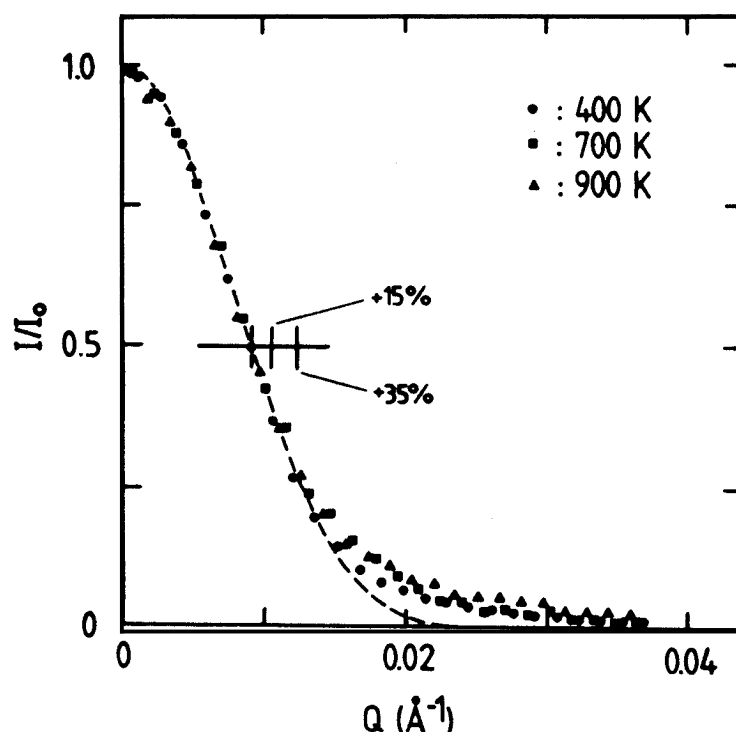


Abb.3.18

Polare Beugungsprofile des gespiegelten Peaks ($E_i = 18.3$ meV) entlang der $\overline{\Gamma\Upsilon}$ -Richtung für verschiedene Temperaturen der Cu(110)-Oberfläche. Zum besseren Vergleich wurden die Spektren nach Abzug eines konstanten Untergrundes auf 1 normiert. Die gestrichelte Linie entspricht der gaußförmigen Auflösungsfunktion des Instruments; Die Markierungen + 15% und + 35% zeigen die erwartete Peakverbreiterung für $T = T_R$ nach unterschiedlichen Rauigkeitsmodellen (siehe Text).

mit der in Abb.3.17 bestimmten gaußförmigen Auflösungsfunktion gefaltet und eine Vergrößerung der Halbwertsbreite um etwa 15% bzw. 35% ermittelt (siehe auch /91b/). Der tatsächliche Wert der Verbreiterung (15% vs. 35%) hängt also stark vom Modell ab, lediglich unter strengen Antiphase-Bedingungen ergibt sich in beiden Fällen eine Verbreiterung von $\sim 60\%$. Allerdings zeigen alle bisherigen experimentellen Untersuchungen eine cosinus-förmige Abhängigkeit der Peakverbreiterung als Funktion von p /98,99/, was seinerseits für eine eher cosinus-förmige Abhängigkeit von τ von p spricht, und damit für die deutlich größere Verbreiterung von 35%. Im Rahmen ihres theoretischen Modells /98/ konnten Conrad et al. zeigen, daß die Berücksichtigung endlicher Domänengrößen auf einer realen Oberfläche dazu führt, daß der Strukturfaktor $f(p)$ von einer $\hat{p}^2$ -Abhängigkeit in eine cosinus-ähnliche Abhängigkeit übergeht. Wie aus Abb.3.18 ersichtlich, sind die gemessenen Beugungsprofile in keinem Fall mit einem Rauigkeitsübergang der Cu(110)-Fläche mit einer Übergangstemperatur $T_R \leq 900$ K verträglich.

Um die Beugungsprofile auch über einen ausgedehnteren Winkel- bzw. Q -Bereich analysieren zu können, muß der elastische Streuanteil von dem in Abb.3.18 erkenn-

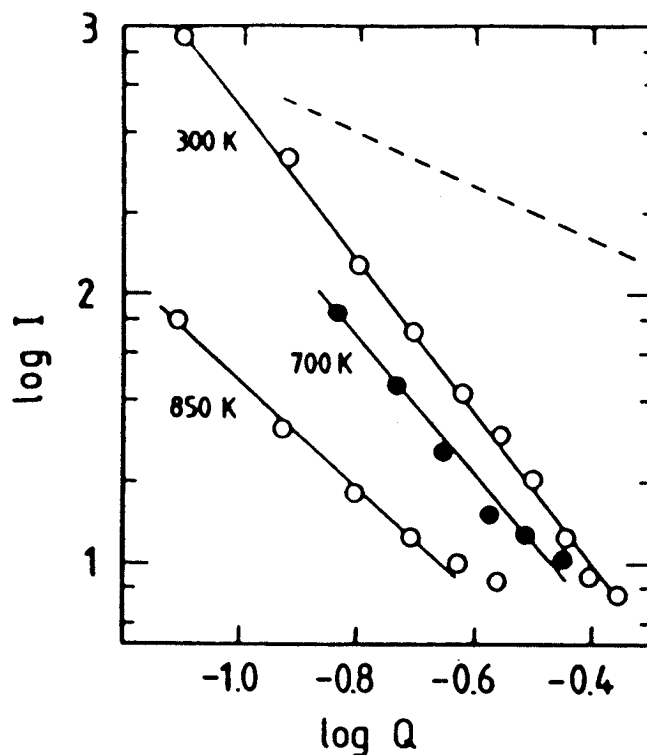


Abb.3.19

Doppelt-logarithmische Darstellung des elastischen Streuanteils über einen ausgedehnten Bereich der Brillouinzone für verschiedene Oberflächentemperaturen. Die gestrichelte Linie (Steigung -1) entspricht dem für $T = T_R$ unter Antiphase-Bedingung erwarteten Peakprofil nach Gl.(3.23,27).

baren inelastischen Beitrag getrennt werden. Dies geschieht dadurch, daß man in einem Flugzeitexperiment den elastischen Anteil der gestreuten He-Intensität (den Peak bei $\Delta E = 0$) bestimmt. Für drei Temperaturen sind die so gemessenen elastischen Streuanteile in Abb.3.19 dargestellt. Dabei reichen die Punkte von $Q \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ bis $Q \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, d.h. bis etwa zur Mitte der ersten Brillouinzone ($\bar{Y} = 0.87 \text{ \AA}^{-1}$). Man beachte, daß in der doppelt-logarithmischen Darstellung ein Potenzgesetz der Form $I \sim Q^{-\alpha}$ als linearer Zusammenhang erscheint. Ordnet man also den gemessenen Punkten zum Vergleich mit der Theorie des Rauigkeitsübergangs die in Abb.3.19 eingetragenen Geraden zu, so erhält man Werte für α von 2.8 ($T = 300 \text{ K}$), 2.5 ($T = 700 \text{ K}$) und 2.0 ($T = 850 \text{ K}$). Die so ermittelten Steigungen $-\alpha$ liegen deutlich oberhalb der für einen Rauigkeitsübergang nach Gl.(3.23) für $T = T_R$ erwarteten Werte: Sowohl der Antiphasenwert ($\tau = 1$) wie auch die unserem Experiment entsprechenden Werte von $\tau = 0.41$ bzw. $\tau = 0.71$ liefern Werte für $\alpha = 2 - \tau$ von 1, 1.59 und 1.29, die allesamt weit unterhalb des bei $T = 850 \text{ K}$ beobachteten Wertes $\alpha = 2.0$ liegen; Werte oberhalb $\alpha = 2$ kann die Theorie überhaupt nicht erklären. Umso interessanter erscheint in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß auch die elastische Linienform des gespiegelten Strahls der Pt(111)-Fläche bei tiefer Temperatur durch $I \sim Q^{-2.8}$ beschrieben werden kann. Der Grund für diesen

empirischen Zusammenhang und den in beiden Fällen gleichen Exponenten -2.8 für Cu(110) und Pt(111) ist völlig unklar.

Aus der Diskussion zu Abb.3.18 und 3.19 folgt also zwangsläufig, daß ein Rauigkeitsübergang vom Kosterlitz-Thouless-Typ - zumindest im betrachteten Temperaturbereich - nicht vorliegt, d.h. allenfalls $T_R > 900$ K ist. Dieses Ergebnis steht in krassem Widerspruch zu der Behauptung von Mochrie /104/ und dem Ergebnis der Berechnungen von Trayanov et al. /91/. Beide erwarten einen Rauigkeitsübergang unterhalb von 900 K.

Wegen des großen diffusen Streuquerschnitts von Adatomen und Leerstellen von $\sim 100 \text{ \AA}^2$ /115/ ist die diffus elastisch gestreute He-Intensität außerhalb der Beugungspeaks ein empfindliches Maß für die Unordnung auf der Oberfläche. Tatsächlich lassen sich die Anzahl und sogar die spezifische Struktur von Defekten mit Hilfe der diffusen He-Streuung bestimmen /34,116/. Insbesondere wurde im Falle der thermisch aufgerauten Ni(113)-Fläche /103/ ein dramatischer Anstieg der diffus elastisch gestreuten He-Intensität als Funktion der Temperatur beobachtet, verbunden mit dem Zuwachs der gesamten Stufenlänge durch die Ausbildung von Kinks in der Nähe der Übergangstemperatur $T_R \simeq 750$ K. Abb.3.20 zeigt die für Cu(110) gemessene Temperaturabhängigkeit der diffus elastischen Intensität bei einem Streuvektor $Q = 0.73 \text{ \AA}^{-1}$ ($\vartheta = 40^\circ$) in beiden Hauptsymmetrierichtungen $\overline{\Gamma Y}$ und $\overline{\Gamma X}$. Wie bei der gespiegelten Intensität zeigen beide Kurven zunächst ein Debye-Waller-ähnliches Verhalten (obwohl mit einem geringeren effektiven Debye-Waller-Koeffizienten W). Oberhalb des bei etwa 550 K auftretenden Knickpunkts der spekularen Intensität scheint auch die diffus elastische Intensität stärker abzufallen. Eine kritische Betrachtung der Intensitätskurven für den spekularen und den diffus elastischen Peak zeigt allerdings, daß der Knick bei etwa 550 K bei der spekularen Intensität stärker ausgeprägt ist als beim diffus elastischen Streuanteil. Obwohl eine quantitative Analyse in diesem Zusammenhang kaum möglich ist, läßt sich die geringere relative Abnahme der diffus elastischen Intensität bereits durch einen äußerst geringen Teil an thermisch erzeugten Defekten (Stufen-, Adatome oder an die Oberfläche segregierte Verunreinigungen) erklären. Wegen der bei tiefen Temperaturen aus der mittleren Domänengröße von $\sim 800 \text{ \AA}$ abzuleitenden intrinsischen Defektdichte der Größenordnung 0.4% vermag bereits eine Erhöhung der Defektdichte auf 1-2% bei 900 K die teilweise Kompensation des Intensitätsabfalls, verglichen mit der spekularen Intensität, zu erklären. Eine in diesem Maße erhöhte Defektdichte durch die thermisch erzeugten Defekte ist auch auf nicht aufrauhenden Flächen zu erwarten. Jedenfalls steht dieser Wert in keinem Verhältnis zu dem von Salanon et al. /117/ in einer Monte-Carlo-Simulation des Rauigkeitsübergangs gefundenen Defektdichte von über 20% bei $T = T_R$. Auch ist unser Ergebnis völlig verschieden von dem beim Ni(113) beobachteten Verhalten: Dort wurde ja ein *Anstieg* der diffus elastischen In-

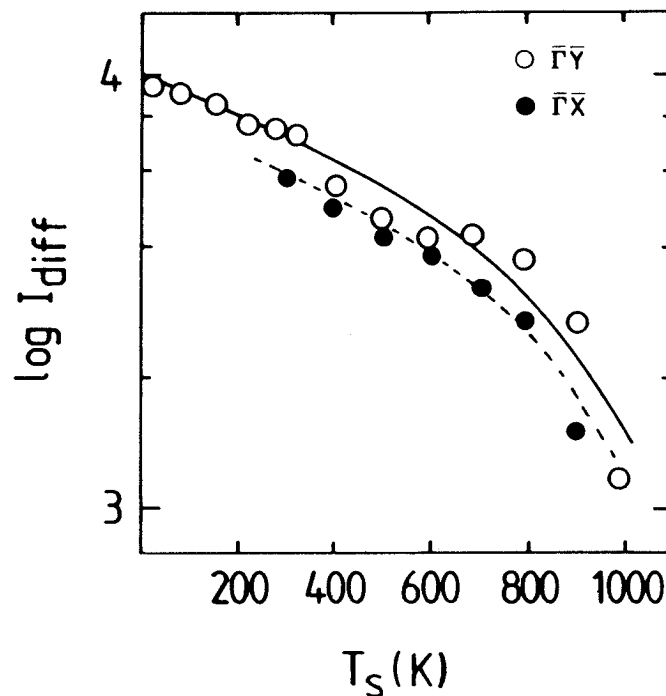


Abb.3.20

Diffus elastisch gestreute He-Intensität als Funktion der Oberflächentemperatur. $Q = 0.73 \text{ \AA}^{-1}$ ($\vartheta_i = 40^\circ$) entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Cu(110)-Fläche.

tensität aufgrund der erhöhten Defektdichte gemessen. Dies bedeutet aber, daß die Abnahme der spekularen Intensität oberhalb $\sim 550 \text{ K}$ im Falle des Cu(110) auch nicht allein durch eine Zunahme der Defektdichte erklärt werden kann, sondern eine Erklärung gefunden werden muß, die auch die gleichzeitig beobachtete Abnahme der diffus elastischen Intensität wiedergibt.

Als eine mögliche Erklärung bietet sich die eingangs erwähnte Alternative einer erhöhten Oberflächenanharmonizität an. In der Tat würde man - ausgehend von einem einfachen Debye-Waller-artigen Verhalten $I \sim \exp(-2W)$ mit $2W \sim (\Delta k)^2 \langle u^2 \rangle$ - sowohl für die spekulare als auch für die diffus elastische Intensität eine stärkere Abnahme mit zunehmendem $\langle u^2 \rangle$ erwarten. Außerdem würde eine erhöhte mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome aus ihrer Gleichgewichtsposition lediglich eine Intensitätsabnahme der Beugungspeaks, aber keine zusätzliche Verbreiterung bewirken - in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Um diese Vermutung quantitativ zu erhärten, wurde in Zusammenarbeit mit G. Armand eine Untersuchung der dynamischen Eigenschaften der Cu(110)-Fläche als Funktion der Temperatur durchgeführt. Dabei wurden im Rahmen einer von Armand et al. /108/ entwickelten dynamischen Theorie der He-Streuung die spiegelnde Intensität sowie die Ein- und Zwei-Phononen-Streuquerschnitte berechnet. Die Theorie

wurde deshalb so erweitert, daß Übergangs-Matrixelemente bis zur dritten Ordnung berücksichtigt werden und einer Oberflächenanharmonizität Rechnung getragen werden kann /118/.

In einem ersten Schritt wurde versucht, die Abnahme der spekularen Intensität durch eine empirische Anpassung der Oberflächenanharmonizität korrekt wiederzugeben. Dazu wurde in Analogie zu einer früheren Untersuchung der Cu(100)-Fläche die mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome als Funktion der Temperatur variiert, die resultierende spekulare Intensität berechnet und so an die Intensitätskurve in Abb.3.16 angepaßt. Tatsächlich ist im spekularen Peak nur die z-Komponente $\langle u_z^2 \rangle$ von Bedeutung, da bei der spiegelnden Reflexion die parallele Komponente $\vec{Q}$ des Wellenvektorübertrags $\Delta \vec{k}$ verschwindet. Gerade für die senkrechte Komponente u_z erwartet man aber die größten Effekte einer erhöhten Oberflächenanharmonizität und die größten Abweichungen vom Volumenwert, da im Halbraum vor der Oberfläche die Bindungen der Oberflächenatome fehlen. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abb.3.21 dargestellt, zusammen mit den Ergebnissen für Cu(100). Zum Vergleich ist auch das Verhalten des 3D-Kupferkristalls aufgetragen. Man sieht, daß $\langle u_z^2 \rangle$ sowohl für die Cu(110)-Fläche als auch für die Cu(100)-Fläche mit steigender Temperatur stark gegenüber dem Volumenwert zunimmt. Die Werte für die Cu(110)-Fläche liegen dabei wesentlich über denen der Cu(100)-Fläche, oder, anders ausgedrückt, der starke Anstieg von $\langle u_z^2 \rangle$ erfolgt etwa 200 K früher als beim Cu(100). Dieser Unterschied ist jedoch einfach dadurch zu erklären, daß die Cu(100)-Fläche wesentlich dichter gepackt ist als die Cu(110)-Fläche. Der obere Bildausschnitt zeigt die resultierende, an die experimentelle Kurve angepaßte, spekulare Intensität für die in unserem Experiment vorliegenden Streubedingungen ($E_i = 18.3$ meV, $\vartheta_i = 45^\circ$). Gleichzeitig ist noch eine weitere, 1985 von Gorse und Lapujoulade /109/ gemessene Intensitätskurve abgebildet und die mit denselben Werten für $\langle u_z^2 \rangle$ berechnete theoretische Kurve für die entsprechenden Streubedingungen ($E_i = 21$ meV, $\vartheta_i = 67.4^\circ$) eingetragen. Wie man sieht, können beide experimentellen Intensitätskurven durch die gleichen $\langle u_z^2 \rangle$ -Werte beschrieben werden, und der starke Einfluß der Streubedingungen wird korrekt wiedergegeben (man beachte, daß bei $T = 1000$ K die relativen Intensitäten sich um mehr als einen Faktor zehn voneinander unterscheiden). Dieses Resultat unterstützt auf eindrucksvolle Weise die Annahme einer verstärkten Oberflächenanharmonizität.

Für eine weiterführende Diskussion der berechneten Ein- und Zwei-Phononen-Streuquerschnitte und den Vergleich mit den aus Flugzeitspektren gewonnenen Werten für die Ein- bzw. Multi-Phononen-Intensitäten sei auf /110/ verwiesen. Auch hier zeigt sich, daß sich die inelastischen Streuintensitäten als Funktion der Temperatur ebenfalls recht gut im Zusammenhang mit einer verstärkten Oberflächenanharmonizität verstehen lassen.

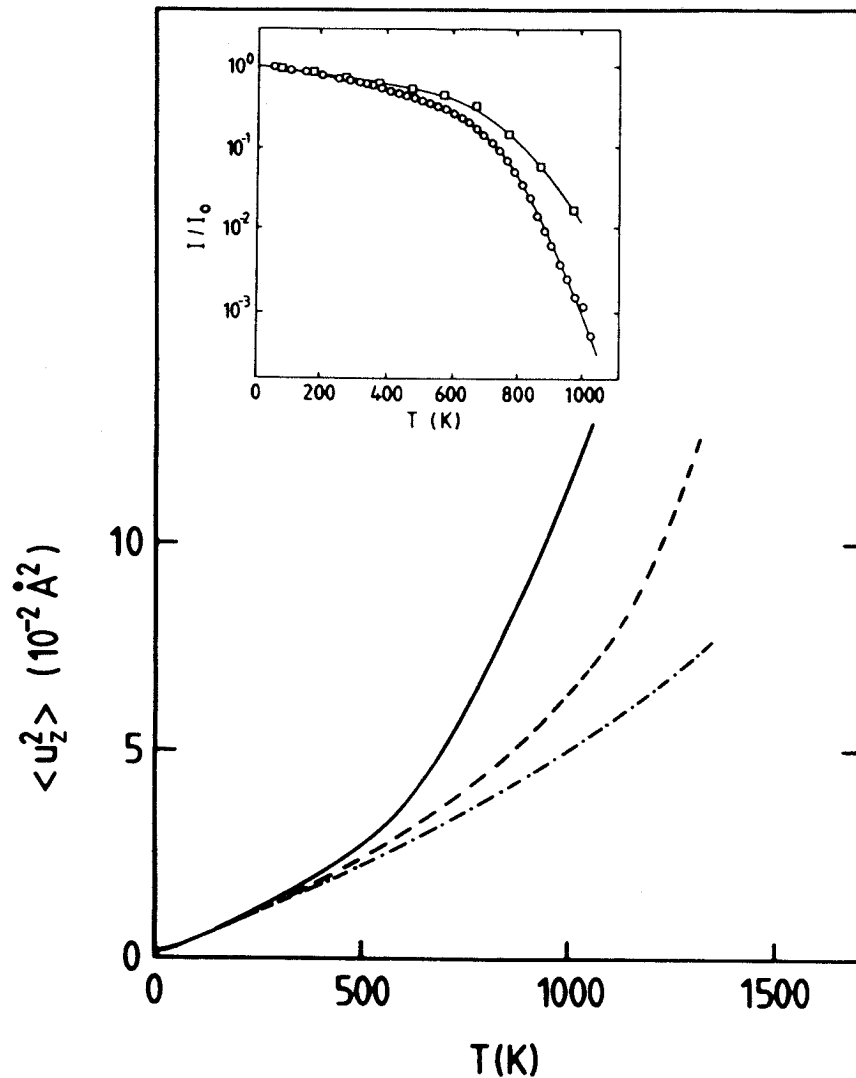


Abb.3.21

Senkrechte mittlere quadratische Auslenkung $\langle u_z^2 \rangle$ der Oberflächenatome: mit Volumenanharmozität (strich-punktierte Linie), für die Cu(100)-Fläche /110/ (gestrichelte Linie) und für die Cu(110)-Fläche /111/ (durchgezogene Linie), angepaßt an die gemessene gespiegelte He-Intensität, (siehe oberen Bildausschnitt). $\square$: $E_i = 21$ meV, $\vartheta_i = \vartheta_f = 67.4^\circ$ /109/; $\circ$: $E_i = 18.3$ meV, $\vartheta_i = \vartheta_f = 45^\circ$ /106/ (Abb.3.16).

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die experimentellen Daten in der Arbeit von Mochrie /104/ ebenfalls durch eine erhöhte Oberflächenanharmozität beschrieben werden können und nicht im Widerspruch zu der oben gegebenen Interpretation stehen. Basiert doch die Schlußfolgerung des Rauigkeitsübergangs bei Mochrie auf der beobachteten Zunahme der mittleren Auslenkung der Oberflächenatome senkrecht zur Oberfläche:

... This behaviour corresponds to $\langle u^2 \rangle$ rapidly becoming larger. The most reasonable interpretation is that the thermally generated steps give rise to the extra interfacial width. By $T = 600^\circ \text{C}$ there are numerous steps at the surface. This is precisely the requirement for a roughening transition.

Allerdings ist der Schluß auf eine *statische* Rauigkeit gegenüber einer *dynamischen* Instabilität in diesem Zusammenhang nicht zwingend. Hinzu kommt die Tatsache, daß der in /104/ verwendete Cu-Kristall eine Mißorientierung von 0.8° relativ zur (110)-Fläche aufwies /119/. Dadurch wird die Zahl der Stufen auf der Oberfläche erhöht, und die thermische Erzeugung von Defekten ist durch die Bildung von Kinkatomen an den Stufenrändern entscheidend begünstigt - ähnlich wie bei der Aufrauung regelmäßig gestufter Flächen.

Wir haben in diesem Abschnitt gezeigt, daß ein anomales thermisches Verhalten der kohärenten Intensität *kein* ausreichender Beweis für das Auftreten eines Rauigkeitsübergangs ist, und daß die Gesamtheit aller experimentellen Daten für Cu(110) nicht durch eine strukturelle Anomalie erklärt werden kann. Vielmehr handelt es sich um eine *dynamische Instabilität* - eine erhöhte mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome hervorgerufen durch eine starke Oberflächenanharmonizität des Kupfers.

4.0 Struktur und Phasenübergänge physisorbierter Edelgasschichten

4.1 Einführung

Experimentell werden zweidimensionale (2D-) Strukturen üblicherweise durch Adsorption einer monoatomaren Schicht der entsprechenden Atome auf einer möglichst perfekten, dichtgepackten Kristallfläche realisiert. Das klassische Beispiel bildet das System Kr/Gr(0001) /120/. Im Unterschied zu einer idealen, freitragenden 2D-Schicht sind die strukturellen (und wie wir in Kapitel 5 sehen werden, auch die dynamischen) Eigenschaften adsorbierter Schichten selbst auf sehr glatten Flächen mit durch die periodische Struktur der Substratoberfläche bestimmt. Gerade darin liegt der besondere Reiz adsorbierter Schichten. Neben dem 2D-Gittergas bei geringer Adsorbatbedeckung und einer 2D-Flüssigkeit bei entsprechend hohen Temperaturen können mehrere verschiedene feste 2D-Phasen auftreten.

Entscheidend für die tatsächlich beobachteten Adsorbatstrukturen sind:

1. das Verhältnis e_l/u_0 zwischen lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung e_l und der Korrugation u_0 des Substrat-Adsorbat-Potentials: Während die laterale Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen eine hexagonal dichtgepackte Struktur mit einem für das jeweilige Adsorbat charakteristischen Gitterabstand bevorzugt, versucht die periodische Modulation des Substratgitters der Adschicht die Periodizität der Substratoberfläche aufzuzwingen. Ist $e_l \gg u_0$, so ist der Einfluß des Substrats gering; die Adschicht nimmt weitgehend die eigene Struktur an, wobei im allgemeinen kein einfaches, rationales Verhältnis zwischen Adsorbat- und Substratgitterabständen besteht. Man spricht dann von *inkommensurablen* (I-) Strukturen. Im Grenzfall $e_l \ll u_0$ beobachtet man bevorzugt *kommensurable* (C-, HOC-) Strukturen, bei denen Adsorbat- und Substratgitter miteinander korreliert sind. Dabei bilden die Flächen der Einheitszellen der Adschicht und des Substratgitters ein ganzzahliges Verhältnis. Besteht die kommensurable Einheitszelle der Adschicht aus einer mehratomigen Basis, so heißt die Struktur *kommensurabel höherer Ordnung* (HOC). Die unterschiedlichen Strukturen I, C und HOC sind in Abb.4.1 für ein eindimensionales Modell exemplarisch dargestellt.
2. die "natürliche Fehlanpassung" δ ; damit bezeichnet man den relativen Unterschied zwischen dem Gitterparameter der Adschicht im Grenzfall verschwindender Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung (a_0) und dem Gitterparameter einer bestimmten kommensurablen Struktur (b):

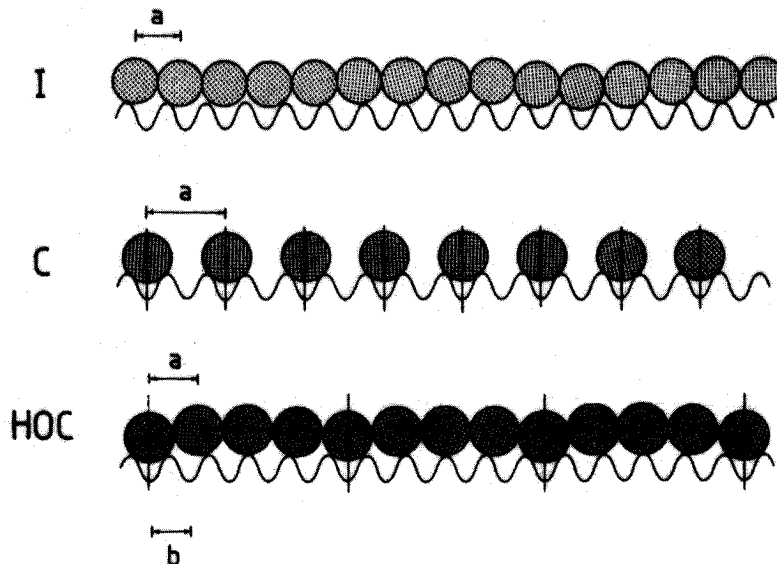


Abb.4.1

Einfaches eindimensionales Modell adsorbierter Schichten. Das Substrat wird durch ein periodisch moduliertes Potential der Periode b beschrieben. Die Adsorbat besteht aus einer Kette von Atomen im gegenseitigen Abstand a . Es bedeuten I: inkommensurabel, C: kommensurabel und HOC: kommensurabel höherer Ordnung.

$$\delta \equiv \frac{a_0 - b}{b} \quad (4.1)$$

Je geringer die natürliche Fehlanpassung ist, um so eher kann sich eine kommensurable Phase ausbilden. In der Realität werden nur kommensurable Phasen beobachtet, deren natürliche Fehlanpassung weniger als 10% beträgt.

In Abhängigkeit von thermodynamischen Bedingungen wie Temperatur, chemischem Potential, Bedeckung usw. lassen sich unterschiedliche Adsorbatstrukturen beobachten und ineinander überführen. Solchen zweidimensionalen Phasenübergängen gilt schon seit längerem ein großes Interesse. Spielt doch die Dimension des Systems eine wichtige Rolle für das kritische Verhalten, und sind häufig Lösungen des 2D-Problems einfacher als in drei Dimensionen, wie im Falle der analytischen Lösung des 2D-Ising-Modells von Onsager /121/. Mit den 2D-Adsichten sind nun erstmals Systeme experimentell zugänglich, an denen bestehende theoretische Modelle überprüft und neue Konzepte entwickelt werden können /122/.

4.2 Theoretische Beschreibung struktureller 2D-Phasenübergänge

Heutzutage gibt es eine Fülle theoretischer Modelle, die das kritische Verhalten von 2D-Systemen unterschiedlicher Symmetrieklassen beschreiben. Eine Übersicht fin-

det sich in /123/. Viele der theoretischen Vorhersagen konnten bisher in Experimenten des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs an 2D-Strukturen chemisorbierter Atome auf Einkristallflächen bestätigt werden /122/.

In diesem Abschnitt wollen wir jedoch hauptsächlich auf eine spezielle Klasse struktureller 2D-Phasenübergänge in physisorbierten Adschriften eingehen: den kommensurabel-inkommensurabel (C-I)-Phasenübergang. Darunter versteht man den Übergang einer physisorbierten Adschrift (typischerweise einer Edalgasschicht) aus einer kommensurablen Phase in eine inkommensurable Phase durch Änderung des chemischen Potentials μ (bzw. der Bedeckung Θ oder der Temperatur T). Eine ausführliche Darstellung der Theorie des C-I-Phasenübergangs findet man in /124/.

Grundlage der Theorie des C-I-Phasenübergangs ist das Konzept der Domänen und Domänenwände: Die kommensurable, eingerastete Phase geht dabei nicht gleichförmig in eine inkommensurable Phase über, sondern es bilden sich lokal inkommensurable Bereiche aus, welche die noch kommensurablen Domänen voneinander trennen. Das Bild der Domänenwand ist völlig analog dem der Blochschen Wand bei der Beschreibung magnetischer Phasenübergänge. Der Orientierung der einzelnen magnetischen Momente (bzw. Spins) entspricht dabei die relative Versetzung der Adatome aus der Position der Potentialminima des Substrats. Tatsächlich lassen sich die Domänenwandstrukturen in einem einfachen eindimensionalen Modell nach Frank und van der Merwe (FvdM) /125/ wie in der Blochschen Theorie als Solitonen beschreiben. Ausgehend von einer cosinus-förmigen Substrat-Potential-Korrugation $u_0[1 - \cos(2\pi x/b)]$ und einer harmonischen lateralen Adatom-Adatom-Wechselwirkung mit einer Kraftkonstanten K zwischen nächsten Nachbarn (wie in Abb.4.2 schematisch dargestellt), läßt sich die reduzierte Hamiltonfunktion des Systems schreiben als

$$\mathcal{H} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{K}{2} (x_{n+1} - x_n - a_0)^2 + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} u_0 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{b} x_n\right) \quad (4.2)$$

wobei x_n die Position des n -ten Adatoms angibt und a_0 der Abstand nächster Nachbarn in der freitragenden Adschrift ist. Führt man die Phasenverschiebung $\phi_n \equiv 2\pi(x_n - nb)/b$ zwischen der Position des Adatoms x_n und der kommensurablen Position nb im n -ten Potentialminimum des Substratpotentials ein und ersetzt die diskreten Werte ϕ_n durch eine kontinuierliche Funktion $\phi(n)$, ergibt sich

$$\mathcal{H} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{Kb^2}{8\pi^2} \left(\frac{d\phi}{dn} - 2\pi\delta \right)^2 + u_0(1 - \cos \phi) \right] dn \quad (4.3)$$

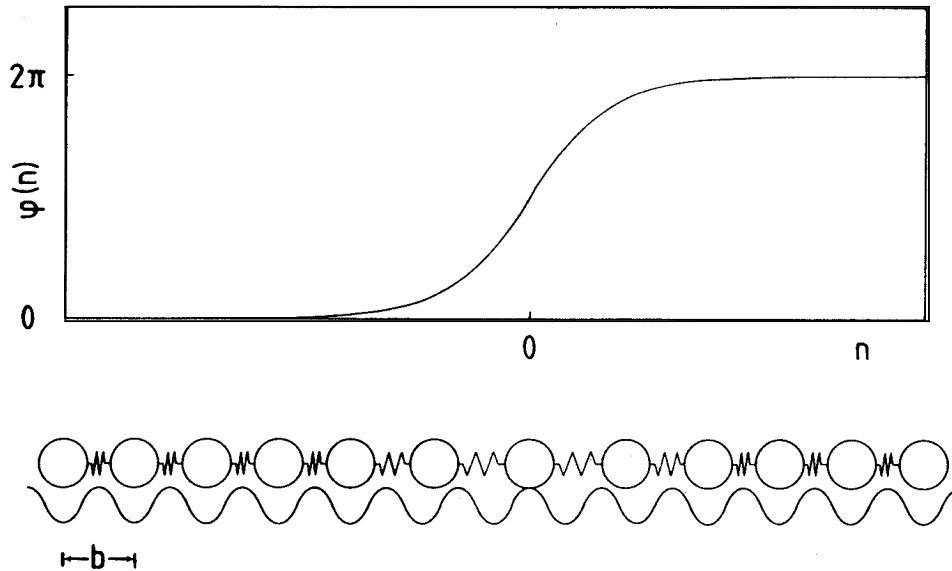


Abb.4.2

Solitonen-Lösung (Domänenwand) nach Frank und van der Merwe /125/. Die (leichte) Wand trennt zwei kommensurable Bereiche ($\phi = 0$ und $\phi = 2\pi$) voneinander.

wobei die natürliche Fehlanpassung δ nach Gl.(4.1) definiert ist. Aus der Minimierung von Gl.(4.3) erhält man die Bedingung für den Gleichgewichtszustand des Systems, die *Sine-Gordon-Gleichung*:

$$\frac{d^2 \phi(n)}{dn^2} = A \sin \phi, \quad \text{mit} \quad A = \left(\frac{2\pi}{b} \right)^2 \frac{u_0}{K} \quad (4.4)$$

Neben der trivialen kommensurablen Lösung ($\phi(n) = 0 \pmod{2\pi}$) besitzt Gl.(4.4) die sogenannte "Solitonenlösung":

$$\phi(n) = 4 \tan^{-1} [\exp(n\sqrt{A})] \quad (4.5)$$

Gl.(4.5) beschreibt eine Domänenwand (Soliton) an der Stelle $n = 0$, die zwei benachbarte kommensurable Bereiche ($\phi(n) \xrightarrow{n \rightarrow -\infty} 0$, und $\phi(n) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 2\pi$) voneinander trennt (vgl. Abb.4.2). Im allgemeinen besteht die Lösung aus einer Serie regelmäßig aufeinanderfolgender Solitonen. Ein solches Solitongitter stellt den Kompromiß zwischen der Minimierung der elastischen Energie der Adatomkette, die den Zustand $\phi(n) = n\delta$ begünstigt, und der Minimierung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungsenergie dar. Die mittlere Fehlanpassung m (von engl. misfit) zwischen Adatomkette und Gitter, definiert über den mittleren Abstand $\bar{a}$ zwischen benachbarten Adatomen

$$m \equiv \frac{(\bar{a} - b)}{b} \quad (4.6)$$

ist umgekehrt proportional zum Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Domänenwänden, d.h. m ist die Solitonendichte und ein Maß für die Inkommensurabilität. Unterhalb einer kritischen natürlichen Fehlanpassung δ_c besitzen die trivialen Lösungen $\phi = 0 \pmod{2\pi}$ die geringste Energiedichte; die Adatomkette ist kommensurabel. Für $\delta > \delta_c$ bilden sich Solitonen aus, deren Dichte durch die natürliche Fehlanpassung δ wie folgt bestimmt ist /125/:

$$m = \frac{1}{\ell} \sim \ln^{-1}(\delta - \delta_c) \quad (4.7)$$

wobei ℓ der Abstand zwischen den Domänenwänden ist, gemessen in Einheiten des kommensurablen Gitterabstands b . Das Frank-van-der-Merwe-Modell ist allerdings nur für $T = 0$ K gültig. Die in niedrigdimensionalen Festkörpern so wichtigen thermischen Fluktuationen werden nicht berücksichtigt. In der Tat liefert die Erweiterung des FvdM-Modells auf endliche Temperaturen $T > 0$ ein völlig anderes kritisches Verhalten /126/, bei dem die mittlere Fehlanpassung einem Potenzgesetz folgt: $m = 1/\ell \sim (\delta - \delta_c)^{\frac{1}{2}}$.

Bei der Beschreibung des C-I-Phasenübergangs in zwei Dimensionen kommt ein wesentlicher Aspekt hinzu: die Struktur und die Vernetzung der Domänenwände selbst. Wir wollen im folgenden speziell hexagonale Systeme (dichtgepackte 2D-Strukturen) betrachten: Entsprechend der "Wand-Kreuzungsenergie" Λ bilden die Domänenwände entweder honigwabeförmige Gebilde ($\Lambda < 0$), oder ordnen sich streifenförmig an, wenn Energie zur Kreuzung aufgewendet werden muß ($\Lambda > 0$) (vgl. Abb.4.3). Bak, Mukamel, Villain und Wentowska (BMVW) /127/ konnten zeigen, daß im Falle einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Wänden ($\Lambda > 0$) der Phasenübergang aus der kommensurablen hexagonalen Phase (C) in die inkommensurable Streifenphase (SI) kontinuierlich ist, während es sich bei dem Übergang in eine hexagonale (Honigwab-) inkommensurable Phase (HI) ($\Lambda < 0$) um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Gleichzeitig stellten BMVW ein Szenario auf, wie in ihrem Modellsystem der C-I-Phasenübergang ablaufen würde: Zunächst geht die kommensurable Phase in einem kontinuierlichen Phasenübergang unter Brechung der hexagonalen Symmetrie in eine inkommensurable Streifenphase SI über, bei der die Fehlanpassung ein kritisches Verhalten entsprechend

$$m \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\beta \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{2} \quad (4.8)$$

zeigen sollte. Anschließend folgt ein Phasenübergang erster Ordnung in eine HI-Phase, dem dann noch ein weiterer, erstmals von Novaco und McTague /128/ beschriebener Phasenübergang höherer Ordnung in eine hexagonal rotierte, inkommensurable (HIR-) Phase folgt. Bei diesem Phasenübergang dreht sich die Adschicht aus ihrer hochsymmetrischen Orientierung heraus und kann dadurch die in

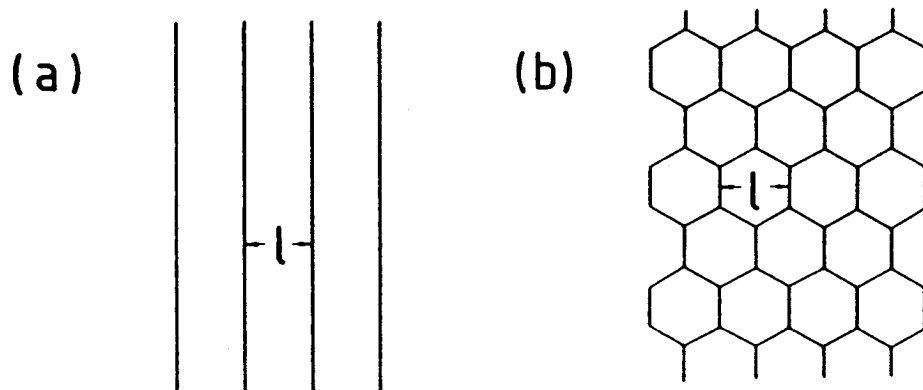


Abb.4.3

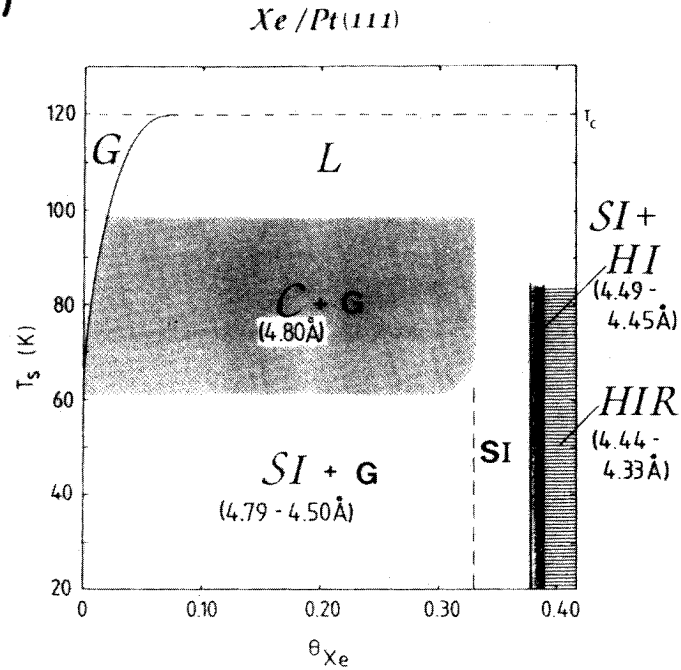
Mögliche Domänen-Wand-Strukturen der inkommensurablen Phase hexagonal dichtgepackter Adsichten: Streifenphase SI (a) und hexagonal inkommensurable Phase HI (b).

der Schicht auftretenden inneren, axialen Zugspannungen energetisch günstiger durch transversale Scherspannungen ausgleichen. Angeregt durch die zunächst am Kr/Gr(0001) mit LEED und Röntgenbeugung gewonnenen Ergebnisse wurde das Bild zweidimensionaler Phasenübergänge weiterentwickelt: So wurde beispielsweise beim Kr ein "reentrant melting" beobachtet /129/, bei dem zwischen zwei festen Phasen (einer kommensurablen C- und einer inkommensurablen HI-Phase) im Verlauf des C-I-Phasenübergangs eine quasi-flüssige Zwischenphase auftritt. Das Auftreten dieser "reentrant-fluid"-Phase (RF) wurde dann im Rahmen eines "helical-Potts"-Gittergas-Modells erklärt und die kontinuierliche Ordnung beider Phasenübergänge $C \rightarrow RF$ und $RF \rightarrow HI$ bestätigt /130/.

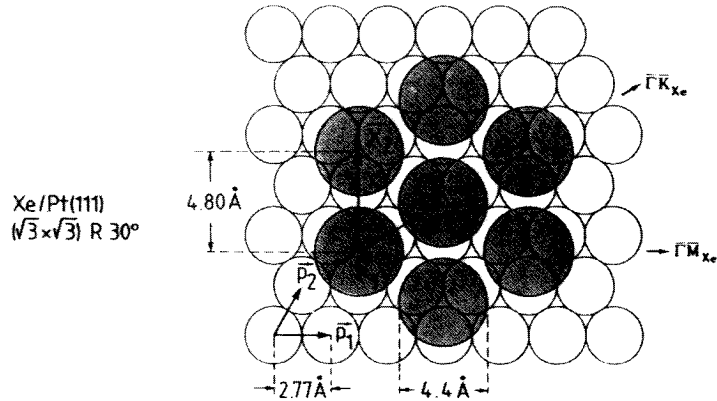
4.3 Der C-I-Phasenübergang des Systems Xe/Pt(111)

Neben dem klassischen Studienobjekt, den 2D-Phasen des Kr, physisorbiert auf der Gr(0001)-Fläche, hat sich in den vergangenen drei Jahren insbesondere das System Xe/Pt(111) als Modellsystem für 2D-Phasen und Phasenübergänge erwiesen /131/. Wie beim Kr/Gr(0001) wird das Phasendiagramm des Xe/Pt(111) durch die Existenz einer kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ Phase bestimmt /132/. Dabei befinden sich nächste Xe-Nachbarn in dreifach koordinierten Muldenplätzen im $\sqrt{3}$ -fachen Nächste-Nachbar-Abstand der Pt-Substratome. Die resultierende, hexagonale Struktur der Xe-Adsicht besitzt dabei eine um 30° gegen das Pt-Substrat gedrehte ($R30^\circ$ -) Orientierung (vgl. Abb.4.4). Allerdings ist der kommensurable Xe-Xe-Abstand

(a)



(b)

**Abb.4.4**

Phasendiagramm der Xe-Monoschicht auf Pt(111) (a): C, SI, HI und HIR bezeichnen die kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$, die inkommensurable gestreifte, die hexagonal inkommensurable und die hexagonal inkommensurable rotierte 2D-Festphase. G und L stehen für 2D-Gas und 2D-Flüssigkeit. Die Struktur der kommensurablen Xe-Festphase auf Pt(111) ist in (b) dargestellt.

mit $a_c = \sqrt{3} a_{\text{Pt}} = 4.8 \text{ \AA}$ verhältnismäßig groß, verglichen mit dem natürlichen Abstand zwischen nächsten Nachbarn in der 2D-Xe-Schicht von $a_0 = 4.5 \text{ \AA}$ (bei 40 K). Dies bedeutet, daß die natürliche Fehlanpassung $\delta = (a_c - a_0)/a_c$ etwa 6% beträgt. Dennoch ist, bedingt durch die relativ starke Korrugation des Substrat-Adsorbat-Potentials $u_0 \simeq 30 \text{ meV}$ /133/, die kommensurable Phase über einen weiten Temperatur- (62-99 K) und Bedeckungsbereich ($0 \leq \Theta_{\text{Xe}} \leq 0.33$) stabil (wobei $\Theta = 1$ der Dichte der Pt-Atome in der (111)-Fläche entspricht).

Das vollständige Phasendiagramm für Xe/Pt(111) ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die unterschiedlichen Phasen und die Koexistenzlinien wurden mit Hilfe der He-Beugung bestimmt. Dabei werden die Position der Beugungspeaks und eventuell auftretender Überstruktursatelliten gemessen und ihre Variation als Funktion der Temperatur oder der Bedeckung untersucht /131/. Interessant ist in diesem Zusammenhang insbesondere die Folge der Phasenübergänge $C \rightarrow SI \rightarrow HI \rightarrow HIR$ als Funktion der Xe-Bedeckung, die in der gleichen Weise abläuft, wie von BMWV theoretisch vorausgesagt: Oberhalb einer kritischen Bedeckung von $\Theta_{xe} = 0.33$, die einer vollgepackten, kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ Xe-Schicht entspricht, wird bei zusätzlicher Adsorption weiterer Xe-Atome die Schicht komprimiert, und es bildet sich eine streifenförmige Domänenwandphase SI aus /134/. Bei weiterer Zunahme der Bedeckung beobachtet man einen Phasenübergang erster Ordnung, bei der die SI-Streifenphase in eine homogene, hexagonal komprimierte, inkommensurable Phase HI übergeht. Schließlich geht diese Phase in eine um $\pm 3.3^\circ$ aus der Hauptsymmetrierichtung gedrehte, Novaco McTague rotierte, hexagonale Struktur (HIR) über, bevor oberhalb $\Theta = 0.42$ die Kondensation der zweiten Lage einsetzt. Die Voraussetzung für eine derartige Charakterisierung der einzelnen Phasen und der Übergänge ist selbstverständlich die Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung der unterschiedlichen Beugungsstrukturen.

Tatsächlich lassen sich in einem einfachen kinematischen Modell die Position und das Muster der Beugungspeaks der verschiedenen Phasen berechnen; insbesondere läßt sich die Domänenwandstruktur (Streifen- oder hexagonale Symmetrie und unterschiedliche Wandtypen /130/) bestimmten Überstruktur-Satellitenmustern im Beugungsbild *eindeutig* zuordnen /134,135/. Die Einheitszelle der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -C-Struktur ist dreimal so groß wie die der Pt(111)-Substratfläche; dieses Größenverhältnis wird als *Kommensurabilität* p bezeichnet (in unserem Falle $p = 3$). Entsprechend existieren $p = 3$ nichtäquivalente Subgitter, die nicht durch einen einfachen Xe-Gittervektor miteinander verknüpft sind, bei denen jedoch die Xe-Atome die gleichen dreifach koordinierten Muldenplätze belegen können. Dementsprechend treten $p = 3$ nichtäquivalente C-Domänen auf der Fläche auf, deren Grenzlinien die $p - 1 = 2$ unterscheidbare Arten von Domänenwänden definieren /136/. Je nachdem ob die Teilchendichte im Domänenwand-Bereich größer oder kleiner ist als in den kommensurablen Domänen spricht man von schweren und superschweren Wänden, bzw. von leichten und superleichten Wänden. Bei den Phasenübergängen als Funktion der Bedeckung $\Theta > \Theta_c$ treten nun entsprechend Abschnitt 4.2 wohlgeordnete Domänenwandmuster bestimmter Symmetrie auf. Diese regelmäßigen Strukturen führen zu einer Aufspaltung der kommensurablen Beugungspeaks in Form charakteristischer Überstruktursatelliten. Die Größe der Aufspaltung ε ist dabei durch den Abstand ℓ zwischen den Domänenwänden bestimmt: $\varepsilon \sim 1/\ell$ /135/ und daher ein direktes Maß für die mittlere Fehlanpassung $m = 1/\ell$ (siehe Abschnitt 4.2).

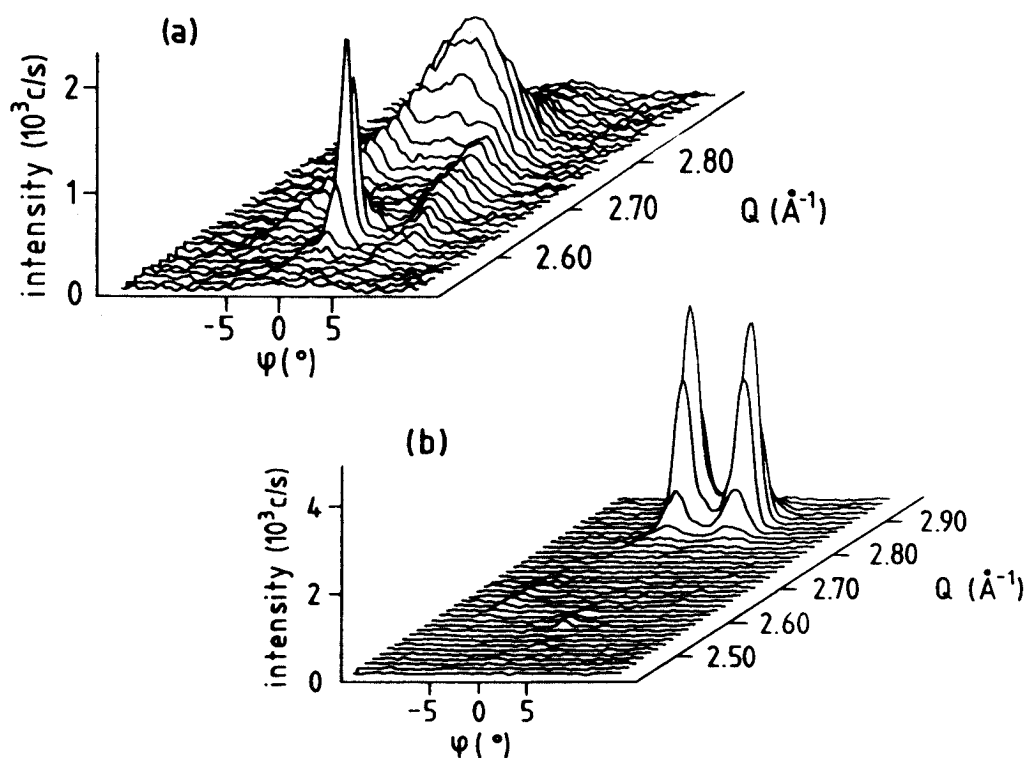


Abb.4.5

3D-Darstellung des $(1,2)_{Xe}$ -Beugungsmusters einer inkommensurablen Xe-Monoschicht auf Pt(111): (a) Fehlanpassung $m = 7\%$ ($\Theta_{Xe} = 0.35$, $T = 25$ K); (b) $m = 9.6\%$ ($\Theta_{Xe} = 0.41$, $T = 25$ K).

Als Beispiel zeigt Abb.4.5a ein Beugungsspektrum um die Position des kommensurablen $(1,2)_{Xe}$ -Beugungspeaks innerhalb des schmalen Koexistenzbereichs von Streifen- und hexagonal inkommensurabler Phase (vgl. Abb.4.4). Dabei entspricht das vordere Triplet (bestehend aus dem scharfen Peak an der kommensurablen Position $Q_c^{(1,2)} = 2.62 \text{ \AA}^{-1}$ und dem schwachen Dublett bei $Q = Q_c^{(1,2)} + (3/4)\sqrt{3}\epsilon$) einer Streifenphase SI mit superschweren Wänden. Der breite axiale Peak bei $Q = Q_c^{(1,2)} + \sqrt{3}\epsilon$ charakterisiert eine homogene hexagonale HI-Phase. Der aus den Peakpositionen ermittelte Wert $\epsilon = 0.11 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht einer Fehlanpassung von $m \approx 7\%$. Die im Beugungsmuster erkennbare Phasenkoexistenz von SI- und HI-Phase zeigt im übrigen, daß der SI-HI-Phasenübergang von erster Ordnung ist. Aus der Breite der Beugungspeaks und der relativen Intensität der aufgespaltenen Satelliten lassen sich ferner Aussagen über die mikroskopische Struktur der Domänenwände, wie etwa deren Breite, treffen [135,137]. Abb.4.5b zeigt das charakteristische Beugungsmuster, die bei höheren Bedeckungen (hier $\Theta_{Xe} = 0.41$) auftretende, rotierte HIR-Phase. Man erkennt deutlich die azimuthale Aufspaltung des $(1,2)$ -Beugungspeaks von $\phi = \pm 3^\circ$, der um denselben Betrag aus der Hauptsymme-

trierichtung gedrehten, rotierten Xe-Domänen. Neben den einzelnen Phasen selbst läßt sich auch das kritische Verhalten der kontinuierlichen Phasenübergänge $C \rightarrow SI$ und $HI \rightarrow HIR$ quantitativ bestimmen /134,138/. Eine ausführliche Diskussion der 2D-Phasenübergänge des Xe/Pt(111)-Systems findet der Leser in /131,139/.

Schließlich sei noch erwähnt, daß inzwischen ein erfreuliches "feed back" mit der Theorie stattgefunden hat. Beispielsweise haben Black und Janzen in einer molekulardynamischen Simulation die Phasenübergänge des Xe/Pt(111) untersucht. Dabei beobachten die Autoren tatsächlich eine Domänenwand-ähnliche, uniaxiale Relaxation der Xe-Schicht /140/, allerdings nur bei einer verhältnismäßig hohen Korrugationsamplitude des Xe-Pt-Wechselwirkungspotentials ($u_c \gtrsim 10$ meV) , was wiederum dem experimentellen Befund entspricht ($u_c \approx 30$ meV) /133/.

4.4 Präparation und Charakterisierung der Edelgasschichten

Bevor wir im folgenden auf weitere experimentelle Untersuchungen von 2D-Phasenübergängen eingehen, werden hier kurz die wesentlichen Voraussetzungen und Methoden der Präparation der Adsichten beschrieben und die Möglichkeiten der Charakterisierung der 2D-Schichten mit Hilfe der He-Streuung erläutert.

In der Regel werden die Edelgase nach Erzeugung eines Basisdrucks $< 1 \times 10^{-10}$ mbar auf der reinen und ausgeheilten Probe kondensiert, indem über ein Gaseinlaßventil der gewünschte 3D-Edelgas-Partialdruck eingestellt wird. Je nach Probentemperatur T arbeitet man in zwei unterschiedlichen Betriebsarten:

1. Bei höheren Oberflächentemperaturen stellt sich bei konstant gehaltenem 3D-Partialdruck p ein Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsrate bei einer Gleichgewichtsbedeckung $\Theta = \Theta(T, p)$ ein. Durch Änderung von T bzw. p läßt sich so die Bedeckung variieren. Das System befindet sich in diesem Fall in einem thermodynamischen Quasi-Gleichgewicht zwischen 3D-Gas und 2D-Phasen ("Quasi-Gleichgewicht" deshalb, weil üblicherweise das 3D-Gas Zimmertemperatur besitzt, während die Temperatur der 2D-Phasen der Temperatur der Probenoberfläche entspricht).
2. Im zweiten Fall, bei tieferen Temperaturen, ist die Desorptionsrate so gering, daß die Bedeckungsabnahme über den Zeitraum einer Messung vernachlässigt werden kann. Nach einer bestimmten Begasungszeit t wird das Gaseinlaßventil geschlossen und das 3D-Gas vor der Probe abgepumpt. Die Bedeckung berechnet sich aus der Begasung (3D-Partialdruck p mal Begasungszeit t) und dem Haftkoeffizienten, der allerdings im allgemeinen sowohl von der Probentemperatur T als auch von der Bedeckung Θ selbst abhängen kann.

Die meisten der Experimente, wie sie im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, wurden bei tieferen Temperaturen durchgeführt und die Adsicht entsprechend (2) hergestellt. In diesem Fall erwartet man, daß auf der Oberfläche ein 2D-Gleichgewicht besteht zwischen einem 2D-Gittergas und einer oder mehreren festen 2D-Phasen.

Der Adsorptionsvorgang läßt sich einfach mit Hilfe der spekularen He-Streuung verfolgen. Aufgrund des bereits erwähnten hohen diffusen Streuquerschnitts der adsorbierten Edelgasatome $\Sigma_{Ad} \simeq 100 \text{ \AA}^2$ /115/, ist die Abnahme der spiegelnd reflektierten He-Intensität durch ein einzelnes Adatom auf der sonst reinen Pt(111) wesentlich stärker als nach dem viel geringeren geometrischen Querschnitt $A \simeq 10 - 20 \text{ \AA}^2$ der Edelgasatome zu erwarten wäre. Tatsächlich adsorbieren, insbesondere bei höheren Temperaturen, die Edelgasatome zunächst stochastisch verteilt in einer 2D-Gasphase. Durch die teilweise Überlappung der einzelnen Streuquerschnitte Σ_{Ad} mit zunehmender Bedeckung verhält sich die Abnahme der spekularen Intensität / im Bereich der Gittergasadsorption wie folgt /141/:

$$I/I_0 = (1 - \Theta)^{n_s \Sigma_{Ad}} \quad (4.9)$$

wobei I_0 die reflektierte He-Intensität der reinen Pt(111)-Fläche ist und n_s die Dichte der Pt-Substratome in der Oberfläche. Oberhalb einer kritischen Bedeckung Θ_c (entsprechend dem zweidimensionalen Dampfdruck des Adsorbats) setzt die Kondensation in eine 2D-Festphase ein, es bilden sich dichtgepackte Edelgasinseln aus. Bei weiterer Adsorption bleibt die Anzahl der Adatome in der 2D-Gasphase konstant und jedes neu hinzukommende Atom wird der 2D-Festphase zugefügt. Wegen der größeren Dichte der Festphase ist die Überlappung der Streuquerschnitte entsprechend hoch, jedes Adatom trägt in der Festphase tatsächlich nur mit seinem viel kleineren geometrischen Streuquerschnitt A zur Abnahme der spekularen Intensität bei. Oberhalb der Kondensationsbedeckung Θ_c gilt also

$$I/I_c = 1 - An_s(\Theta - \Theta_c) \quad (4.10)$$

Abb.4.6 zeigt die Abnahme der spekularen Intensität durch die Adsorption von Kr auf der Pt(111)-Fläche bei $T = 54 \text{ K}$. Bei einer kritischen Bedeckung, entsprechend einer Begasung von $p \times t = 2.1 \times 10^{-9} \text{ mbar} \times 45 \text{ sec}$ tritt Kondensation ein, was sich in einem deutlichen Knick der Intensitätskurve bemerkbar macht. Schematisch sind die hierfür verantwortliche unterschiedliche Verteilung der Adatome in der Gas- bzw. Festphase und die damit verbundenen unterschiedlichen effektiven Streuquerschnitte Σ_{Ad} und A dargestellt. Man beachte, daß selbst bei dieser vergleichsweise hohen Oberflächentemperatur die kritische Bedeckung $\Theta_c \simeq 1.6\%$ verhältnismäßig gering ist, so daß die Überlappung der Streuquerschnitte in der Gasphase offensichtlich vernachlässigt werden und Gl.(4.9) durch $I/I_0 = 1 - n_s \Sigma_{Ad} \Theta$ angenähert werden kann. Aus dem Verhältnis der Steigungen ober- und unterhalb des Schnittpunktes läßt sich der Streuquerschnitt Σ_{Ad} bestimmen: Der aus Beugungsmessungen (siehe Abschnitt

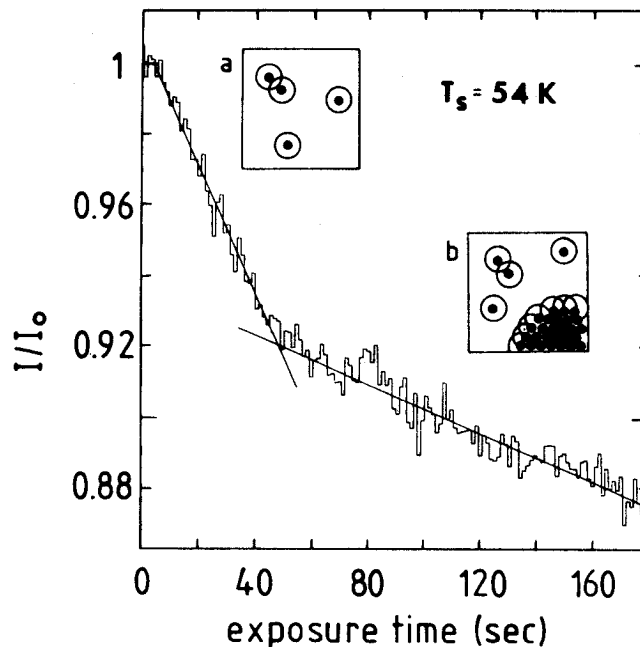


Abb.4.6

Spiegelnd gestreute He-Intensität von der Pt(111)-Oberfläche ($T = 54\text{ K}$) während der Begasung mit Kr ($p_{\text{Kr}} = 2.1 \times 10^{-9}\text{ mbar}$). Der Knick in der Begasungskurve markiert die 2D-Kondensation der 2D-Kr-Gasphase in eine 2D-Festphase. Schematische Darstellung der unterschiedlichen Verteilungen der Adatome unterhalb und oberhalb der 2D-Kondensation: 2D-Gasphase (a) und 2D-Festphase (b). Große Kreise bezeichnen den diffusen He-Streuquerschnitt Σ_{Ad} , die Punkte den tatsächlichen geometrischen Querschnitt der Atome.

4.5) ermittelte Gitterparameter $a_{\text{Kr}} = 4.12\text{ Å}$ ergibt $A = 14.7\text{ Å}^2$ und liefert mit dem Steigungsverhältnis $\Sigma_{\text{Kr}}/A = 4.9 \pm 0.04$ einen Wert von $\Sigma_{\text{Kr}} = 72 \pm 6\text{ Å}^2$.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß diese Empfindlichkeit des effektiven He-Streuquerschnitts auf die spezifische Verteilung der Adatome es ermöglicht, zwischen attraktiver und repulsiver Wechselwirkung zwischen Adatomen zu unterscheiden [115]. Bei attraktiver Wechselwirkung kann die 2D-Kondensationsbedeckung (bzw. der 2D-Dampfdruck) als Funktion der Oberflächentemperatur einer Clausius-Clapeyron-Analyse unterzogen werden und daraus die Größe der lateralen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung quantitativ bestimmt werden. Für eine Beschreibung der Bestimmung thermodynamischer Adsorptionsparameter mit Hilfe der spekularen He-Streuung sei auf [133] verwiesen.

Für unsere Zwecke der Untersuchung von 2D-Strukturen und -Phasenübergängen ist es noch wichtig, die Bedeckung als Funktion der Begasung zu kennen. Entscheidend vereinfacht wird eine Begasungs-Bedeckungs-Eichung anhand der spiegelnden Intensität dadurch, daß selbst eine perfekt geordnete 2D-Edelgas-Festphase eine He-

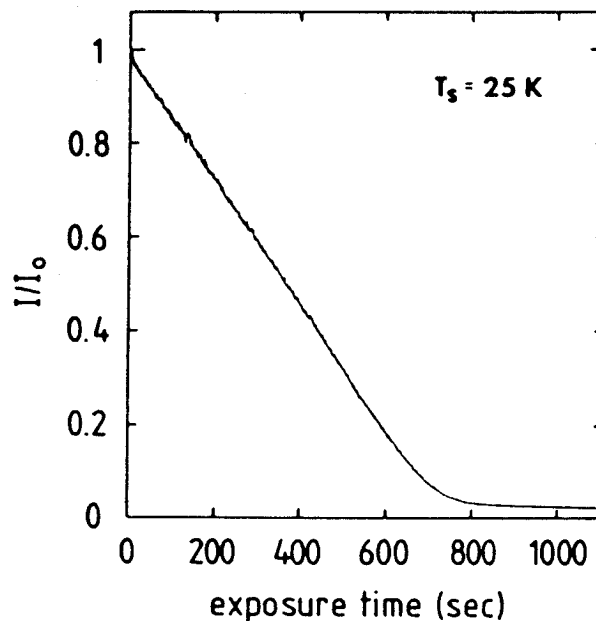


Abb.4.7

Kr-Begasungskurve, aufgenommen bei $T = 25$ K (Begasungsdruck $p_{Kr} = 8.4 \times 10^{-9}$ mbar).

Reflektivität besitzt, die um einige Größenordnungen geringer ist als die Reflektivität der reinen Pt(111)-Fläche. Deshalb gilt Gl.(4.10) in sehr guter Näherung auch für wohlgeordnete Edeltgasschichten und kann für die Bedeckungsseichung herangezogen werden.

Abb.4.7 zeigt ähnlich wie Abb.4.6 eine Intensitätskurve der gespiegelten He-Intensität, jedoch aufgenommen bei tieferer Temperatur $T = 25$ K und dargestellt über einem ausgedehnten Begasungsbereich. Die anfängliche Adsorption in der 2D-Gasphase, charakterisiert durch einen steilen Intensitätsabfall zu Beginn, ist bei der vorliegenden Temperatur auf einen Bereich $\Theta \ll 1\%$ beschränkt. Nach der Kondensation beobachtet man eine im Rahmen der Meßgenauigkeit lineare Abnahme der spekularen Intensität mit der Begasung bis zu einem Endwert der Intensität I_{end} , bei einer Begasung B_0 , die sich aus der Extrapolation des linearen Verhaltens zu $B_0 \simeq 6.2 \times 10^{-6}$ mbar s bestimmt. Dies entspricht einer vollständigen, nicht komprimierten 2D-Kr-Schicht; die Rundung der Intensitätskurve in der Nähe der vollen Schicht ist auf eine Kompression der Kr-Adsicht zurückzuführen, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird. Der lineare Zusammenhang zwischen der spekularen Intensität und der Begasung bedeutet nach Gl.(4.10), daß eine direkte Proportionalität zwischen der Begasung und der Kr-Bedeckung bestehen muß. Das heißt, daß der *Haftkoeffizient* s_0 konstant ist. Eine einfache kinetische Näherung liefert in diesem Fall $s_0 \simeq 0.7$ /31/.

Ar und Xe zeigen ein ganz ähnliches Adsorptionsverhalten wie das in Abb.4.6 und 4.7 für Kr gezeigte. Daher läßt sich in allen Fällen mit den gemessenen Begasungswerten B_0 die Edelgasbedeckung eichen: Einer beliebigen Begasung B entspricht eine Bedeckung B/B_0 in Einheiten der Monoschicht. Die Bedeckungen werden im folgenden stets in Einheiten der vollständigen, unkomprimierten Monoschicht ($\Theta = 1$) angegeben. Der experimentelle Fehler der so bestimmten Werte der Bedeckung (gegeben durch den Fehler in B_0 und in der Begasung B) beträgt typischerweise einige Prozent. Wie später in Kapitel 5 gezeigt wird, führt eine Begasung über den Wert B_0 hinaus bei hinreichend tiefen Oberflächentemperaturen zur Adsorption der zweiten und weiterer Schichten. Die in den folgenden Abschnitten untersuchten Strukturen und Phasenübergänge der Kr- und Ar-Schichten beschränken sich jedoch zunächst auf Submonolagen, das heißt $\Theta \leq 1$.

4.5 Höherordnungskommensurabilität in Kr- und Ar-Schichten auf Pt(111)

Während Xe auf der Pt(111)-Fläche, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt, trotz der bereits verhältnismäßig großen natürlichen Fehlanpassung von ca. 6% noch eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R\ 30^\circ$ -Phase ausbilden kann, ist dies beim Kr und Ar nicht mehr möglich. Stattdessen können aber prinzipiell sogenannte höher-Ordnungskommensurable (HOC-) Phasen auftreten. Dabei besetzen nicht mehr alle Adatome äquivalente Hochsymmetriepunkte, sondern nur noch ein Bruchteil der Adatome (vgl. Abb.4.1). Anders ausgedrückt besteht die Adsorptionschicht aus einer großen, kommensurablen Einheitszelle mit einer mehratomigen Basis.

Tatsächlich erwartet man für $T = 0$ K eine Stabilisierung solcher HOC-Phasen gegenüber einer "schwimmenden" inkommensurablen Phase durch die energetisch begünstigten Adsorptionsplätze der eingerasteten Adatome. So konnte Aubry [142] zeigen, daß bei $T = 0$ K überhaupt jede Variation des mittleren Gitterparameters der Adsorptionschicht durch Änderung des chemischen Potentials in Form diskreter Sprünge zwischen verschiedenen HOC-Phasen erfolgt anstelle einer kontinuierlichen Variation in einer inkommensurablen Schicht. Man bezeichnet diese diskontinuierliche Variation als *Teufelsleiter* ("devil's staircase").

Allerdings ist die Existenz einer solchen Teufelsleiter auf den Fall $T \approx 0$ K beschränkt, d.h. solange die thermischen Fluktuationen sehr viel kleiner sind als der Energiegewinn durch das Einrasten eines Teils der Adatome in der HOC-Phase. Auch vom experimentellen Standpunkt erscheint das Konzept der HOC-Phase zunächst eher akademisch: läßt sich doch innerhalb jeder experimentellen Meßgenauigkeit stets ein rationales Verhältnis zwischen gemessenem mittleren Gitterparameter der Adsorptionschicht und dem Gitterparameter der Substratoberfläche finden und damit nicht unterschei-

den, ob es sich um eine HOC-Phase mit einem solchen rationalen Verhältnis handelt oder um eine inkommensurable Phase mit einem irrationalen Gitterparameterverhältnis /143/. Tatsächlich gibt es jedoch andere Kriterien, nach denen eine solche experimentelle Unterscheidung zwischen HOC- und I-Phasen dennoch möglich ist /131/. Zwei dieser Kriterien seien hier erwähnt, weil sie, wie nachfolgend gezeigt, zum erstenmal eine eindeutige Identifizierung einer HOC-Phase ermöglicht haben /144/.

1. Die thermische Expansion: Für eine inkommensurable, auf dem Substrat frei "schwimmende" Adsicht erwartet man eine ähnlich starke thermische Expansion wie im entsprechenden 3D-Edelgaskristall. Im Gegensatz dazu ist eine eingestaste HOC-Adsicht gezwungen, der thermischen Expansion des Substrats zu folgen, die aber im Falle der üblicherweise verwendeten Substrate (Metalle und Graphit) etwa ein bis zwei Größenordnungen geringer ist.
2. Die Überstruktur der Adsicht: Durch die Kommensurabilität der Einheitszelle einer HOC-Struktur ergibt sich eine periodische Modulation der Adsicht, die sich im Beugungsbild als Überstruktur bemerkbar machen sollte. Aufgrund der lateralen Translationsvarianz besitzt dagegen eine nicht-eingestaste, inkommensurable Schicht diese Modulation und Überstruktur nicht.

Als erstes Beispiel wollen wir die Struktur der Kr-Adsicht auf der Pt(111)-Fläche betrachten /144/: Kr bildet auf der reinen Pt(111)-Fläche eine hexagonale Struktur, die in ihrer Orientierung um 30° gegenüber der Pt(111)-Unterlage gedreht ist. Man nennt eine solche Phase rotiert (R), im Unterschied zu einer Phase, bei der die Adsicht die gleiche Orientierung wie das Substrat hat und die mit A (von engl. "aligned") bezeichnet wird (vgl. Abb.4.15). In Abb.4.8 ist eine Reihe von polaren Beugungsspektren um den $(1,1)_{Kr}$ -Beugungspeak für verschiedene Bedeckungen zwischen 0.55 und 0.95 ML gezeigt. Die Sequenz der Spektren beschreibt einen 2D-Phasenübergang zwischen zwei festen Phasen bei einer kritischen Bedeckung $\Theta \simeq 0.85$. Die beiden Strukturen sind durch reziproke Gittervektoren $Q = 1.769 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $Q = 1.814 \text{ \AA}^{-1}$ charakterisiert, entsprechend einer sprunghaften Kompression der Adsicht bei höherer Bedeckung von einem Gitterparameter $a_{Kr} = 4.10 \text{ \AA}$ auf $a_{Kr} = 4.00 \text{ \AA}$. Sowohl die beobachtete Phasenkoexistenz sowie die im unteren rechten Bildausschnitt abgebildete Hysterese des 3D-Gleichgewichtsexperiments zeigen, daß es sich hierbei um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt.

Die Natur beider Phasen, insbesondere die Unterscheidung zwischen kommensurabler und inkommensurabler Struktur, wurde anhand der oben genannten Kriterien untersucht. Dazu ist in Abb.4.9 die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters der Kr-Schicht unterhalb und oberhalb der kritischen Bedeckung $\Theta \simeq 0.85$ dargestellt. Wie man am Verlauf der offenen Kreise in Abb.4.9 erkennt, zeigt die

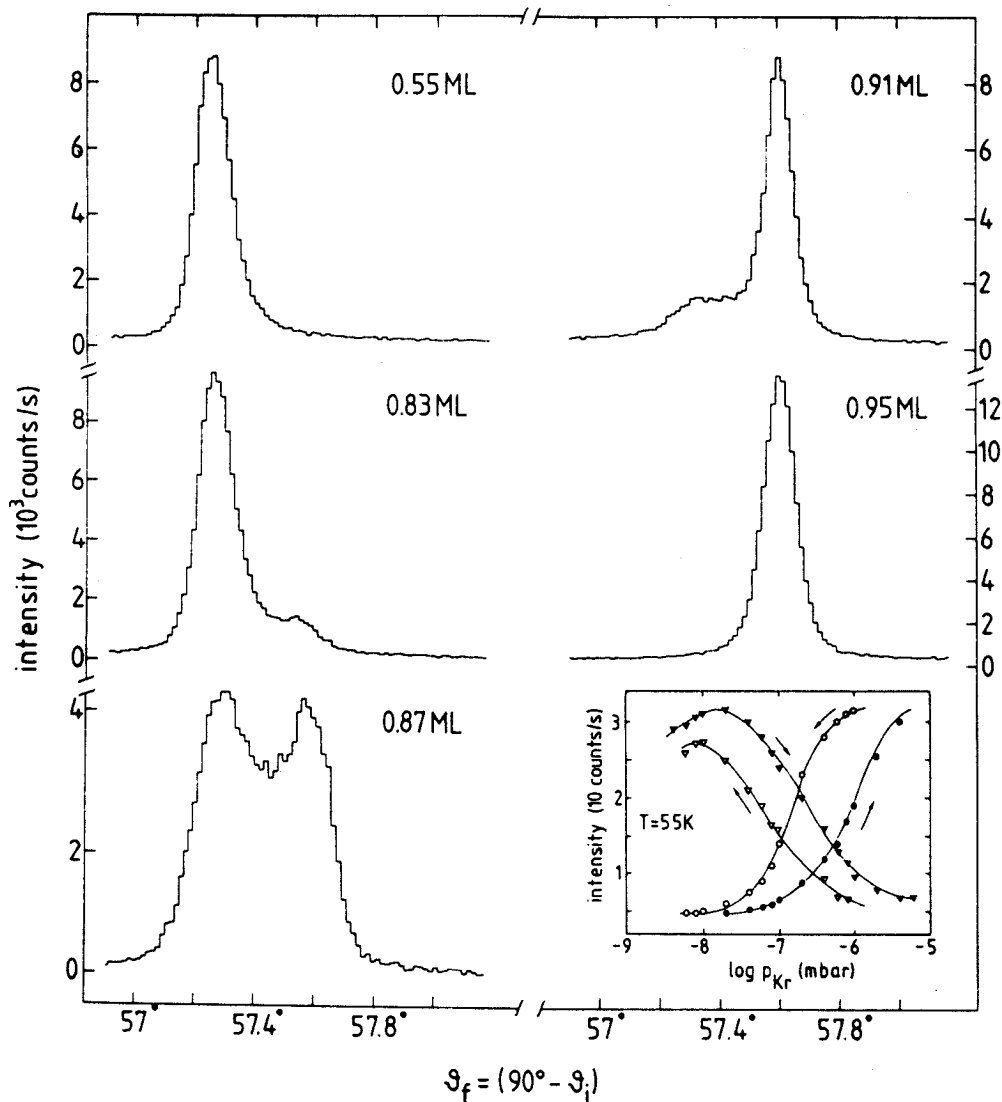


Abb.4.8

Polare He-Beugungsprofile der $(1,1)_{\text{Kr}}$ -Beugungsordnung von Kr-Submonoschichten auf Pt(111) für $T = 25 \text{ K}$. Das Nebenbild unten rechts zeigt die Peakhöhe des $(1,1)_{\text{Kr}}$ -Peaks als Funktion des 3D-Gleichgewichtsdrucks bei $T = 55 \text{ K}$: Kreise stehen für die Phase bei hoher, Dreiecke für die bei niedriger Bedeckung.

Struktur bei niedriger Bedeckung (hier $\Theta = 0.55 \text{ ML}$) eine deutliche Zunahme des Gitterparameters mit der Temperatur entsprechend einer thermischen Expansion vergleichbar der des 3D-Kr-Kristalls /145/, wie zum Vergleich durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Nach dem oben Gesagten handelt es sich also bei niedrigen Bedeckungen um eine inkommensurable Kr-Phase. Im Gegensatz dazu zeigt die Struktur oberhalb $\Theta = 0.85$ (hier $\Theta = 0.95 \text{ ML}$) im Rahmen der Meßgenauigkeit keinerlei thermische Expansion, wie es für eine HOC-Struktur auf der Pt(111)-Fläche zu erwarten ist. Nach dem Kriterium der thermischen Expansion folgt also, daß es sich um einen I-HOC-Phasenübergang des Kr handelt.

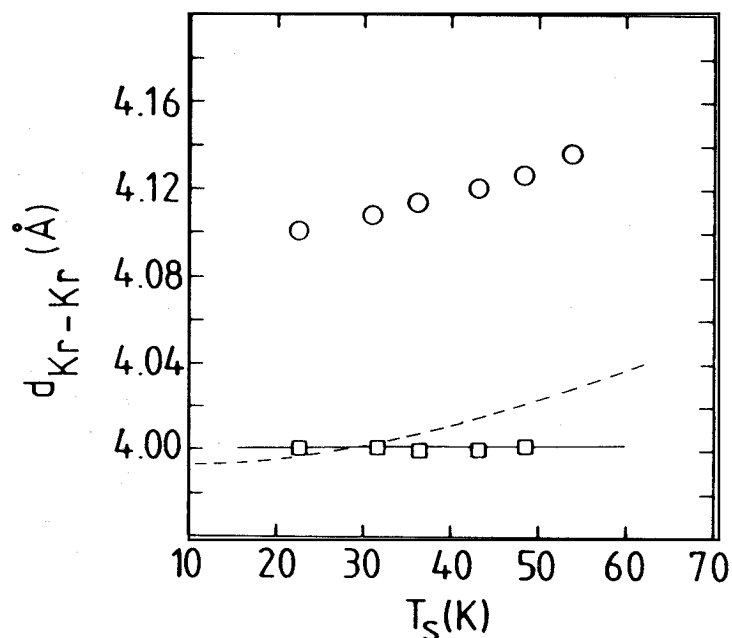


Abb.4.9

Gitterparameter der Kr-Submonoschichten als Funktion der Temperatur; $\circ$: 0.55 ML und $\square$: 0.95 ML. Die durchgezogene Linie zeigt die thermische Expansion des Pt-Substrats, die gestrichelte Linie die des 3D-Kr.

Dieses Ergebnis wird durch die in Abb.4.10a gezeigten He-Beugungsspektren bestätigt, die entlang der $\overline{\Gamma K}$ -Richtung des Kr aufgenommen wurden (d.h. um 30° gegenüber der Richtung der $(1,1)_{\text{Kr}}$ -Beugungsordnung gedreht). Während Spektrum (i), aufgenommen bei niedriger Bedeckung, keine besonderen Strukturen zeigt, erkennt man bei $\Theta = 0.95$ ML (ii) deutlich ausgeprägte Überstrukturpeaks. Insbesondere entspricht der Beugungs-Peak bei $Q = 0.532 \pm 0.022 \text{ \AA}^{-1}$ genau einem Fünftel des reziproken Gittervektors des Pt-Substrats bei der hier verwendeten He-Primärenergie $E_i = 12 \text{ meV}$. Das bedeutet, daß die Überstruktur die fünffache Periodizität der Pt-Unterlage hat und interessanterweise eine gleichorientierte (A-) Struktur besitzt, während die Kr-Atome selbst eine hexagonal rotierte (R-) Struktur bilden. Dies läßt sich mit dem in Abb.4.10b dargestellten Strukturmodell der Kr-HOC-Phase erklären: Die Einheitszelle der HOC- $(5 \times 5)R0^\circ$ -Struktur besteht aus insgesamt 12 Kr-Atomen; jedes sechste Kr-Atom entlang der Hauptdiagonalen der Einheitszelle rastet im fünften dreifach koordinierten Muldenplatz der Pt-Unterlage ein. Neben den Eckatomen (ausgefüllte Kreise) sitzt ein weiteres Adatom (in Abb.4.10b schraffiert) in einem dreifach koordinierten Substratplatz, der allerdings nicht topologisch mit dem der Eckatome äquivalent ist - im einen Fall liegt senkrecht unterhalb des Adatoms in der zweiten Schicht des Substrats ein Pt-Atom (hexagonal-dichtgepackte Stapelfolge hcp), während im anderen Fall das nächste Pt-Atom erst in der dritten Pt-Schicht senkrecht unter dem Adsorbatatom liegt (kubisch-dichte Stapelfolge fcc). Die zusätzliche Korrugation innerhalb der Einheitszelle ist vermutlich auch für den in

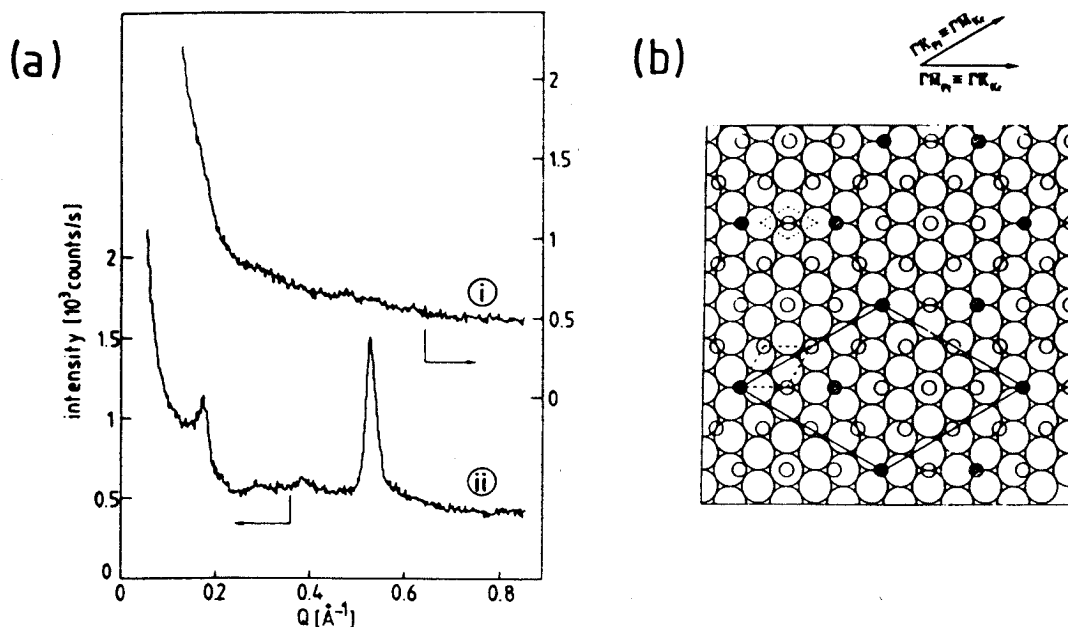


Abb.4.10

(a) Polare He-Beugungsprofile von Kr-Submonoschichten auf Pt(111) entlang der $\overline{\Gamma K_{Kr}}$ -Richtung; (i) bei einer Bedeckung von 0.55 ML und (ii) bei einer Bedeckung von 0.95 ML. (b) Schematische Darstellung der Struktur der Kr-Adsicht bei hohen Bedeckungen; kleine Kreise bezeichnen Kr-Atome, große Kreise Atome des Pt(111)-Substrats.

Spektrum (ii) erkennbaren Überstrukturpeak bei kleinem Wellenvektor $Q \approx 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ verantwortlich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß beim System Kr/Pt(111) zum erstenmal ein I-HOC-Phasenübergang bei Zunahme der Bedeckung beobachtet werden konnte. Für die große thermische Stabilität der $(5 \times 5)R0^\circ$ -HOC-Phase über mehr als 30 K (vgl. Abb.4.9) ist offensichtlich bereits das Einrasten von zwei der 12 Basisatome der Einheitszelle ausreichend.

Wegen des geringeren Verhältnisses e_l/u_0 von lateraler Adatom-Adatom-Wechselwirkung und Korrugation des Adsorbat-Substrat-Potentials (siehe z.B. /146/) würde man für das System Ar/Pt(111) einen noch stärkeren Einfluß des Pt-Substrats auf die Struktur der Adsicht erwarten und damit verbunden die Existenz höher-Ordnungs-kommensurabler Phasen. Tatsächlich ist dies auch der Fall, wie die nachfolgenden Abb.4.11 und 4.12 belegen. Im Unterschied zum Kr bildet Ar auf der reinen Pt(111)-Fläche hexagonale Festphasen aus, die mit dem Substrat gleichorientiert sind (vgl. Abb 4.15). Ähnlich wie beim Kr beobachtet man auch hier einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei festen Phasen mit jeweiligen Gitterparametern

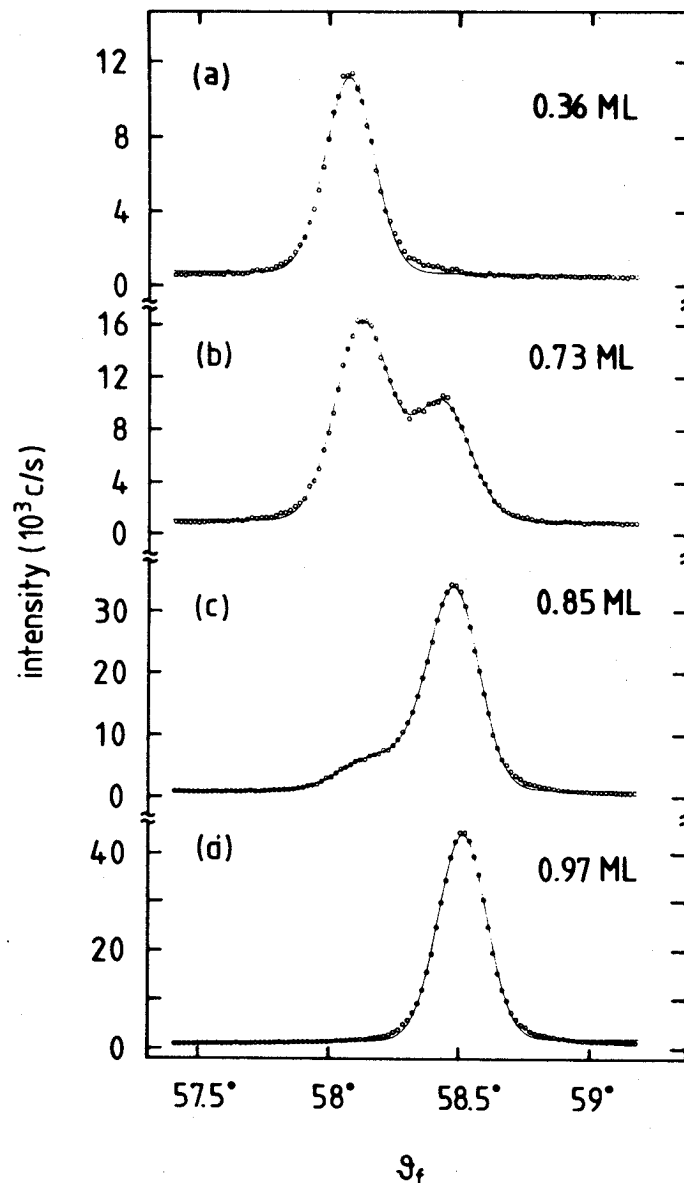


Abb.4.11

Polare He-Beugungsprofile der $(1,1)_{Ar}$ -Beugungsordnung von Ar-Submonoschichten auf Pt(111) für $T = 25$ K.

3.81 bzw. 3.69 Å (vgl. Abb.4.11). Die kritische Bedeckung des Übergangs beträgt in diesem Fall $\Theta_c \simeq 0.75$ ML. Abb.4.12 zeigt die thermische Expansion der Phase bei höherer Bedeckung. Bis zu einer Temperatur $T \simeq 35$ K beobachtet man keine thermische Expansion der Ar-Adsicht entsprechend einer thermisch stabilen HOC-Phase. Oberhalb $T \simeq 35$ K werden allerdings die Spannungen in der Schicht offensichtlich zu groß, und die Atome verlassen die eingerasteten Positionen. Im übrigen ist oberhalb $T \simeq 37$ K auch die Desorption der Ar-Atome nicht mehr vernachlässigbar.

Als Bestätigung der Kommensurabilität zeigt Abb.4.13 die mit Hilfe der He-Beugung für die Phase bei hoher Bedeckung (in diesem Fall eine volle Monoschicht) gemess-

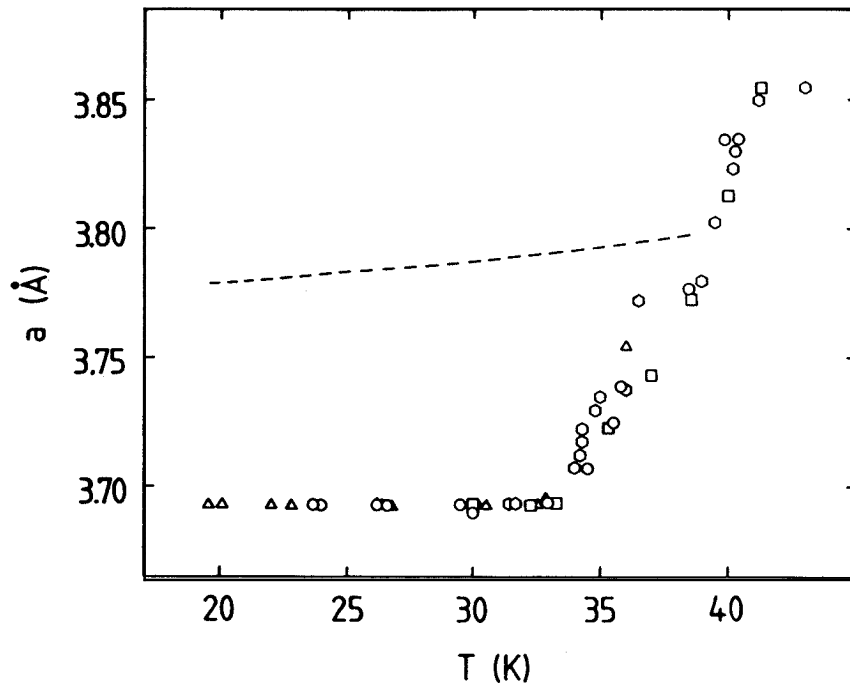


Abb.4.12

Gitterparameter der Ar-Submonoschichten als Funktion der Temperatur; unterschiedliche Symbole bezeichnen verschiedene Bedeckungen im Bereich höherer Bedeckung $0.85 \text{ ML} \leq \Theta_{\text{Ar}} \leq 1 \text{ ML}$. Die gestrichelte Linie entspricht der thermischen Expansion von 3D-Ar /145/.

sene Überstruktur. Neben dem spekularen Peak (0,0) und dem Ar-Beugungspeak erster Ordnung (1,1) erkennt man zwei Überstruktur-Peaks an den Positionen $1/3$ und $2/3$ des reziproken Gittervektors der Ar-Schicht. Der Ar(11)-Gittervektor beträgt seinerseits $3/4$ des entsprechenden Pt-Gittervektors. Das bedeutet, daß es sich in diesem Fall um eine $(4 \times 4)R0^\circ$ -HOC-Überstruktur des Ar handelt. Wie die Struktur der Ar-Schicht besitzt auch die Einheitszelle der Überstruktur die gleiche $R0^\circ$ -Orientierung (A) wie das Pt-Substrat. Abb.4.14 zeigt eine schematische Darstellung der Ar $(4 \times 4)R0^\circ$ -HOC-Phase. Auch hier besetzt ein zweites Ar-Atom pro Einheitszelle einen energetisch bevorzugten, dreifach koordinierten Muldenplatz. Der Abstand nächster Ar-Nachbarn berechnet sich in dieser Struktur zu $a_{\text{Ar}} = (3/4)a_{\text{Pt}} = (3/4) \times 2.77 \text{ Å} = 3.693 \text{ Å}$, in Übereinstimmung mit dem aus Abb.4.11 für die Phase bei höherer Bedeckung ermittelten experimentellen Wert.

Im Unterschied zum Kr ist jedoch die Charakterisierung der Ar-Phase bei geringer Bedeckung weitaus schwieriger. Interessanterweise beobachtet man keine kontinuierliche thermische Expansion, aber oberhalb etwa 30 K "springt" der Gitterparameter von 3.81 auf 3.83 Å. Diese Änderung ist zudem nicht reversibel, d.h. senkt man

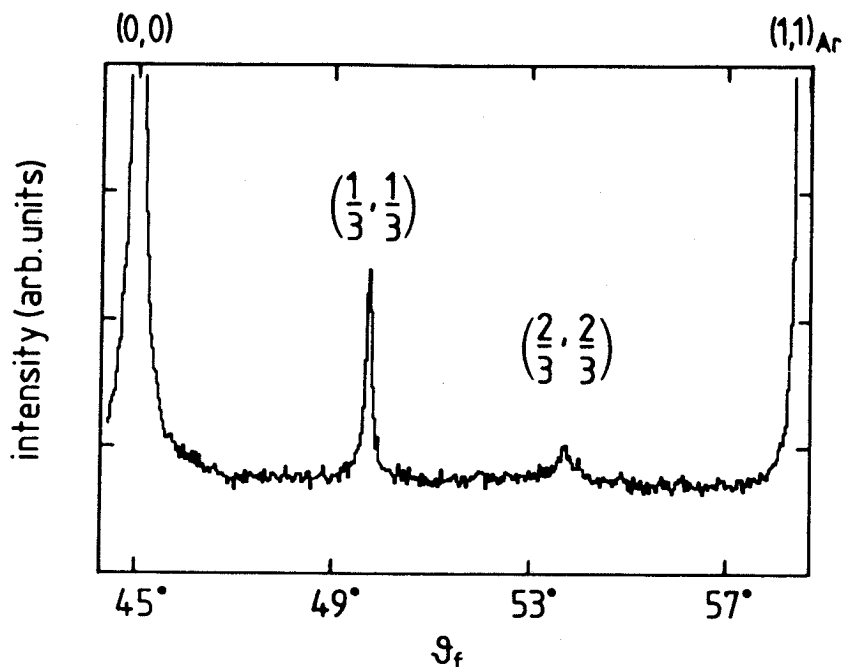


Abb.4.13

(a) Polares Beugungsprofil der Ar-Monoschicht auf Pt(111). Die Überstrukturpeaks $(1/3, 1/3)$ und $(2/3, 2/3)$ charakterisieren die Ar-HOC-Phase bei hoher Bedeckung: jedes dritte Ar-Atom nimmt einen bevorzugten, kommensurablen Adsorptionsplatz ein.

die Temperatur wieder, so bleibt der Gitterparameter der Phase bei $3.83 \text{ \AA}$. Anlassen der Adsicht auf über 30 K führt dann zu einer weiteren Expansion der Schicht, die allerdings auch nur zum Teil reversibel ist. Wir interpretieren dieses Verhalten so, daß es sich bei den Strukturen der Ar-Schicht bei niedriger Bedeckung ebenfalls um mehr oder weniger gut eingerastete HOC-Strukturen handelt, die durch die Gitterparameter $a_1 = 3.81 \text{ \AA}$ und $a_2 = 3.83 \text{ \AA}$ charakterisiert sind. Offensichtlich scheinen diese HOC-Phasen thermisch weniger stabil zu sein als die $(4 \times 4)R0^\circ$ -HOC-Phase bei höherer Bedeckung. Auch wurden keine ausgeprägten Überstrukturen beobachtet. Unterstützt wird diese Interpretation durch die Tatsache, daß die beiden stabilsten HOC-Phasen im Bereich $3.80 \text{ \AA} \leq a \leq 3.85 \text{ \AA}$, die $(11 \times 11)R0^\circ$ -Phase mit einer Periodizität von acht Ar-Atomen und die $(18 \times 18)R0^\circ$ -Phase mit 13×13 Ar-Atomen pro Einheitszelle sind. Die entsprechenden Gitterparameter betragen $3.809 \text{ \AA}$ bzw. $3.835 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die relativ große Periodizität der Einheitszellen von 30.5 bzw. $49.9 \text{ \AA}$ erklärt die geringe thermische Stabilität sowie eine weniger gut ausgeprägte Überstruktur aufgrund der geringeren Anzahl von Einheitszellen pro kohärent streuender Domäne. Hinzu kommt eine "eingerastete Unordnung", die wahrscheinlich auch für die irreversible thermische Expansion verantwortlich ist. Obwohl für eine definitive Aussage weitere Untersuchungen der Ar-Phase bei niedriger Bedeckung nötig sind, scheint es, als ob im Fall des Ar mehrere HOC-Phasen und die entsprechenden HOC-HOC-Phasenübergänge

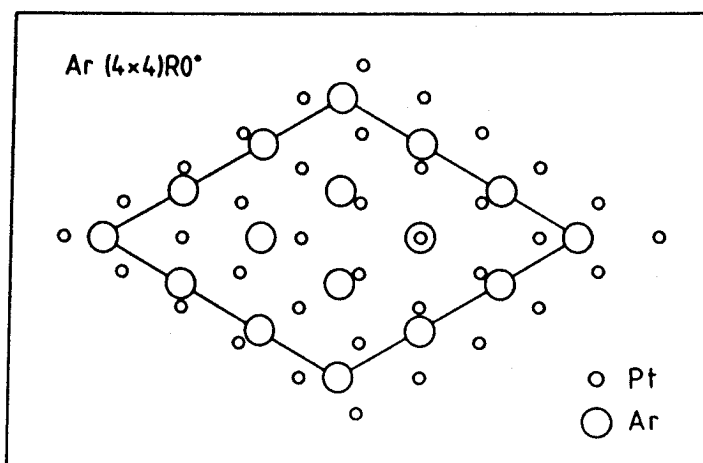


Abb.4.14

Schematische Darstellung der Struktur der Ar-Adsicht bei hohen Bedeckungen; kleine Kreise stellen das Pt-Substrat dar, große Kreise die Ar-Atome in der Elementarzelle der höher-Ordnungs-kommensurablen $(4 \times 4)R0^\circ$ -Ar-Phase.

auftreten. Dies ist in der Tat ein interessantes Resultat, da es zeigt, daß es zumindest eine *unvollständige* Teufelsleiter beim System Ar/Pt(111) gibt.

4.6 Der Einfluß von Defekten auf das Wachstum zweidimensionaler Strukturen

Wie wir im vorigen Abschnitt gesehen haben, kondensieren die Edelgase auf der Pt(111)-Fläche in zwei grundsätzlich verschieden orientierten, hexagonalen Phasen. Im einen Fall sind die Hauptsymmetrierichtungen der Adsicht und der Pt(111)-Unterlage kollinear (A-Phase), im anderen um 30° gegeneinander gedreht (R-Phase). In Abb.4.15 sind beide Phasen schematisch dargestellt. Kr und Xe adsorbieren auf der reinen Pt(111)-Fläche in der R-Phase, Ar hingegen in der A-Phase. Allerdings wurde bei der Untersuchung der Kr-Adsichten bereits früh erkannt, daß nach längerem Arbeiten mit der zu Anfang gereinigten Pt-Oberfläche auch stets ein geringer Teil der Kr-Atome in 30° gegenüber der R-Phase gedrehten Domänen, d.h. in der A-Phase kondensiert. Erst durch eine extrem sorgfältige Präparation der Oberfläche durch regelmäßigen Ar^+ - und Xe^+ -Ionenbeschuß und anschließendem Tempern bei 800 K gelang es, die Kr-A-Phase vollständig zu unterdrücken. Offensichtlich genügen also bereits geringe Mengen von Verunreinigungen, um eine Änderung der Orientierung der Kr-Phase in eine A-Phase zu bewirken.

Ein derartiger Einfluß von Defekten und Verunreinigungen wurde auch im Zusammenhang mit einer frühen LEED-Untersuchung der Edelgase (Ar, Kr und Xe) auf Ag(111) von Unguris et al. /147/ diskutiert. Während nämlich in den Messungen in

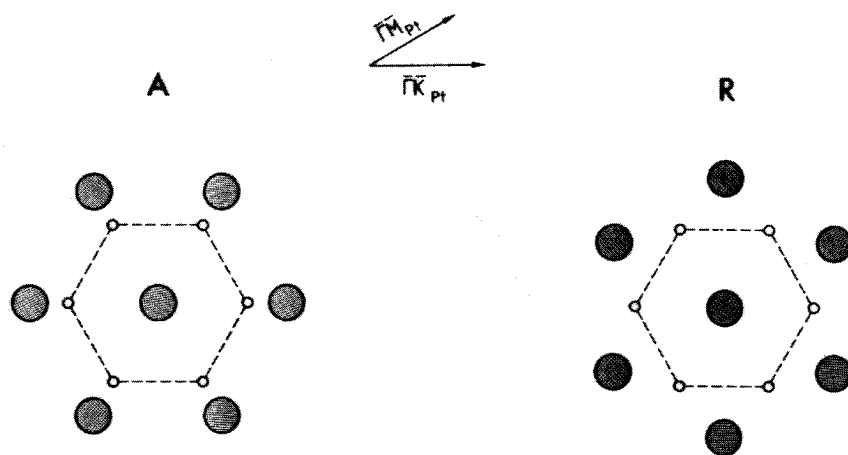


Abb.4.15

Oberflächengitter der A- und R-Phase eines Adsorbats (große, schattierte Kreise). Das Substratgitter ist durch kleine offene Kreise gekennzeichnet. Am oberen Bildrand sind die Symmetrierichtungen des Substrats (hier: Pt) angegeben.

allen Fällen eine gleichgerichtete A-Phase beobachtet wurde, erwartet man nach einer Rechnung von Bruch und Phillips /148/ eher rotierte $R30^\circ$ -Phasen (für Xe finden die Autoren beispielsweise einen Rotationswinkel von 25.1°). Als mögliche Ursache für diese Diskrepanz schlugen Unguris et al. Defekte oder Verunreinigungen auf der Ag(111)-Fläche vor. Um den Einfluß von Verunreinigungen quantitativ und in seiner Ursache zu verstehen, haben wir das Wachstum der Kr-Adsichten nach gezielter Präadsorption von Wasserstoff und CO untersucht /149/.

Abb.4.16 zeigt den Effekt der Orientierungsänderung $R \rightarrow A$ für eine Submonolage Kr ($\Theta \approx 0.2$ ML) nach Adsorption geringster H-Mengen ($\Theta \leq 0.2$ % einer Monolage). Abgebildet sind drei *azimutale* He-Beugungsspektren. Wie in den beiden Skizzen durch die gestrichelten Linien angedeutet, wird dabei der Polarwinkel ϑ konstant gehalten und stattdessen der Azimutalwinkel φ , d.h. die Orientierung des Kristalls, variiert. Wählt man, wie in den drei Spektren geschehen, den Polarwinkel so, daß $Q = Q_{Kr}^{(1,1)}$, läßt sich die Orientierung der Adsicht auf einfache Weise ablesen: Tritt die erste Beugungsordnung in der gleichen Richtung wie der (1,1)-Beugungspeak der Pt-Unterlage auf, d.h. in Richtung $\vec{\Gamma M}_{Pt}$ ($\varphi = 0$), so handelt es sich um eine A-Phase. Andernfalls, wenn der $(1,1)_{Kr}$ -Beugungspeak bei $\varphi = 30^\circ$ entlang $\vec{\Gamma K}_{Pt}$ beobachtet wird, liegt eine R-Phase vor. Spektrum (a) charakterisiert demnach die Kr-R-Phase der reinen Fläche. Anschließend wurde die Pt-Fläche durch Adsorption von $\sim 0.1\%$ einer Monolage Wasserstoff präpariert. Dazu wurde die schon öfter erwähnte Empfindlichkeit der spekularen He-Intensität auf Adatome zur quantitativen Bestimmung der adsorbierten H-Menge ausgenutzt. Nach anschließender Adsorption der gleichen Menge Kr wie zuvor beobachtet man, daß neben den $R30^\circ$ -Domänen nun auch

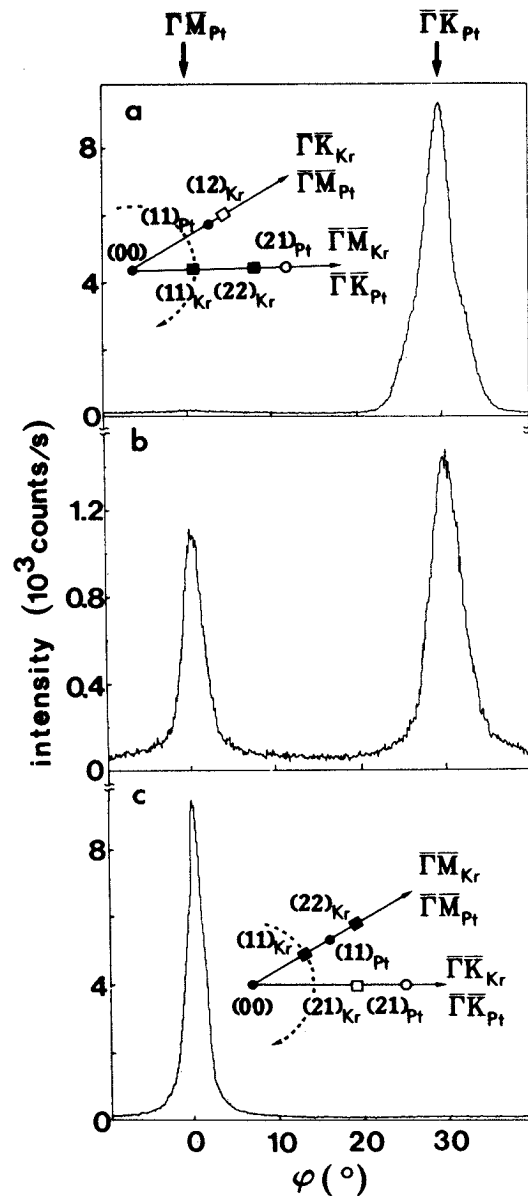


Abb.4.16

Azimutale He-Beugungsprofile der $(1,1)_{Kr}$ -Beugungsordnung von Submonoschichten Kr auf Pt(111) ($\Theta \simeq 0.2$). Die Kr-Schichten wurden auf einer reinen (a), einer mit Wasserstoff-Vorbelegung von $\Theta_H \simeq 0.1\%$ (b) und einer mit $\Theta_H \simeq 0.2\%$ (c) vorbelegten Pt(111)-Fläche kondensiert.

$R0^\circ$ -Domänen einer Kr-A-Phase auftreten (Spektrum (b)). Bei etwas größeren präadsorbierten H-Mengen ($\Theta_H = 0.2\%$) verschwinden die $R30^\circ$ -Domänen der R-Phase vollständig zugunsten einer reinen A-Phase (c).

Daß bereits so geringe Mengen von Verunreinigungen (im Promillebereich einer Monolage) ausreichen, um das Wachstum derart zu beeinflussen, läßt auf eine "Vergiftung" der Nukleationskeime der Kr-Adsicht schließen. Nun ist bekannt, daß

die Bindung von Adatomen an den Stufen stärker ist als auf den Terrassenplätzen und die Stufen folglich als Kondensationskeime wirken /150/. Auch eine noch so sorgfältig präparierte Kristalloberfläche besitzt einen Rest von Defekten in Form von Stufen. Bei der von uns verwendeten Pt(111)-Fläche beträgt die Stufendichte etwa 0.1% /28,33/ - in erstaunlicher quantitativer Übereinstimmung mit den geringen H-Mengen, die zum Drehen der Adsicht benötigt werden. Ferner ist bekannt, daß bei der H₂-Adsorption die Wasserstoffmoleküle auf der Pt(111)-Fläche dissoziieren und die H-Atome an den Stufen gebunden werden /150/. Die Vermutung liegt also nahe, daß nach der vollständigen Belegung der Stufenplätze durch die Wasserstoffatome ($\Theta_H \gtrsim 0.1\%$) die Nukleation der Kr-Inseln nicht mehr direkt an den Pt-Stufenplätzen stattfindet und der Nukleationsprozeß derart geändert ist, daß sich nunmehr Inseln in der A-Phase ausbilden.

Tatsächlich läßt sich die entscheidende Bedeutung der Belegung der Stufen für die Orientierung der Kr-Adsicht in einem einfachen Experiment unmittelbar demonstrieren: Verwendet man nämlich anstelle des Wasserstoffs CO, so lassen sich gezielt Stufen- oder vornehmlich Terrassenplätze belegen. Poelsema et al. konnten zeigen, daß die Diffusion der CO-Atome auf der Pt(111)-Fläche oberhalb etwa 150 K einsetzt /151/: Adsorbiert man CO unterhalb dieser Temperatur, so erhält man eine statistische Verteilung der CO-Moleküle auf der Fläche, d.h. der überwiegende Teil der Moleküle wird auf Terrassenplätzen adsorbiert. Erhöht man die Oberflächentemperatur, so können die CO-Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche diffundieren und zu den Stufen gelangen, wo sie die energetisch begünstigten Adsorptionsplätze vorfinden. In diesem Fall werden die CO-Moleküle also bevorzugt an den Stufenplätzen gebunden.

Abb.4.17 zeigt polare Beugungsspektren einer Kr-Submonoschicht ($\Theta_{Kr} \simeq 0.2$) ohne (a) und nach vorheriger Adsorption von 0.2% ML CO. Dabei wurde das CO zunächst bei $T = 25$ K adsorbiert. Das Beugungsbild der daraufhin adsorbierten Kr-Adsicht (b) zeigt keine wesentliche Änderung gegenüber Spektrum (a) der reinen Fläche: in beiden Fällen beobachtet man den $(1,1)_{Kr}$ -Beugungspeak entlang der $\overline{\Gamma K}_{Pt}$ -Richtung, kennzeichnend für die R-Phase des Kr. Erst nach Anlassen der CO-vorbelegten Fläche auf ~ 200 K (und damit verbundener gezielter Dekoration der Stufen durch CO) beobachtet man nach erneuter Kr-Adsorption bei 25 K in Spektrum (c) den Kr-Beugungspeak gemeinsam mit dem $(1,1)_{Pt}$ -Peak des unbedeckten Teils der Oberfläche entlang der $\overline{\Gamma K}_{Pt}$ -Richtung, entsprechend einer A-Phase des Kr.

Offensichtlich spielt damit die Belegung der Stufen durch Verunreinigungen die entscheidende Rolle bei der Änderung des Wachstums der Kr-Adsicht auf der Pt(111)-Fläche. Obwohl dieses Resultat die Bedeutung der Stufen als Nukleationszentren unterstreicht, bleibt die mikroskopische Änderung des Nukleationsprozesses durch die Belegung der Stufen unklar. Wegen des gleichar-

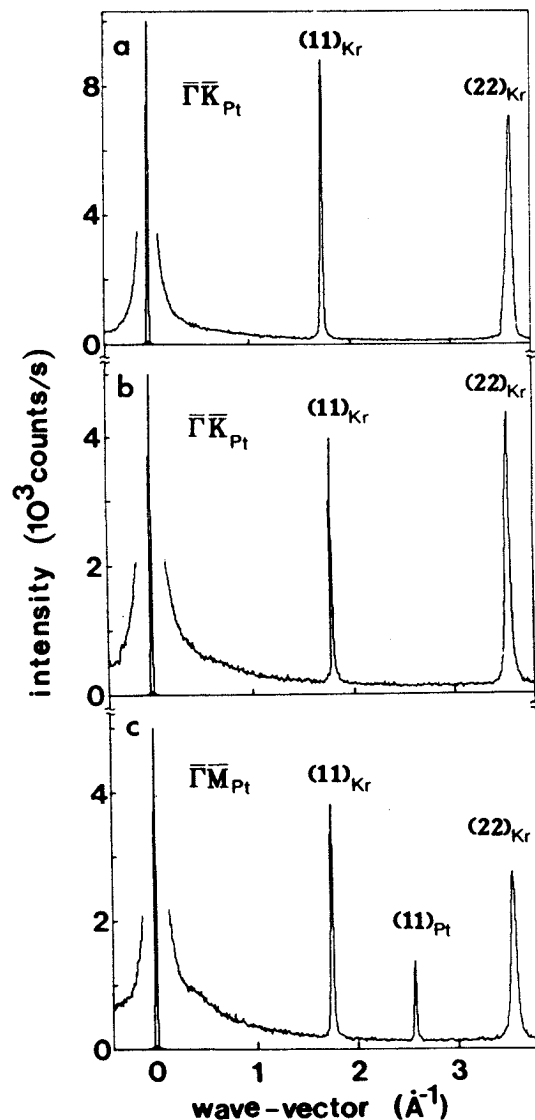


Abb.4.17

Polare He-Beugungsprofile von Submonoschichten Kr auf Pt(111) ($\Theta \approx 0.2$); auf der reinen (a) und einer mit $\Theta_{CO} \approx 0.2\%$ vorbelegten Pt(111)-Fläche (b und c). In (b) sind die CO-Moleküle stochastisch auf der Pt-Fläche verteilt, während sie in (c) bevorzugt die Stufen der Pt(111)-Oberfläche belegen (siehe Text).

tigen Effekts der verwendeten, unterschiedlichen Spezies - H, CO und Xe (siehe auch Kapitel 6) - scheint jedoch die chemische Natur der Verunreinigung für die beobachtete Wachstumsänderung unerheblich zu sein.

Interessanterweise beobachtet man beim Ar/Pt(111) einen ganz ähnlichen Einfluß von Verunreinigungen auf das Wachstum der Ar-Adsicht [152]. Allerdings besitzt die Ar-Schicht auf der reinen Pt(111)-Fläche die $R0^\circ$ -orientierte A-Struktur und kondensiert - umgekehrt - nach Dekoration der Pt-Stufen nunmehr in der R-Phase. Abb.4.18 zeigt hierzu zwei He-Polarprofile einer 0.3 ML Ar-Schicht auf der reinen Pt-

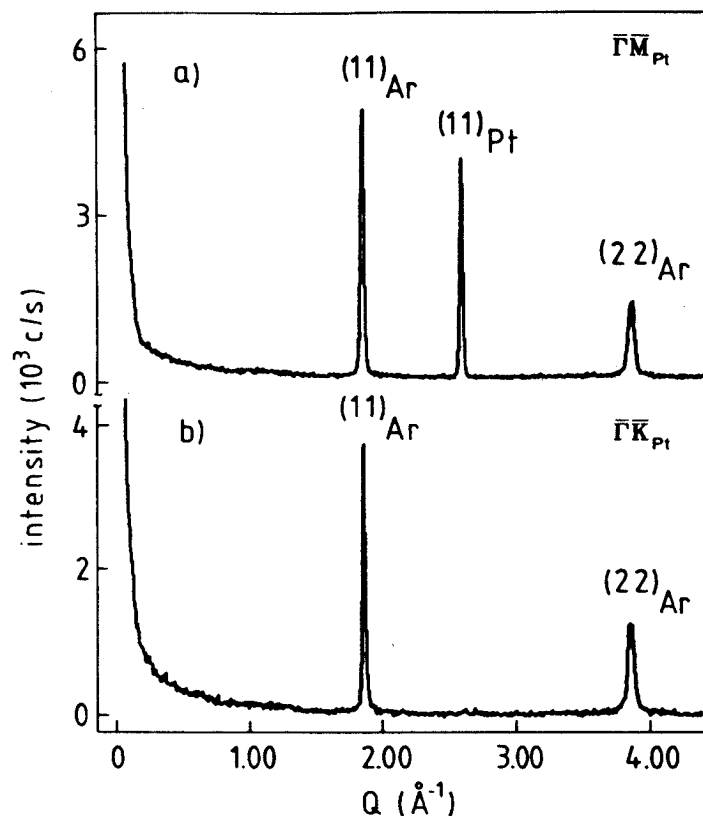


Abb.4.18

Polare He-Beugungsprofile von Submonoschichten Ar auf Pt(111) ($\Theta \simeq 0.3$); (a) auf der reinen und (b) auf der mit $\Theta_{\text{CO}} \simeq 0.2\% \text{ ML}$ bei 200 K vorbelegten Pt(111)-Fläche.

Fläche (a) bzw. nach Adsorption bei 200 K von $0.2\% \text{ ML CO}$ (b). Das beobachtete Verhalten ist dem des Kr völlig analog, lediglich ist die Bedeutung der A- und R-Phase vertauscht. Im Gegensatz zum Ar und Kr konnten wir einen derartigen Einfluß von Verunreinigungen auf die Orientierung der Xe-Schicht auf der Pt(111)-Fläche nicht beobachten. Höchstwahrscheinlich hängt diese Stabilisierung der $R30^\circ$ rotierten Phase beim Xe mit der Existenz der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -kommensurablen Phase in einem weiten Bereich des Phasendiagramms (vgl. Abb.4.4) zusammen.

5.0 Wachstum und Dynamik dünner Edelgasfilme auf Pt(111)

5.1 Einführung

Das Wachstum von Kristallen und die Vielfalt kristalliner Formen sind seit jeher ein Faszinosum, und das wissenschaftliche Interesse am Kristallwachstum ist so alt wie die Festkörperphysik und Kristallographie selbst. Zugleich ist das Kristallwachstum aber auch ein außerordentlich kompliziertes Phänomen, bei dem eine Vielzahl physikalischer und chemischer Faktoren eine Rolle spielen: die Nukleation, die Struktur und die Rauigkeit der Oberfläche der Kristallite, die thermodynamischen Bedingungen sowie die Kinetik und die Oberflächendiffusion.

Auf einige dieser Punkte wurde bereits in vorangegangenen Kapiteln eingegangen. Beispielsweise haben wir gesehen, daß der Nukleationsprozeß und die Keimbildung die Struktur der Edelgasschichten entscheidend bestimmen (siehe Abschnitt 4.6). In Abschnitt 3.2 wurde erwähnt, daß oberhalb der Rauigkeitstemperatur T_R Kristalle nicht mehr Schicht auf Schicht, sondern durch Bildung von 3D-Clustern wachsen /85/4. Die wichtige Rolle der Oberflächendiffusion wird deutlich, wenn man bedenkt, daß wegen der viel geringeren Aktivierungsenergie für die Diffusion, verglichen mit der Desorption, im Gleichgewicht die Massenlagerung und die Ausbildung von Inseln im wesentlichen durch die Diffusion auf der Oberfläche und weniger durch den ersten Schritt der Adsorption bestimmt sind. Mit der Untersuchung der Oberflächendiffusion und ihrer mikroskopischen Charakterisierung werden wir uns noch ausführlich in Kapitel 7 beschäftigen.

Eine Zusammenfassung über die Untersuchungen zum Kristallwachstum findet der Leser in den jüngeren Übersichtsartikeln /154,155/. Wir werden uns im folgenden Abschnitt lediglich auf eine kurze Diskussion der verschiedenen Wachstumstypen - insbesondere im Hinblick auf die Adsorption dünner Edelgasfilme - beschränken.

5.2 Wachstumsmodelle; Cluster- und Lagenwachstum

Bestimmend für das Wachstum eines Kondensats (c) im Gleichgewicht mit seinem Dampf (v) auf einem Substrat (s) ist die Bilanz der spezifischen freien Energien der einzelnen Grenzflächen Kondensat-Dampf (cv), Substrat-Kondensat (sc) und Substrat-Dampf (sv):

$$\Delta f \equiv f_{cv} + f_{sc} - f_{sv} \quad (5.1)$$

4 Der Rauigkeitsübergang und die damit verbundene Änderung des Wachstumsprozesses wirkt sich im übrigen auch auf die Geschwindigkeit des Wachstums aus /153/.

Entsprechend dieser Energiebilanz lassen sich drei Arten epitaktischen Wachstums unterscheiden (vgl. dazu Abb.5.1):

1. *Lagenwachstum*, auch *Frank-van-der-Merwe-* oder *Typ-I-Wachstum* genannt:
Lagenwachstum tritt immer dann auf, wenn $\Delta f < 0$ ist, d.h. die Summe der freien Energien der Kondensat-Dampf- und Substrat-Kondensat-Grenzflächen ($f_{cv} + f_{sc}$) kleiner ist als die zwischen Substrat und Dampf. In diesem Fall beobachtet man Nukleation und laterales Wachstum in jeder Schicht; das Kondensat wächst Schicht auf Schicht. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von *vollständiger Benetzung* ("complete wetting"). Die resultierende Oszillation von Nukleation und Wachstum mit der Periode einer Monoschicht lassen sich im übrigen sehr eindrucksvoll in Reflektions- oder Beugungsexperimenten verfolgen (siehe z.B. /155/).
2. *Clusterwachstum*, auch *Vollmer-Weber-* oder *Typ-II-Wachstum* genannt:
Dieser Wachstumstyp tritt im allgemeinen dann auf, wenn die Adatom-Adatom Wechselwirkung stärker ist als die Adatom-Substrat-Wechselwirkung, was dazu führt, daß $\Delta f > 0$ ist. Nach der Keimbildung bilden sich sofort 3D-Kristallite auf der Substratoberfläche aus; das Kondensat benetzt das Substrat nicht ("non wetting").
3. *Stranski-Krastanov-* oder *Typ-III-Wachstum*:
Dieser Wachstumstyp liegt zwischen dem reinen Lagen- und Clusterwachstum. Zunächst bilden sich einige Schichten auf der Oberfläche aus, deren Struktur allerdings stark durch das Substrat modifiziert ist. Dadurch kommt es zu hohen inneren Spannungen der Schicht. Aufgrund des abnehmenden Einflusses des Substrats mit zunehmender Schichtdicke können diese Spannungen schließlich nicht mehr kompensiert werden, und es setzt 3D-Clusterwachstum ein. In diesem Fall spricht man von *unvollständiger Benetzung* des Substrats ("incomplete wetting").

Die hier implizierte Korrelation zwischen freier Energie der Grenzfläche und dem Verhältnis zwischen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung wurde von Pandit, Schick und Wortis (PSW) /156/ im Rahmen eines Gittergasmodells verwendet, um das Wachstumsverhalten zu klassifizieren und detaillierte Benetzungs-Phasendiagramme aufzustellen. Als Maß für die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung wird dabei die 3D-Sublimationsenthalpie h des Adsorbats genommen, und für die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung die Bindungsenergie u des Adsorbats an das Substrat ⁵. Nach PSW erwartet man bei *starken* Substraten

⁵ Man beachte, daß für das Multischichtenwachstum die gesamte Größe der Adsorbat-

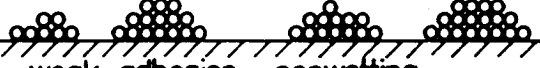
first steps	proceeded growth	free energy conditions
(a) FM		
2D-nucleus		$\Delta f < 0$
strong adhesion - complete wetting		
(b) SK		
2D-nucleus		islands $\Delta f > 0$ first layers $\Delta f < 0$
incomplete wetting		
(c) VW		
3D-nuclei		$\Delta f > 0$
weak adhesion - nonwetting		

Abb.5.1

Schematische Darstellung und Charakterisierung der verschiedenen Wachstumsmoden: (a) Lagenwachstum oder Frank-van-der-Merwe (FM)-Wachstum, (b) Stranski-Krastanov (SK)-Wachstum, (c) Clusterwachstum oder Vollmer-Weber (VW)-Wachstum.

($u \gg h$) vornehmlich Frank-van-der-Merwe (FM)-Wachstum, während für *schwache* Substrate ($u \ll h$) ein 3D-Clusterwachstum nach Vollmer-Weber (VW) auftritt. Für intermediäre Phasen ($u \approx h$) wird das System bei tiefen Temperaturen durch ein Stranski-Krastanov (SK)-Wachstum, d.h. unvollständige Benetzung charakterisiert. Interessanterweise kann in diesem Fall ein Übergang zu vollständiger Benetzung (FM-Wachstum) oberhalb einer kritischen *Benetzungstemperatur* T_w stattfinden - allerdings nur, solange die Benetzungstemperatur unterhalb der Rauigkeitstemperatur liegt: $T_w < T_R$. Nach diesem Ergebnis würde man erwarten, daß vollständige Benetzung und FM-Wachstum häufig zu beobachten sind, insbesondere für starke Substrate, d.h. große Verhältnisse u/h .

Tatsächlich ist dies nicht der Fall. Der Grund dafür ist der Einfluß des Substrats auf die Struktur der Adsicht, der im einfachen Gittergasmodell von PSW nicht berücksichtigt wird: Starke Substrate neigen dazu, die Adsorbat-Monoschicht über das Maß der dichtgepackten Schichten im Volumenkristall hinaus zu komprimieren /157/. Durch die so *induzierte* Fehlanpassung gegenüber der Volumenstruktur wird das

Substrat-Wechselwirkung u entscheidend ist, während die 2D-Struktur der Monoschicht nur durch die (schwächere) laterale Modulation (Korrugation) u_0 der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bestimmt wird (vgl. Abschnitt 4.1).

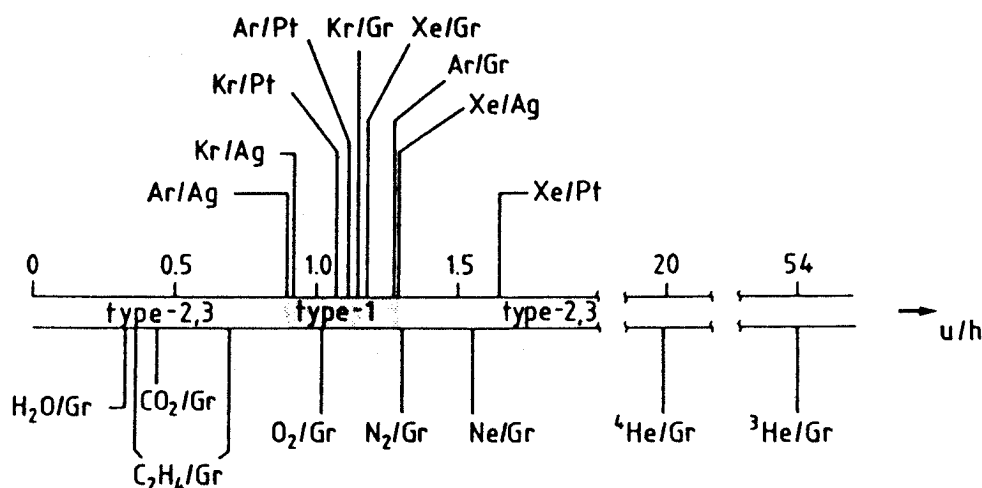


Abb.5.2

Klassifizierung des Benetzungsverhaltens auf der sogenannten "Skala der Substratstärke". Systeme, die vollständige Benetzung zeigen, sind nach oben, unvollständig benetzende Adsorbat-Systeme nach unten aufgetragen.

gleichförmige Aufwachsen weiterer Schichten mit abnehmendem Substrateinfluß stark erschwert. Lediglich für $u/h \approx 1$ ist dieser Kompressionseffekt der Substratoberfläche vernachlässigbar. Dies erklärt auch den experimentellen Befund, das FM-Wachstum (vollständige Benetzung) nur in einem kleinen "Benetzungsfenster" auf der sogenannten "Skala der Substratstärke" auftritt /158,159/. Zusätzlich spielt bei realen, korrigierten Substraten noch die natürliche Fehlanpassung δ eine wichtige Rolle.

In Abb.5.2 ist das Wachstumsverhalten einer Reihe bekannter Systeme dargestellt /139/. Wie man sieht, tritt FM-Wachstum tatsächlich nur in einem kleinen Bereich um $u \approx h$ auf. Eine Ausnahme bildet das System Xe/Pt(111) /160/. Die Erklärung liegt in der verhältnismäßig starken Korrugation der Pt(111)-Fläche, die dazu führt, daß die Xe-Monoschicht in einer Novaco-McTague-rotierten Struktur einrastet /161/, in der sie nicht weiter komprimiert wird. Auf dieser Monoschicht können die nachfolgenden Xe-Schichten dann weiter Lage auf Lage aufwachsen.

Erwartungsgemäß tritt vollständige Benetzung bei starken Substraten dann ein, wenn das Adsorbat eine Flüssigkeit ist, weil in diesem Fall aufgrund der ungeordneten Struktur der flüssigen Phase die substratinduzierte Fehlanpassung keine Rolle mehr spielt. Tatsächlich beobachteten Krim et al. /158/ bei der Adsorption der Edelgase Ar, Kr und Xe auf Ag(111) einen solchen Benetzungsübergang am Tripelpunkt, wo die Adsorption in eine flüssige Phase erfolgt. Man spricht deshalb auch von *Tripelpunktbenetzung* ("triple point wetting"). Dabei divergiert die maximale Schicht-

dicke der vollständig benetzenden Schicht bei Annäherung an den Tripelpunkt T_t entsprechend /158/:

$$L_{\max} \sim (T_t - T)^{-1/3} \quad (5.2)$$

in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen /162/.

Experimentell läßt sich das Wachstum dünner Filme mit verschiedensten Methoden untersuchen. Neben Beugungs- und Reflektivitätsmessungen mit RHEED /159/, Röntgenbeugung /163/, Neutronenbeugung /164/ oder He-Streuung /165/ werden sehr häufig thermodynamische Methoden /166/ wie die Adsorptionsvolumetrie /167/ (siehe auch Kapitel 7), Ellipsometrie /168/ oder galvanometrische Methoden /158/ verwendet. Wir möchten im folgenden Abschnitt zeigen, daß das Wachstum und die Zahl der adsorbierten Schichten auch über die *Phononen* der Adschicht charakterisiert werden können. Dieser Zusammenhang zwischen Struktur und Dynamik dünner Filme beruht, wie wir noch sehen werden, auf dem schichtdicke-spezifischen Phononenspektrum solcher Adsichten.

5.3 Oberflächenphononen dünner Edelgasfilme

Um den Zusammenhang zwischen Struktur und Oberflächenphononen zu verstehen, betrachten wir zunächst ein einfaches gitterdynamisches Modell einer Schicht für Schicht aufwachsenden, dünnen Adsorbatfilms. Dabei nehmen wir an, daß die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen durch Zentralkräfte zwischen nächsten Nachbarn beschrieben werden können (d.h. im einfachsten Fall durch eine einzige radiale Nächste-Nachbar-Kraftkonstante ϕ''). Ferner wird das Substrat als starr angenommen; die Atome der untersten Lage der Adschicht werden lediglich durch ein Haltepotential $V(z)$ mit einer senkrechten, radialen Kraftkonstanten $\phi_0'' = (d^2V(z)/dz^2)|_{z=z_0}$ an die Substratoberfläche gebunden. Mit dieser Randbedingung einer "starren Ankopplung" bilden die Multilagenfilme eine physikalische Realisierung der in Abschnitt 3.2.2 eingeführten Schichtkristalle.

Wir werden diese Gelegenheit nutzen, um das in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte gitterdynamische Modell in diesem Zusammenhang etwas zu erläutern. Als Beispiel wollen wir den Fall einer hexagonal dichtgepackten Monoschicht betrachten. Dies entspricht etwa der Situation der Edelgasmonoschichten auf Ag(111) /169/, Au(111) /170/ oder Pt(111) /171/. Wählen wir die z -Achse senkrecht zur Oberfläche, die x -Achse in eine Richtung dichtgepackter Reihen ($[1\bar{1}0]$) und die y -Achse senkrecht dazu in die $[11\bar{2}]$ -Richtung (vgl. Abb.2.2). Dann läßt sich nach Gl.(3.14) und (3.15) die Kopplungsmatrix Φ und nach Gl.(3.9) die dynamische Matrix D berechnen. Mit Hilfe der Gl.(3.11) berechnet man schließlich die teilweise fouriertransformierte Matrix d . Da es sich in diesem Fall um eine einzelne Monoschicht handelt ($N = 1$), ist d eine

$3N \times 3N = 3 \times 3$ -Matrix, mit den 3 kartesischen Koordinaten x, y, z als Zeilen- und Spaltenindizes. Wegen der Inversionssymmetrie in der Schicht lassen sich die Exponentialterme in Gl.(3.11) zu reellen trigonometrischen Funktionen zusammenfassen und man erhält:

$$d(\vec{Q}) = \frac{1}{M} \begin{pmatrix} 3\phi'' - 2\phi'' \cos Q_x a - \phi'' \cos \frac{Q_x a}{2} \cos Q_y \frac{\sqrt{3} a}{2} & \sqrt{3} \phi'' \sin \frac{Q_x a}{2} \sin Q_y \frac{\sqrt{3} a}{2} & 0 \\ \sqrt{3} \phi'' \sin \frac{Q_x a}{2} \sin Q_y \frac{\sqrt{3} a}{2} & 3\phi'' - 3\phi'' \cos \frac{Q_x a}{2} \cos Q_y \frac{\sqrt{3} a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_0'' \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Entlang der Hauptsymmetrierichtungen $\overline{\Gamma M}$ ($Q_x = 0$) und $\overline{\Gamma K}$ ($Q_y = 0$) verschwinden die Matrixelemente der Nebendiagonalen. Die Lösung des Eigenwertproblems Gl.(3.12) ist trivial: Die 3 Normalschwingungen sind orthogonal in x, y und z Richtung polarisiert; die zugehörigen Schwingungsfrequenzen ergeben sich aus den Hauptdiagonalelementen von d . Entlang $\overline{\Gamma M}$ ($Q_x = 0$) gilt:

$$\begin{aligned} \omega_T &= \sqrt{2\phi''/M} \sin(Q_y \sqrt{3} a/4) \\ \omega_L &= \sqrt{6\phi''/M} \sin(Q_y \sqrt{3} a/4) \\ \omega_\perp &= \sqrt{\phi_0''/M} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Dabei bezeichnet T die transversale (hier x -polarisierte) Mode, L die longitudinale (hier y -polarisierte) und $\perp$ die senkrechte, d.h. z -polarisierte Normalschwingung. Entlang der $\overline{\Gamma K}$ -Richtung ($Q_y = 0$) sind nach Gl.(5.3) die transversale und die longitudinale Mode am $\overline{K}$ -Punkt $\vec{Q} = (4\pi/(3a), 0)$ entartet ($\omega_{T,L}(\overline{K}) = \sqrt{9\phi''/(2M)}$). Interessanterweise ist die senkrecht polarisierte Mode mit $\omega_\perp = \sqrt{\phi_0''/M}$ dispersionslos; die Adatome schwingen in diesem Zustand wie unabhängige *Einsteinoszillatoren*. Tatsächlich ist innerhalb der Monoschicht die Kopplung rein lateral und wird bei der ausschließlich senkrecht polarisierten $\perp$ -Mode (innerhalb der harmonischen Näherung kleiner Auslenkungen) nicht beansprucht: wie bei einem Einstein-Oszillator ist die $\perp$ -Schwingung lediglich durch die senkrechte Kopplung jedes einzelnen Adatoms an das Substrat bestimmt.

In Abb.5.3 sind die nach Gl.(5.4) berechneten Dispersionskurven für eine Monoschicht Xe auf Pt(111) dargestellt, zusammen mit den Ergebnissen einer frühen He-Streumessung /160/. Generell lassen sich aus Symmetriegründen transversale Moden im Streuexperiment nicht beobachten, und wegen des verhältnismäßig geringen He-Streuquerschnitts rein longitudinaler Moden konnte auch die zweite, akustische L -Mode nicht nachgewiesen werden. Dagegen erkennt man deutlich den im Rahmen der Meßgenauigkeit dispersionslosen Charakter der $\perp$ -Mode. In der Rechnung wurde die Kopplungskonstante ϕ_0'' an die experimentell beobachtete Schwingungsfrequenz der $\perp$ -Mode angepaßt, die Kraftkonstante ϕ'' zwischen Adsorbatatomen wurde aus dem in Gasphasenstreumessungen bestimmten Xe-Paarpotential bestimmt /172/. Allerdings zeigen Messungen mit verbesserter Auflösung /173/ Abweichungen von

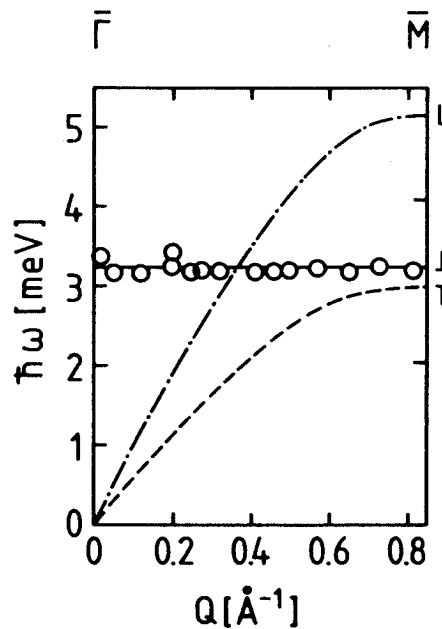


Abb.5.3

Gemessene und berechnete Phononendispersionskurven der Xe-Monoschicht auf Pt(111).

diesem einfachen, disperisionslosen Verhalten der $\perp$ -Mode. Der Grund dafür ist die Kopplung zwischen Substrat und Adsorbat, die im einfachen Modell eines starren Substrats nicht berücksichtigt ist. Wir kommen hierauf im nächsten Abschnitt zurück.

Adsorbiert man eine zweite Schicht auf der bereits vorhandenen Monoschicht, so erhält man $3N=6$ Eigenmoden, charakterisiert durch 6-komponentige Polarisationsvektoren der Bischicht und die zugehörigen 6 Eigenfrequenzen ω_s ($s=1,\dots,6$). Da die Adatome der zweiten Schicht in den dreifach koordinierten Muldenplätzen der Monoschicht einrasten, ist die Nächste-Nachbar-Kopplung zwischen beiden Schichten nicht mehr orthogonal, und entsprechend sind auch die einzelnen Moden entlang der Hauptsymmetrierichtungen nicht mehr einfach orthogonal polarisiert. Wegen der Spiegelsymmetrie in der Oberfläche zerfallen sie jedoch immer noch in zwei Klassen: sagittal polarisierte Moden ($L, \perp$) und transversale Moden (T). Lediglich an den Hochsymmetriepunkten $\bar{\Gamma}$, $\bar{M}$ und $\bar{K}$ sind die sagittalen Moden rein longitudinal (L) oder senkrecht ($\perp$) polarisiert. Eine interessante Konsequenz der nicht-verschwindenden lateralen Projektion der Kopplung zwischen erster und zweiter Schicht ist, daß die hauptsächlich senkrecht polarisierten Phononen - im Unterschied zur Monoschicht - in der Bischicht eine leichte Dispersion zeigen.

Fügt man weitere Schichten hinzu und berechnet die Phononendispersion als Funktion der Schichtdicke N , ergibt sich das in Abb.5.4 für das System Xe/Ag(111) gezeigte Bild /172/: Wie zu erwarten, wächst die Zahl der Moden entsprechend $n=3N$, bis im limes $N \rightarrow \infty$ der Schichtkristall dem halibunendlichen Xe(111)-Kristall entspricht. Wie

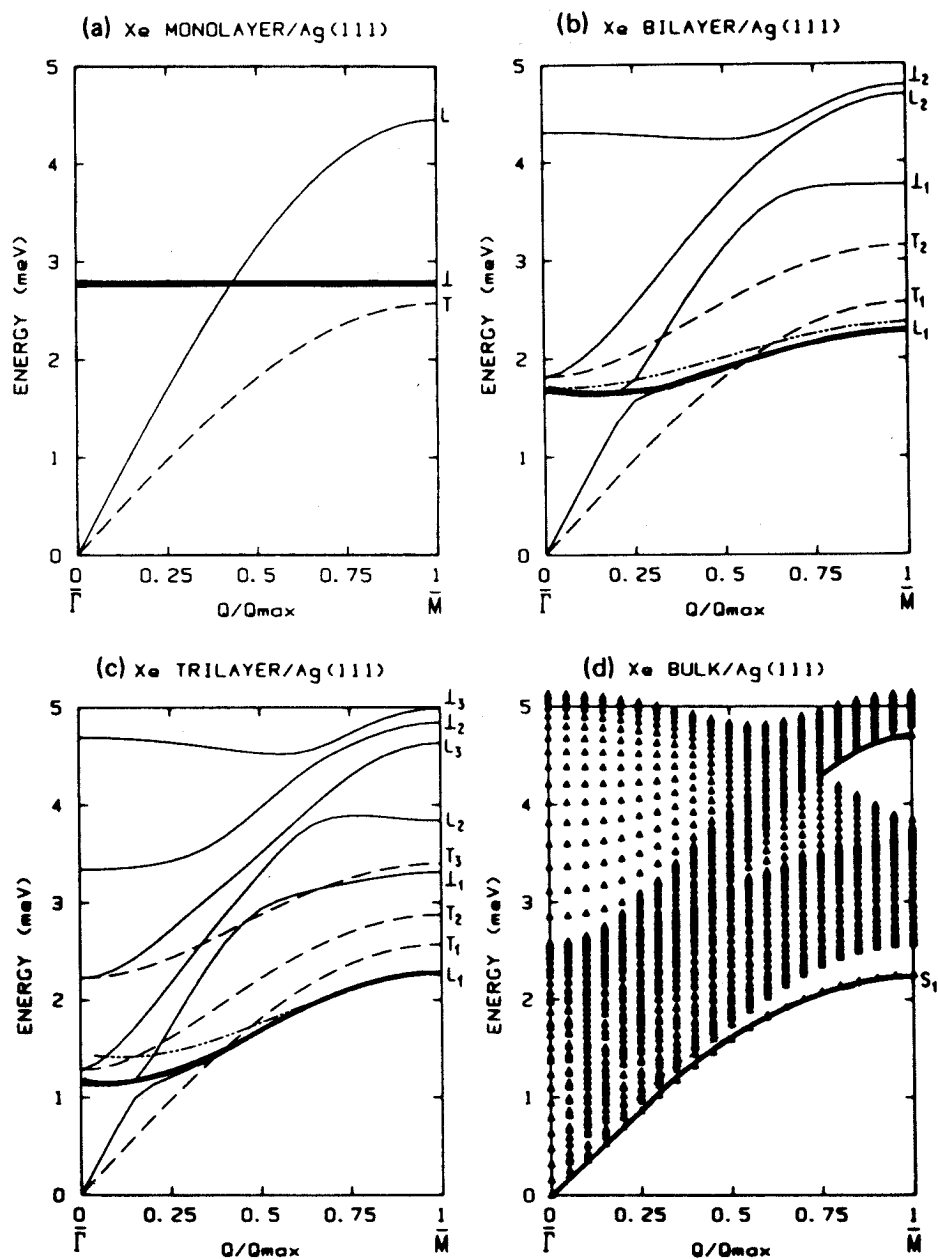


Abb.5.4

Berechnete Phononendispersionskurven der Xe-Multischichten auf Ag(111), nach /172/.

man sieht, ist bereits nach 25 Schichten (Abb.5.4d) die für einen solchen halbunendlichen Kristall typische Oberflächen-Rayleighwelle (S_1) deutlich zu erkennen; die zunehmend dichter liegenden Schwingungsmoden bilden schließlich das Kontinuum der projizierten Volumenzustände. Ähnlich wie in Abb.3.9 und 11 sind in Abb.5.4 die in einem He-Streuexperiment beobachtbaren Moden starker senkrechter Polarisierung in der obersten Schicht, durch dicke Linien hervorgehoben. Wie bereits beim Cu(110)-Kristall, sehen wir auch hier, daß die zu erwartenden Dispersionskurven der Multischichten nicht von einer einzigen Mode stammen, sondern aus der vermie-

denen Kreuzung der L_1 - und $\perp_1$ -Mode entstehen. Die Bezeichnung L und $\perp$ bezieht sich hierbei auf die Polarisation am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. In der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes ist demnach die $\perp_1$ -Mode senkrecht polarisiert, mit hohem inelastischem He-Streuquerschnitt. Durch die vermiedene Kreuzung mit der L_1 -Mode tritt jedoch auch ein Polarisationswechsel beider Moden auf, und die $\perp_1$ -Mode übernimmt die longitudinale Polarisation der L_1 -Mode, während die L_1 -Mode nach der vermiedenen Kreuzung hauptsächlich senkrecht polarisiert ist und den größeren He-Streuquerschnitt besitzt.

Vergleicht man die so erhaltenen Phononendispersionskurven der Multischichten, erkennt man eine signifikante Änderung der Dispersion als Funktion der Schichtdicke. Die Phononenfrequenz in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes sinkt deutlich ab; entsprechend nimmt die Stärke der Dispersion von der dispersionslosen, optischen $\perp$ -Mode der Monoschicht zur akustischen Rayleighwelle S_1 des halibunendlichen Kristalls hin zu.

Diese schichtdicke-spezifische Phononendispersion erlaubt nun eine Charakterisierung der Struktur und des Wachstums dünner adsorbierter Filme. Als Beispiel zeigt Abb.5.5 eine Serie von Energiespektren, die an physisorbierten Xe-Filmen unterschiedlicher Dicke auf der Pt(111)-Fläche mit Hilfe der in Abschnitt 2.3 beschriebenen He-Streuapparatur aufgenommen wurden. Die Streubedingungen ($\vartheta_i = 42^\circ$, $E_i = 18.3$ meV) sind in allen Spektren gleich; die Oberflächentemperatur betrug $T = 25$ K. Abb.5.5a zeigt das Energiespektrum einer Xe-Monolage (ML), die durch Begasung bei $T = 25$ K und anschließendes kurzes Anlassen auf ~ 60 K präpariert wurde. Der Verlustpeak bei -3.8 meV entspricht der (in erster Näherung) dispersionslosen $\perp$ -Mode der Monoschicht (vgl. Abb.5.3), ebenso wie der Energiegewinn bei $+3.5$ meV und der doppelte Verlust bei etwa -7 meV. Weitere Xe-Begasung führt dazu, daß die Intensität der ML-Phononenpeaks kontinuierlich abnimmt und an anderer Stelle (insbesondere bei -2 meV) neue inelastische Strukturen im Energiespektrum erscheinen. Bei etwa dem zweifachen ML-Begasungsäquivalent sind schließlich die charakteristischen ML-Peaks völlig verschwunden und die neue Struktur ist maximal ausgeprägt (Spektrum (b)). Bei weiterer Begasung wiederholt sich dieses Verhalten: die Phononenstruktur in (b) weicht einem neuen Spektrum, welches nach der Adsorption der dritten ML-Begasungsmenge das Energiespektrum bestimmt (Abb.5.5c). Dieses oszillierende Verhalten mit der Periodizität einer Monolage und die diskrete Änderung der charakteristischen Phononenenergien des Xe-Films zeigt eindeutig das Lagenwachstum (FM-Wachstum) dünner Xe-Filme auf der Pt(111)-Fläche. Das kontinuierliche, *laterale* Wachstum innerhalb der einzelnen Schichten führt zu dem beobachteten kontinuierlichen Anstieg der Phononenintensi-

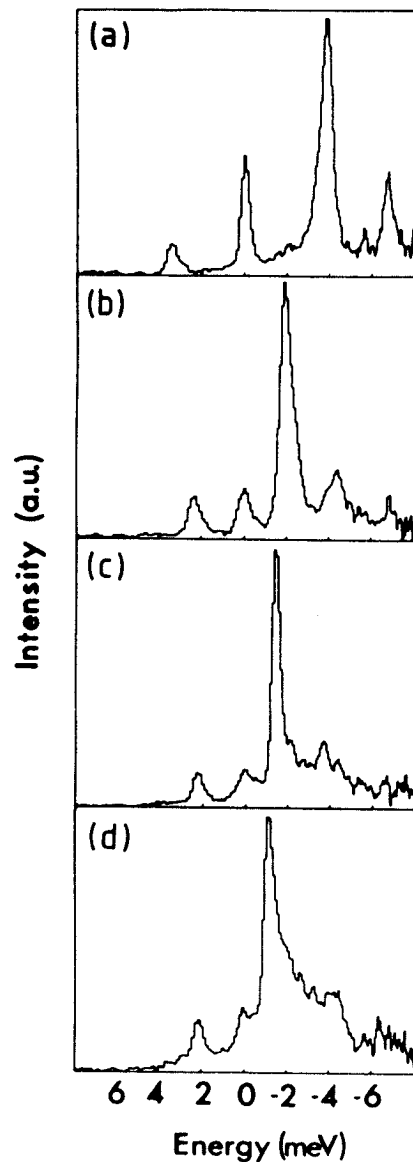


Abb.5.5

He-Energieverlustspektren dünner Xe-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche bei $T = 25$ K.

(a) Monoschicht, (b) Bilschicht, (c) Trilschicht und (d) 25 Monolagen. Die Spektren wurden unter gleichen Streubedingungen aufgenommen (He-Primärenergie $E_i = 18.3$ meV und $\vartheta_i = 42^\circ$).

tät der neu aufwachsenden Schicht auf Kosten der noch unbedeckt darunterliegenden Schicht ⁶.

⁶ Umgekehrt lassen sich die für die Adsorption der Bi- und Trilschicht notwendigen Begasungsmengen anhand dieser Intensitätsoszillation bis auf wenige Prozent genau bestimmen und wohldefinierte Multischichten auf der Pt(111)-Fläche präparieren.

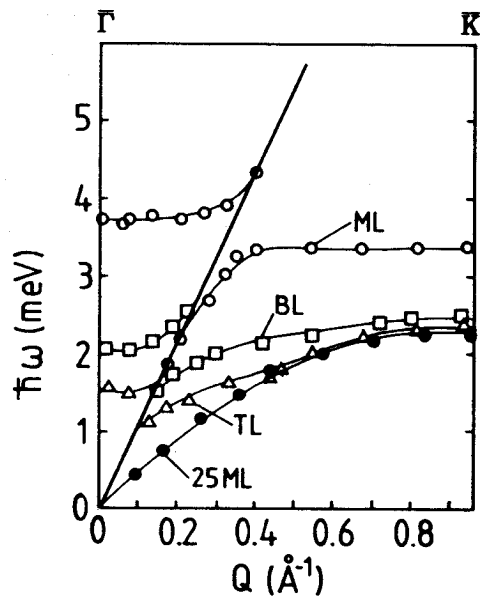


Abb.5.6

Experimentelle Dispersionskurven dünner Xe-Filme auf der Pt(111)-Fläche. Man erkennt die schichtdicke-spezifische Phononendispersion sowie die Dispersionsanomalie durch die Hybridisierung mit der Substrat-Rayleighwelle (durchgezogene Linie) - siehe dazu Abschnitt 5.4.

Die Abnahme der charakteristischen Phononenfrequenz des Hauptverlustpeaks entspricht dem nach Abb.5.4 erwarteten Verhalten in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes: Im konkreten Fall nimmt die Phononenenergie von -3.8 meV ($Q = -0.05 \text{ \AA}^{-1}$) für die Xe-Mononlage (ML) auf -2.0 meV ($Q = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$) für die Bilage (BL) und -1.5 meV ($Q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) für die Trilage (TL) ab. Schließlich zeigt Abb.5.5d das Phononenspektrum eines etwa 25 Lagen dicken Xe-Films, welches bereits der Rayleighwelle des halbumendlichen Xe(111)-Kristalls zugeordnet werden kann.

Das Lagenwachstum der Xe-Filme zeigt sich noch deutlicher bei einem Vergleich der kompletten Phononendispersionskurven der Multischichten, wie in Abb.5.6 dargestellt. Bis auf die im folgenden Abschnitt besprochene Dispersionsanomalie, entsprechen die gemessenen Phononendispersionskurven dem erwarteten Multischichtenverhalten in Abb.5.4. Im Gegensatz dazu würde man im Falle einer unvollständigen Benetzung nach dem Einsetzen des Clusterwachstums kein oszillierendes Verhalten der Phononenintensitäten mehr beobachten, und anstelle der *diskreten* Änderung der Phononenenergie mit jeder neuen Schicht würde sich die charakteristische Phononenenergie eines kontinuierlich wachsenden 3D-Clusters ebenfalls *kontinuierlich* ändern.

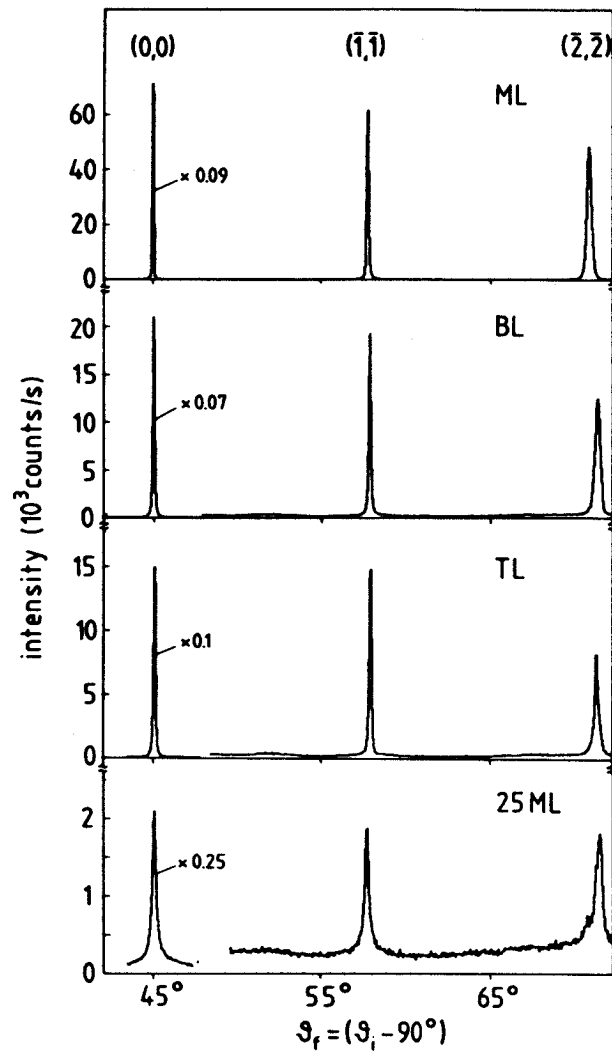


Abb.5.7

Polare He-Beugungsprofile dünner Kr-Filme auf Pt(111); He-Primärenergie $E_i = 18.3$ meV, $T = 25$ K.

Entsprechende Ergebnisse wie für Xe/Pt(111) wurden auch für die Systeme Ar und Kr auf Pt(111) gefunden /171/ und bei den von Gibson et al. untersuchten Systemen Ar, Kr und Xe auf Ag(111) /172/ beobachtet.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das Lagenwachstum der Edelgasfilme auch durch He-Beugungsmessungen bestätigt wird /160,169/: Selbst die 25 ML dicken Edelgasfilme zeigen noch scharfe He-Beugungsmaxima, aus denen man auf wohlgeordnete 2D-Strukturen einer mittleren Domänengröße von über 100 Å schließen kann. Als Beispiel dazu zeigt Abb.5.7 polare He-Beugungsprofile dünner Kr-Filme auf Pt(111). Ebenso demonstriert der geringe diffus elastische He-Streuanteil in den Energiespektren (vgl. Abb.5.5), daß die Multischichten eine außerordentlich geringe Defektdichte aufweisen.

5.4 Dynamische Kopplung der Edelgasschichten an die Pt-Unterlage

Ausgehend von der vereinfachten Annahme eines starren Substrats, das lediglich für die Bindung der untersten Adsicht an das Substrat verantwortlich ist, konnten wir im vorhergehenden Abschnitt 5.3 die Phononendispersion der Edelgasmultischichten zumindest qualitativ beschreiben. Demgegenüber zeigen jüngere hochauflösende Messungen ($\Delta E_{instr} \simeq 0.32$ meV) systematische Abweichungen und Anomalien /173/ (vgl. Abb.5.6). Die ersten Anzeichen eines solchen, von den Vorhersagen des einfachen Modells abweichenden Verhaltens wurden von Gibson et al. an Edelgasmonoschichten auf Ag(111) beobachtet /174/. Hall, Mills und Black (HMB) /175/ entwickelten daraufhin ein erweitertes Modell, bei dem das Substrat nicht mehr als starr, sondern als elastisches Kontinuum behandelt wird. Dadurch wird eine mögliche Kopplung zwischen Adsicht und Substrat berücksichtigt - insbesondere also der Einfluß der Volumenphononen des Substrats sowie der Substrat-Rayleighwelle (die ja die einzige Oberflächenschwingung eines elastischen Kontinuums ist /176/) auf die Dispersion der Adsichtphononen. Das Ergebnis läßt sich einfach am Beispiel einer adsorbierten Monoschicht anhand von Abb.5.8 erläutern:

Wegen der verhältnismäßig niedrigen Schwingungsfrequenz physisorbierter Atome liegt die bisher als dispersionslos angenommene Adsichtmode $\perp$ am Zonenrand (hier $\bar{M}$) weit unterhalb der Substrat-Rayleighwelle und eine Kopplung an die Substratphononen ist dort nicht möglich. Zum Zonenzentrum $\bar{\Gamma}$ hin, treffen Rayleighmode und Adsichtmode aufeinander, und die Adsichtmode überlagert sich dem Kontinuum der auf die zweidimensionale Oberflächen-Brillouinzone projizierten Zustandsdichte der Volumenphononen des Substrats (hier schraffiert dargestellt). Die in diesem Bereich mögliche Kopplung zwischen Substrat- und Adsichtphononen wirkt sich nach HMB wie folgt aus:

1. Am Zonenzentrum (nahe dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt) liegt die Adsichtmode im Bereich der auf die 2D-Brillouinzone projizierten Volumenbänder des Substrats. Die Adsichtphononen können daher ihre Energie an longitudinale oder transversale Volumenphononen des Substrats übertragen. Als Folge dieses "Zerfallsprozesses", den man als "radiative damping" bezeichnet, wird die Lebensdauer der Phononen verringert und die intrinsische Energieverbreiterung entsprechend erhöht.
2. An der Stelle, wo die Adsichtmode die Substrat-Rayleighwelle in Abb.5.8 schneidet, erwarten HMB eine Hybridisierung beider Moden und die Ausbildung eines energieaufgespaltenen Phononen-Dubletts.

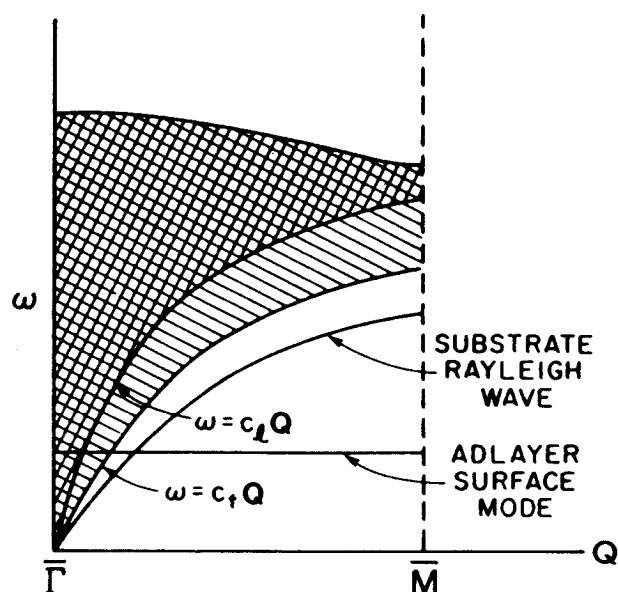


Abb.5.8

Schematische Darstellung der Überlagerung der Adsichtmode einer adsorbierten Monoschicht mit den Phononen des Substrats. c_l und c_t bezeichnen die Geschwindigkeiten der longitudinalen und der transversalen akustischen Volumenphononen des Substrats.

3. Einen ähnlichen Effekt, wenn auch in geringerem Ausmaß, erwartet man an der Stelle wo die Adsichtmode die longitudinale Volumenbandkante des Substrats ($\omega = c_l Q$) schneidet. Die Ursache hierfür ist die van-Hove-Singularität der projizierten Zustandsdichte der Volumenphononen des Substrats an der Bandkante $\sim |\omega - c_l Q|^{-1/2}$.

Tatsächlich konnten mit Hilfe des neuen hochauflösenden Flugzeitspektrometers am System Kr/Pt(111) erstmals sowohl die Energieverbreiterung der Phononenverlustpeaks durch den Energieübertrag an die Pt-Volumenphononen als auch die Hybridisierung der Adsichtmode und der Pt-Rayleighwelle experimentell beobachtet werden [31,173]. Später wurde dasselbe Verhalten auch für die Edelgase Ar und Xe auf Pt(111) gefunden. Abb.5.6 zeigt im übrigen genau die Phonondispersionsanomalie der Xe-Adsichten durch die Hybridisierung von Xe-Adsichtmode und Pt-Rayleighwelle, die durch die durchgezogene Linie angedeutet ist. Wie man außerdem in Abb.5.6 erkennt, ist die Kopplung zwischen Adsicht und Substrat nicht nur auf die Monolage beschränkt. Selbst die Trischicht zeigt noch eine meßbare Hybridisierungsaufspaltung. Dieser starke Substrateinfluß durch die resonante Kopplung von Adsorbatmode und Substrat-Rayleighwelle ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage von HMB.

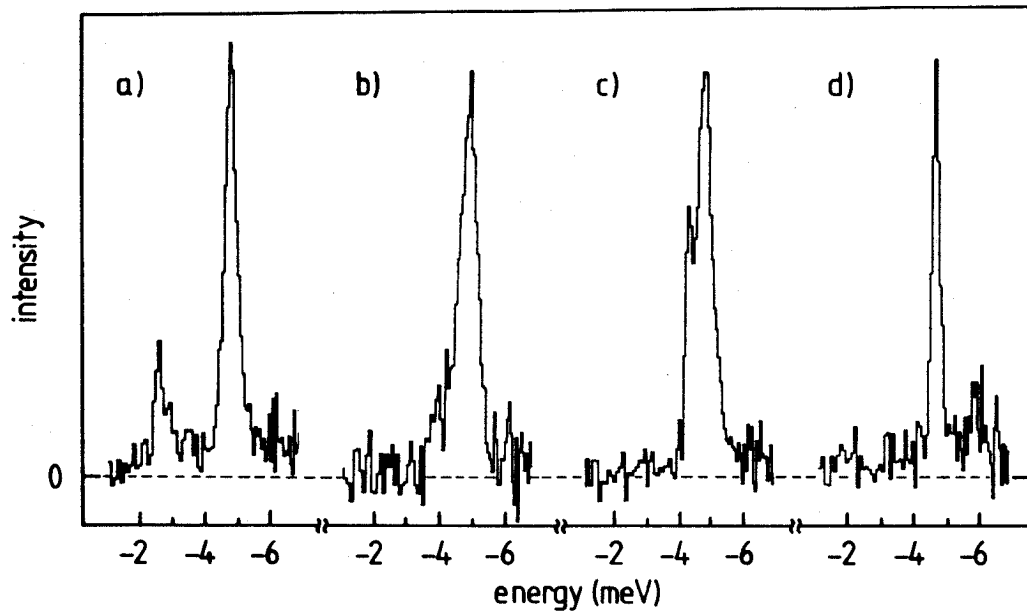


Abb.5.9

He-Energiespektren der Ar-Monolage auf Pt(111). $E_i = 18.3$ meV, $T = 25$ K (Erklärung siehe Text). (a) $\vartheta_i = 40.4^\circ$, (b) $\vartheta_i = 38.5^\circ$, (c) $\vartheta_i = 37.7^\circ$ und (d) $\vartheta_i = 35.0^\circ$.

In den ersten Messungen an Kr- und Xe-Monoschichten konnte jedoch trotz sorgfältiger Suche keine Hybridisierung von Adsichtmode und longitudinaler Volumenbandkante festgestellt werden. Dies könnte allerdings bedingt sein durch die verhältnismäßig große Energieverbreiterung der Adsichtphononen im Bereich der Pt-Volumenbänder: Bei der Kr- und Xe-Monoschicht beträgt diese Verbreiterung mehr als 0.5 meV, d.h. beinahe soviel wie die Aufspaltung aufgrund der Kopplung mit der Pt-Rayleighwelle von ~ 0.7 meV. Wegen des erwarteten geringeren Ausmaßes der Hybridisierung mit der Volumenbandkante ist zu vermuten, daß die Verbreiterung durch das "radiative damping" den Effekt der van-Hove-Singularität verdeckt.

Vor kurzem ist es uns nun gelungen, in einer eingehenden Untersuchung der Ar-Multischichten auch den Effekt der Hybridisierung mit der longitudinalen Volumenbandkante zumindest indirekt nachzuweisen - durch eine zusätzlich zum "radiative damping" auftretende Verbreiterung der Phononen [177]. Anhand dieser He-Streuuntersuchung werden im folgenden auch die anderen oben erwähnten Kopplungseffekte diskutiert.

Abb.5.9 zeigt eine Serie von vier Energiespektren einer Ar-Monoschicht auf Pt(111), aufgenommen mit einem 18.3 meV He-Primärstrahl und der derzeit besten Auflösung $\Delta E_{instr} \simeq 0.32$ meV. Die Spektren wurden bei unterschiedlichen Winkeln ϑ_i entlang der $\overline{\Gamma M}$ -Richtung des Ar aufgenommen ($Q(\overline{M}) = 0.98 \text{ \AA}^{-1}$). Der Hauptverlustpeak bei etwa

5 meV entspricht dabei Ar-Phononen an unterschiedlichen Positionen der 2D-Brillouinzone: (a) am Zonenzentrum $\bar{\Gamma}$ ($Q = 0.00 \text{ \AA}^{-1}$), (b) an der Stelle des berechneten Schnittpunkts mit der projizierten, longitudinalen Volumenbandkante des Pt ($Q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$), (c) im Bereich der Hybridisierung zwischen Adschichtmode und Pt-Rayleighwelle ($Q \simeq 0.45 \text{ \AA}^{-1}$) und schließlich (d) am Zonenrand in der Nähe des $\bar{M}$ -Punktes ($Q = 0.78 \text{ \AA}^{-1}$). Während die Breite des Phononenverlustpeaks in (d) im Rahmen der Meßgenauigkeit allein durch die instrumentelle Verbreiterung $\Delta E_{instr} \simeq 0.32 \text{ meV}$ gegeben ist, ist in Spektrum (a) deutlich eine zusätzliche Verbreiterung von etwa 0.2 meV zu erkennen. Man beachte, daß diese Verbreiterung wesentlich geringer ist als im Falle der Kr- oder Xe-Monoschicht. Aus diesem Grunde fällt auch eine zusätzliche Verbreiterung des Verlustpeaks in Spektrum (b) von weiteren 0.5 meV auf, die wir dem Einfluß der an dieser Stelle auftretenden van-Hove-Singularität der Zustandsdichte der Volumenphononen zuschreiben. Schließlich ist in Spektrum (c) die Hybridisierung zwischen Adschichtmode und Pt-Rayleighwelle in Form eines aufgespaltenen Phononen-Dubletts zu erkennen.

Noch deutlicher wird die Dispersionsanomalie der Ar-Monoschicht in Abb.5.10, in der die Ergebnisse der Messungen der Ar-Monoschicht zusammengefaßt sind. Die Dispersion der Ar-Phononen zeigt sehr deutlich die Hybridisierung der Ar-Adschichtmode und der Pt-Rayleighwelle. Außerdem erkennt man, daß die Frequenz der Adschichtmode am Zonenrand $\bar{M}$ um 0.2 meV leicht gegenüber der Frequenz am Zonenzentrum $\bar{\Gamma}$ abgesenkt ist. Dies kann ebenfalls im Rahmen der Theorie von HMB durch die Adsorbat-Substrat-Kopplung erklärt werden. Im unteren Teilbild sieht man den Effekt des "radiative damping", der zu einer Energieverbreiterung der Ar-Phononen im Bereich der Überlappung mit den Volumenphononen des Platin führt. In Abb.5.10 wurde die instrumentelle Verbreiterung bereits abgezogen: $\varepsilon \equiv [(\Delta E)^2 - (\Delta E_{instr})^2]^{1/2}$. Bemerkenswert ist hier die zusätzliche Verbreiterung der Ar-Phononen im Bereich des Schnittpunkts mit der longitudinalen Volumenbandkante, die im oberen Teilbild durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Höchstwahrscheinlich tritt hier die von HMB vorhergesagte Hybridisierung mit der Bandkante auf, die jedoch auch mit der derzeitigen Auflösung und trotz des glücklichen Umstands eines verhältnismäßig geringen "radiative damping" nicht als eine Aufspaltung beider Moden zu beobachten ist, sondern lediglich zu einer - allerdings deutlich meßbaren - zusätzlichen Verbreiterung der Ar-Phononen in dem entsprechenden Q-Bereich führt.

Angeregt durch die Messungen zur dynamischen Kopplung zwischen den Edelgasfilmen und der Pt(111)-Fläche haben Hall und Mills ihre theoretische Arbeit fortgesetzt und auf die experimentell untersuchten Edelgas/Pt(111)-Systeme ausgedehnt /178/. Mit einem einzigen empirischen Kopplungsparameter läßt sich trotz des verwendeten einfachen Substrat-Modells eines elastischen Kontinuums eine erstaun-

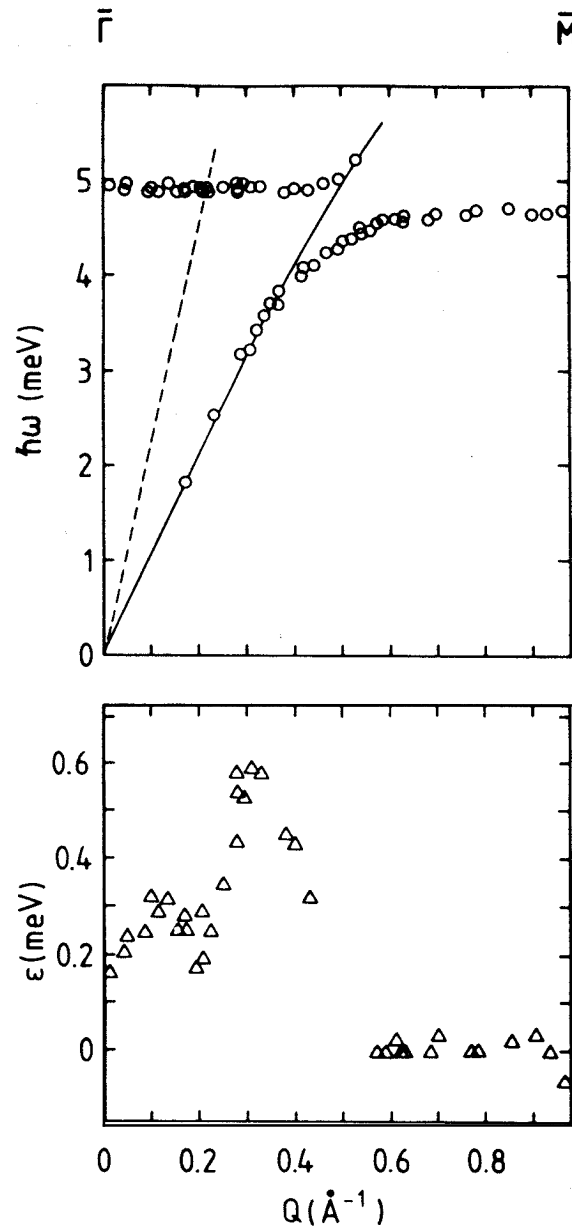


Abb.5.10

Phonondispersion und Linienbreite ϵ der Ar-Monolage auf der Pt(111)-Fläche bei $T = 25 \text{ K}$. Die durchgezogene Linie im oberen Teilbild bezeichnet die Pt-Rayleighwelle, die gestrichelte Linie die longitudinale Volumenbandkante des Pt.

liche quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielen /178/. Als Beispiel zeigt Abb.5.11 die Dispersion und die Phononenbreiten der Ar-Bi- und -Trischicht im Vergleich mit den experimentellen Daten. Man beachte das Auftreten einer weiteren Mode mit offensichtlich hoher z-Polarisation in der obersten Atomlage. Ein Vergleich mit Abb.5.4 zeigt, daß es sich hierbei um die L_2 -Mode handelt. Allerdings wird die starke z-Polarisation dieser Mode erst durch die Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat hervorgerufen.

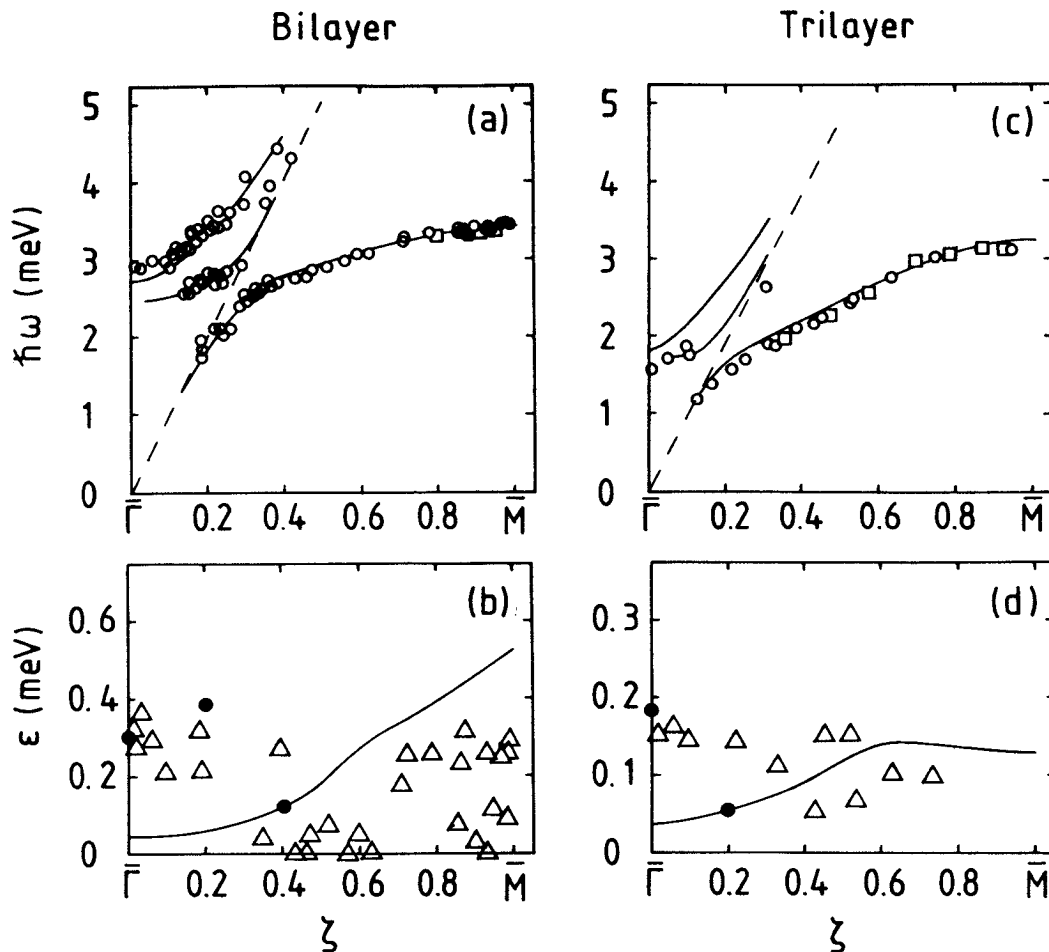


Abb.5.11

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Phononendispersion und Linienbreite ε der Ar-Bi- und -Trischicht auf der Pt(111)-Fläche bei $T = 25$ K /26/. Die gestrichelte Linie beschreibt die Pt-Rayleighwelle, durchgezogene Linien in (a) und (c) markieren z-polarisierte Phononen der Bi- und Trischicht, berechnet unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen Substrat und Adsorbat. Durchgezogene Linien in (b) und (d) sind die unter Einbeziehung anharmonischer Terme berechneten Linienbreiten der Phononen (siehe Abschnitt 5.5). Punkte geben die an einigen Stellen berechnete zusätzliche Verbreiterung durch das "radiative damping" wieder.

5.5 Anharmonische Effekte adsorbierter Edelgasfilme

Erst durch die Einführung anharmonischer Kopplungsterme zwischen den Edelgasatomen der Adsicht /178/ lassen sich die nicht-verschwindenden Halbwertsbreiten der Bi- und Trischichtphononen am Zonenrand erklären. Daß derartige anharmonische Effekte bei der Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen eine wichtige Rolle spielen - zumal bei den in den vorliegenden Messungen verwendeten

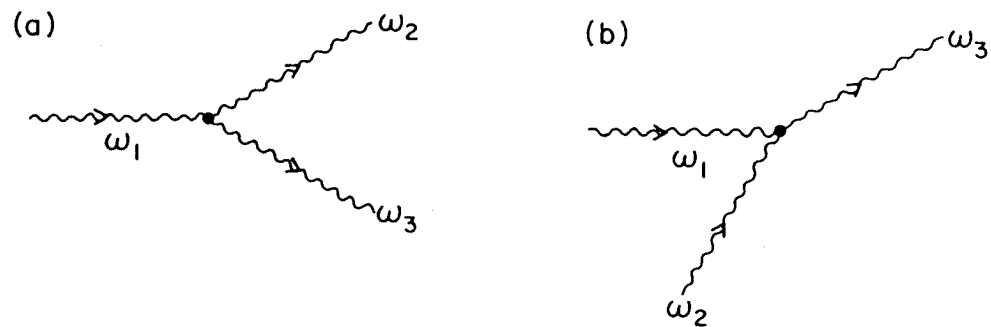


Abb.5.12

Schematische Darstellung der Multiphononenprozesse, die in niedrigster Ordnung der anharmonischen Störungstheorie beitragen: (a) Der Zwei-Phononen-Zerfall und (b) der Phononen-Erzeugungsprozeß.

Temperaturen oberhalb 20 K - ist seit langem von den 3D-Edelgaskristallen her bekannt /145/.

In Abb.5.12 sind die in niedrigster Ordnung beitragenden anharmonischen Prozesse dargestellt: die Aufspaltung eines Phonons in zwei sowie die Rekombination von zwei Phononen zu einem einzigen. Beide Prozesse wurden berücksichtigt und die Linienbreiten der Phononen in niedrigster Näherung anharmonischer Störungstheorie unter Verwendung realistischer Edelgas-Wechselwirkungspotentiale berechnet /178/. Die Ergebnisse, dargestellt in Abb.5.11b und 5.11d, können recht gut die beobachteten Phononenbreiten von 0.1 bis 0.2 meV der Bi- und Trischicht am Zonenerand beschreiben. Interessanterweise können die in Abb.5.12 dargestellten anharmonischen Prozesse aufgrund der strengen Symmetrie der drei Schwingungsmoden der Monoschicht nicht bei gleichzeitiger Erhaltung von Energie und Wellenvektor auftreten. Dies erklärt auf überzeugende Weise den experimentellen Befund, daß im Falle der Edelgas-Monoschichten im Unterschied zur Bi- und Trischicht tatsächlich keine Verbreiterung der Phononen am Zonenrand gemessen wurde (vgl. Abb.5.10).

Ein weiterer Test auf anharmonische Effekte ist die Temperaturabhängigkeit der Phononenbreiten am Zonenrand /179/. Während die Monoschichten erwartungsgemäß keine Zunahme der energetischen Verbreiterung der Phononen erkennen lassen, zeigt Abb.5.13 die gemessenen Verbreiterungen der Phononen der Kr-Bilage am $\bar{K}$ -Punkt als Funktion der Oberflächentemperatur. Daneben ist die nach Berücksichtigung anharmonischer Effekte (entsprechend Abb.5.12) theoretisch zu erwartende Verbreiterung als durchgezogene Linie eingetragen. Im Rahmen der relativ großen

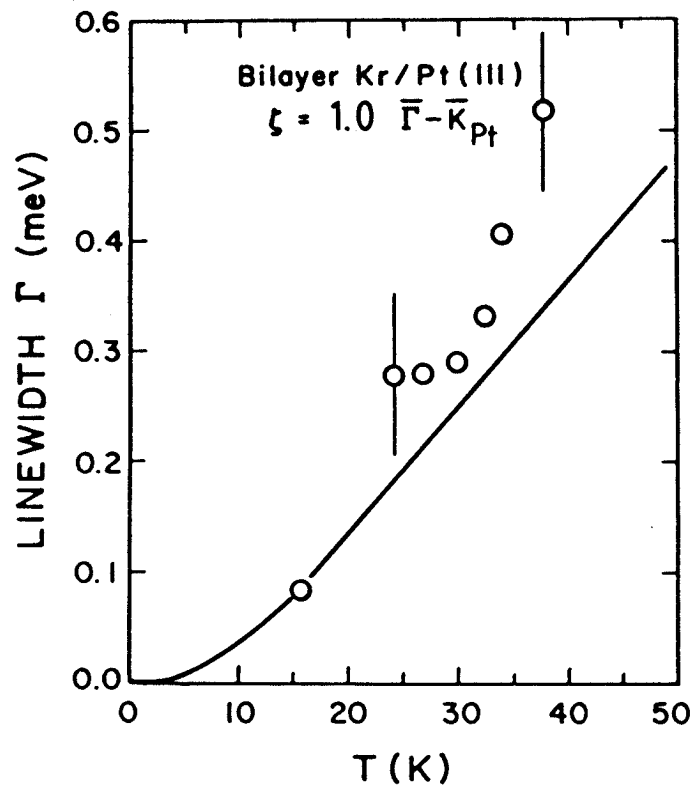


Abb.5.13

Linienverbreiterung der Phononen der Kr-Bischicht am Zonenrand $\bar{K}$ durch anharmonische Kopplung in der Kr-Adsicht als Funktion der Temperatur. Experimentelle Daten (o) und Ergebnisse der Berechnungen in erster Ordnung Störungstheorie /178,179/ (durchgezogene Linie).

Fehlerbalken läßt sich also auch das thermische Verhalten durch anharmonische Effekte innerhalb der adsorbierten Edelgasfilme verstehen.

6.0 Zweidimensionale Edelgasmischungen

6.1 Motivation

In der modernen Festkörperphysik wächst das Interesse an nicht-kristallinen Strukturen wie Gläsern oder amorphen Substanzen und Legierungen. Dabei bedeutet Nichtkristallinität stets eine *gestörte* langreichweitige Ordnung. Gerade in zwei Dimensionen ist das Problem langreichweitiger Ordnung besonders vielseitig. Wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, lassen sich 2D-Phasen durch zwei getrennte Ordnungsparameter, die Translations- und die Orientierungsordnung, beschreiben. Daraus resultiert eine Vielzahl möglicher, topologisch verschiedener Strukturen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung binärer 2D-Mischsysteme steht in direktem Zusammenhang mit der Ordnung zweidimensionaler Systeme: Wie man sich leicht vorstellen kann, läßt sich der Ordnungsgrad einer zunächst wohlgeordneten 2D-Schicht, bestehend aus Atomen der Sorte A, gezielt dadurch verringern, daß man einen Teil der A-Atome durch eine andere Spezies B ersetzt. Wegen der unterschiedlichen Packungsdichte (durch unterschiedliche Atomradien) der Spezies A und B treten lokale Verzerrungen auf, die unter Umständen zu einem Verlust jeglicher quasi-langreichweitiger Ordnung führen können. Zweidimensionale (d.h. als Submonolagen adsorbierte) binäre Mischungen verschiedener Edelgase bieten daher die Möglichkeit, *gezielte Unordnung* zu erzeugen und die resultierenden Strukturen auf die verbleibende 2D-Ordnung hin zu untersuchen - in Abhängigkeit des Radienverhältnis r_A/r_B (A, B = Ar, Kr, Xe) und vom Mischungsverhältnis χ , definiert über das relative Teilchenverhältnis (Molenbruch):

$$\chi \equiv \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (6.1)$$

Neben rein statistischen Mischungen können unter bestimmten Bedingungen auch geordnete Strukturen (z.B. vom Typ AB_2) auftreten, oder aber man beobachtet überhaupt keine Mischung, sondern separierte Phasen A und B.

Genau dies bildet den zweiten interessanten Aspekt binärer Mischsysteme: Die Frage, unter welchen thermodynamischen Bedingungen eine Mischung auftritt, wann es sich dabei um eine chemisch geordnete Legierung handelt und wann eine stochastische Mischung beider Komponenten vorliegt. Schließlich lassen sich aus dem Mischungs-Phasendiagramm Aussagen über die Mischungsenthalpie und das Verhältnis der Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Mischungspartnern gewinnen.

Beide Aspekte, die strukturelle Ordnung binärer Mischungen als auch die Thermodynamik des Mischens, werden im folgenden am Beispiel zweidimensionaler Edelmischungen auf Pt(111) diskutiert.

6.2 Ordnung in zwei Dimensionen

Geordnete zweidimensionale Strukturen unterscheiden sich drastisch von der Vorstellung perfekter Periodizität dreidimensionaler Kristalle, wie sie uns aus der Festkörperphysik geläufig ist. In der Tat kann in einer freitragenden 2D-Schicht oberhalb $T = 0$ K überhaupt keine langreichweitige Positionsordnung im strengen Sinne existieren /1/. Thermische Fluktuationen führen zu einer Divergenz der mittleren quadratischen Auslenkung mit zunehmendem Abstand r , bezogen auf ein im Ursprung befindliches Atom. Diese Divergenz ist allerdings nur schwach logarithmisch /180/, so daß man im Bereich realistischer Längenskalen von einer *quasi-langreichweitigen* Ordnung sprechen kann⁷. Die logarithmische Divergenz der thermischen Fluktuation der Atompositionen führt zu einer algebraischen Abhängigkeit der Paarkorrelationsfunktion, die üblicherweise über die Fourierkomponenten der Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ definiert ist:

$$G_{\vec{r}} \equiv \langle \rho_G(\vec{r}) \rho_G^*(\vec{0}) \rangle \sim r^{-\eta_G(T)} \quad (6.2)$$

wobei $\vec{G}$ ein reziproker Gittervektor ist und nach /181/:

$$\eta_G(T) = k_B T |G^2| \frac{3\mu + \lambda}{4\pi\mu(2\mu + \lambda)} \quad (6.3)$$

mit den elastischen Lamé-Konstanten μ und λ . Im Beugungsbild erhält man anstelle der deltaförmigen Bragg-Peaks, die für perfekte langreichweitige Ordnung charakteristisch sind, nunmehr Strukturfaktoren der Form:

$$S(\vec{Q}) \sim |\vec{Q} - \vec{G}|^{-2 + \eta_G(T)} \quad (6.4)$$

Dabei ist $S(\vec{Q})$ nichts anderes als die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion in Gl.(6.2). Mermin /180/ konnte jedoch zeigen, daß trotz des Verlustes der langreichweitigen Positionsordnung dennoch eine langreichweitige sogenannte *Orientierungsordnung* in zweidimensionalen Kristallen existieren kann. Als Ordnung-

⁷ Selbstverständlich können nicht-freitragende Schichten wie Kristalloberflächen oder kommensurable Adsichten durchaus perfekte langreichweitige Positionsordnung aufweisen, die jedoch von dem darunterliegenden perfekt geordneten semiinfiniten Kristall herrührt.

sparameter dient der lokale Bindungswinkel $\Theta(r)$ eines an der Position $\vec{r}$ befindlichen Atoms zu einem beliebigen Nachbaratom /182/:

$$\Psi_6(\vec{r}) \equiv e^{6i\Theta(r)} \quad (6.5)$$

Durch diese Definition wird die sechszählige Symmetrie idealer, dichtgepackter 2D-Strukturen berücksichtigt. Die perfekte langreichweitige Orientierungsordnung zweidimensionaler Schichten zeigt sich in der Orientierungskorrelationsfunktion

$$G_6 \equiv \langle \Psi_6(\vec{r}) \Psi_6^*(\vec{0}) \rangle \quad (6.6)$$

die im limes $\vec{r} \rightarrow \infty$ einen endlichen, von null verschiedenen Wert annimmt.

Wir werden im folgenden noch sehen, daß sich durch die gezielt induzierte Unordnung in 2D-Mischsystemen erst die quasi-langreichweitige Positions- und schließlich auch die Orientierungsordnung mit zunehmendem Grad der Unordnung reduzieren lassen. Ein anderes, wichtiges Beispiel für das Auftreten unterschiedlich geordneter Phasen ist das Schmelzen zweidimensionaler Materie. Nach Kosterlitz, Thouless, Nelson und Young schmilzt ein 2D-Kristall durch die Ausbildung von Defektstrukturen, anders als in 3D, in zwei Schritten (siehe Kapitel 7): Zunächst entsteht durch den Verlust der langreichweitigen Positionsordnung eine "hexatische Flüssigkeit", deren Orientierungsordnung noch quasi-langreichweitig ist (d.h. bei der die Orientierungskorrelationsfunktion einen schwachen, algebraischen Abfall zeigt). Erst oberhalb einer zweiten kritischen Temperatur verliert die hexatische Flüssigkeit auch noch ihre Orientierungsordnung, und es entsteht eine "klassische" Flüssigkeit mit exponentiell abnehmender Positions- und Orientierungsordnung, in der nur noch eine Nahordnung besteht.

	Translationsordnung	Orientierungsordnung
kristallin	$\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} G_T(\vec{r}) \neq 0$	$\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} G_6(\vec{r}) \neq 0$
quasikristallin	$G_T(\vec{r}) \sim r^{-\eta_G}$	$\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} G_6(\vec{r}) \neq 0$
hexatisch-kristallin	$G_T(\vec{r}) \sim r^{-\eta_G}$	$G_6(\vec{r}) \sim r^{-\eta_6}$
hexatisch-flüssig	$G_T(\vec{r}) \sim \exp(-r/\xi_G)$	$G_6(\vec{r}) \sim r^{-\eta_6}$
amorph bzw. flüssig	$G_T(\vec{r}) \sim \exp(-r/\xi_G)$	$G_6(\vec{r}) \sim \exp(-r/\xi_6)$

Tab.6.1

Klassifizierung zweidimensionaler kondensierter Phasen nach den Ordnungsparametern der Translations- und Orientierungsordnung.

Tab.6.1 gibt eine Zusammenfassung der oben erwähnten unterschiedlichen 2D-Strukturen und ihre Klassifizierung nach Korrelationsfunktion und Strukturfaktor.

Lange bevor an eine experimentelle Untersuchung realer 2D-Systeme zu denken war, wurde versucht, 2D-Strukturen durch harte Kugeln oder Scheiben zu simulieren - zunächst in archaisch anmutenden mechanischen Rüttelmaschinen /183/, später in Computer-Simulationen /184/ und molekulardynamischen Rechnungen /185/. Dabei wurde versucht, sowohl 2D-Flüssigkeiten zu beschreiben, als auch gezielte Unordnung durch die Verwendung von Scheiben verschiedenen Durchmessers zu simulieren, im Sinne eines einfachen Modells einer zweidimensionalen binären stochastischen Mischung. In jüngster Zeit wurden auch molekulardynamische Rechnungen an binären Lennard-Jones-Mischsystemen durchgeführt /186/. Ein großer Nachteil solcher Simulationen ist die Empfindlichkeit der Resultate auf die Anfangskonfiguration bzw. den Wachstumsalgorithmus und auf die Modellierung thermischer Effekte. Dies wurde schon früher bei der Simulation dreidimensionaler Flüssigkeiten erkannt /187/. Tatsächlich entstehen völlig unterschiedliche Strukturen, je nachdem, ob man eine stochastische, dichte Anlagerung der Teilchen anschließend noch durch "Rütteln" relaxieren läßt oder nicht. Davon weiß im übrigen bereits Lukas im neuen Testament zu berichten (Luk. 6, 38):

Gebt, so wird euch gegeben. Ein volles, gedrücktes, gerütteltes und überfließendes Maß wird man in euren Schoß geben; denn eben mit dem Maß, mit dem ihr meßt, wird man auch euch wieder messen.

Trotz der oben genannten Probleme lassen sich einige wichtige Aussagen aus den Simulationen zweidimensionaler stochastischer binärer Mischungen ableiten:

1. Es existiert ein kritisches Radienverhältnis $r_A/r_B \approx 0.9$ ($r_A < r_B$), oberhalb dessen man in einer stochastischen Mischung noch quasikristalline Strukturen beobachtet. Bei einem relativen Radienunterschied (Fehlanpassung) kleiner als 10% scheint im wesentlichen der Fall einer Substitutionslegierung vorzuliegen, bei der ein Atom der einen Sorte den Platz eines Atoms der anderen Sorte einnehmen kann, ohne die gesamte Struktur stark zu verzerren.
2. Bei einer Fehlanpassung größer 15% ($r_A/r_B < 0.85$) beobachtet man (ausgenommen für extrem kleine oder große Mischungsverhältnisse) nur noch amorphe Strukturen, charakterisiert durch einen exponentiellen Abfall der Positions- und der Orientierungskorrelation.
3. Im intermediären Bereich treten bei der Simulation von Rubinstein und Nelson an harten Scheiben /184/ hexatische Mischphasen auf. Eine solche quasi-

langreichweitige Orientierungsordnung wurde allerdings bei den Simulationen an Lennard-Jones-Systemen /186/ nicht beobachtet.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß eine kritische Fehlanpassung von 10-15% für die Bildung quasikristalliner binärer Legierungen als sogenannte "Hume-Rothery-Regel" auch von der Züchtung dreidimensionaler Kristalle her bekannt ist /188/.

6.3 Mischung und Phasenseparation

In diesem Abschnitt wollen wir der in Abschnitt 6.1 aufgeworfenen Frage nachgehen, unter welchen Voraussetzungen sich ein binäres System mischt und wann sich zwei getrennte Phasen ausbilden. Betrachten wir ein binäres System bestehend aus N_A Atomen der Spezies A und N_B Atomen der Sorte B, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. $N = N_A + N_B$ sei die Gesamtzahl aller Atome und $\chi \equiv N_B/N$ und $1 - \chi = N_A/N$ die relative Häufigkeit der Atome der Spezies B bzw. A (nach Gl.(6.1)).

Eine Mischung der beiden Komponenten A und B tritt immer dann auf, wenn die freie Energie $F = U - TS$ des gemischten Systems kleiner ist als die Summe der freien Energien der separierten Phasen. Nehmen wir an, daß die Energie pro Atom $u = U/N$ einfach als Summe der Bindungsenergien zwischen einzelnen Atomen (ε_{AA} , ε_{AB} und ε_{BB}) geschrieben werden kann, und beschränken wir uns auf die Wechselwirkung mit den sechs nächsten Nachbarn in einem - zumindest nahgeordneten - 2D-System. Dann gilt für eine stochastische Mischung (bei der die Wahrscheinlichkeit, ein Atom A an einem bestimmten Gitterplatz zu finden, gleich χ ist, unabhängig von der Besetzung der übrigen Gitterplätze):

$$\begin{aligned} u &= 6 \times \frac{1}{2} [(1 - \chi)^2 \varepsilon_{AA} + 2\chi(1 - \chi)\varepsilon_{AB} + \chi^2 \varepsilon_{BB}] \\ &= 6 \times \frac{1}{2} \{[(1 - \chi)\varepsilon_{AA} + \chi\varepsilon_{BB}] + u_m\} \end{aligned} \quad (6.7)$$

wobei

$$u_m = \chi(1 - \chi)J, \quad \text{mit} \quad J = 2\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (6.8)$$

Dabei ist u_m die *Mischungsenergie*, die zusätzlich zur Energie des entmischten Systems bei der stochastischen Mischung hinzukommt. Ist u_m (bzw. die *Überschußenergie* J) negativ, so ist in jedem Fall die Mischung bevorzugt. Ist $J > 0$, ist zunächst für $T = 0$ das phasenseparierte System energetisch begünstigt. Für $T > 0$ kommt jedoch ein zusätzlicher Entropieterm - die sogenannte *Mischungsentropie* - hinzu. Aus der Zahl aller möglichen, energetisch entarteten Zustände des Systems

$$g(N, \chi) = \frac{N!}{[N(1 - \chi)]! [N\chi]!} \quad (6.9)$$

ergibt sich die Mischungsentropie der stochastischen Mischung zu:

$$S_m(N, \chi) = k_B \ln g(N, \chi) \approx -k_B N [(1-\chi) \ln(1-\chi) + \chi \ln \chi] \quad (6.10)$$

wobei die Fakultäten in Gl.(6.9) nach der Stirlingschen Formel für große N genähert wurden. Zusammen mit der thermischen Entropie S_{therm} läßt sich also die freie Energie pro Atom der Mischphase schreiben als:

$$f(\chi) = u - [(S_{therm} + S_m)T/N] \quad (6.11)$$

Da die thermische Entropie in guter Näherung eine lineare Funktion in χ ist, wird $f(\chi)$ des gemischten wie des phasenseparierten Systems durch S_{therm} auf gleiche Weise beeinflusst und braucht deswegen für den Vergleich zwischen freier Energie des gemischten und des phasenseparierten Zustands nicht weiter berücksichtigt zu werden. Demnach beobachtet man eine Mischung stets dann, wenn /189/

$$\frac{d^2 u}{d\chi^2} = \frac{d^2 u_m}{d\chi^2} \leq T \frac{d^2 s}{d\chi^2} = T \frac{d^2 s_m}{d\chi^2} \quad (6.12)$$

wobei $s_m = S_m/N$ ist. Nach Gl.(6.7), (6.8) und (6.10) folgt für die Mischungstemperatur T_m :

$$\frac{d^2 u}{d\chi^2} = -6J = T_m \frac{d^2 s_m}{d\chi^2} = -\frac{k_B T_m}{\chi(1-\chi)} \leq -4k_B T_m \quad (6.13)$$

Das Gleichheitszeichen vor dem letzten Term steht hierbei für die stochastische Mischung $A_{1/2}B_{1/2}$ mit $\chi = 1/2$; man erhält für diesen Fall die *kritische Mischungstemperatur* T_c :

$$T_c = \frac{3}{2} J/k_B \quad (6.14)$$

Wegen der Divergenz von s_m für $\chi = 0$ und 1 ist $d^2 f/d\chi^2$ für Mischungsverhältnisse χ nahe 0 bzw. 1 stets negativ, d.h. es existiert stets eine endliche Löslichkeit geringer Mengen von B in A (χ_A) bzw. von A in B (χ_B). Sobald das Mischungsverhältnis die maximale Löslichkeit χ_A der B-Atome in A überschreitet, bildet sich eine zweite Phase der Zusammensetzung χ_B aus, d.h. mit der maximalen Löslichkeit der A-Atome in B. Dabei variiert der relative Anteil beider Phasen im Bereich der sogenannten *Mischungslücke* $[\chi_A, \chi_B]$ zwischen χ_A und χ_B linear, so daß sich gerade das mittlere Mischungsverhältnis χ einstellt ("Tangentenregel"). In diesem Bereich nimmt also die Zahl der Domänen mit Mischungsverhältnis χ_A zugunsten von Domänen der Zusammensetzung χ_B ab. Erst oberhalb der kritischen Mischungstemperatur T_c beobachtet man eine vollständige Mischung ohne Mischungslücke über den gesamten Bereich des Mischungsverhältnisses $\chi \in [0,1]$ (siehe auch /189/).

Legierung	Überschußenergie J	kritische Mischungstemperatur T_c
$\text{Ar}_{1-x}\text{Kr}_x$	9 K	13.5 K
$\text{Ar}_{1-x}\text{Xe}_x$	47 K	70.5 K
$\text{Kr}_{1-x}\text{Xe}_x$	16 K	24.0 K

Tab.6.2

Überschußenergie und kritische Mischungstemperatur zweidimensionaler Edelgasmischungen nach Gl.(6.8) und (6.14). Werte für die Wechselwirkungsenergie stammen aus Gasphasenmessungen /190/.

Aus den bekannten Paarpotentialen der Edelgase und ihrer Wechselwirkungsparameter ε /190/ findet man, daß die Überschußenergie J stets positiv ist (vgl. Tab.6.2), d.h. für $T = 0$ phasenseparierte Edelgasmischungen vorliegen sollten. Aus diesem Grunde ist auch die Bildung geordneter Legierungen, wie etwa die hexagonale Substitutionslegierung $\text{A}_{2/3}\text{B}_{1/3}$ nicht zu erwarten. Wegen der großen Mischungsentropie stochastischer Mischungen existiert nach Gl.(6.14) jedoch für alle Edelgaskombinationen eine kritische Mischungstemperatur T_c , oberhalb derer nur noch vollständige, stochastische binäre Mischungen auftreten sollten. Aus den bekannten Werten für J läßt sich nach Gl.(6.14) die kritische Mischungstemperatur berechnen. Diese sind für einige Edelgas-mischungen in Tab.6.2 aufgeführt.

Es ist natürlich klar, daß die einfachen Paarwechselwirkungen der Edelgasatome in der Gasphase nur in grober Näherung auf die Verhältnisse physisorbierter Edelgas-mischsysteme übertragen werden können, da die laterale Wechselwirkung zwischen den Atomen stark vom unterliegenden Substrat beeinflusst wird /191/. Insofern sind die Vorhersagen über das Mischungsverhalten - insbesondere quantitative Aussagen wie die Werte in Tab.6.2 - mit äußerster Vorsicht zu genießen.

6.4 Die Struktur stochastischer Mischungen: $\text{Kr}_{1-x}\text{Xe}_x/\text{Pt}(111)$

Mit Hilfe der He-Beugung wurde die Struktur der Kr-Xe-Mischung auf der Pt(111)-Fläche untersucht. Die Mischungen wurden durch sukzessive Adsorption von Kr und Xe hergestellt. Dabei wurden die partiellen Bedeckungen beider Komponenten nach der in Abschnitt 4.4 erläuterten Begasungseichung bestimmt ⁸ und darauf geachtet, daß die Gesamtbedeckung stets unterhalb einer Monolage blieb. Aus

⁸ Die Begasungskurven zeigen, daß die Vorbelegung mit einer Submonolage des einen Edelgases keinen wesentlichen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten des nachfolgenden Edelgases hat.

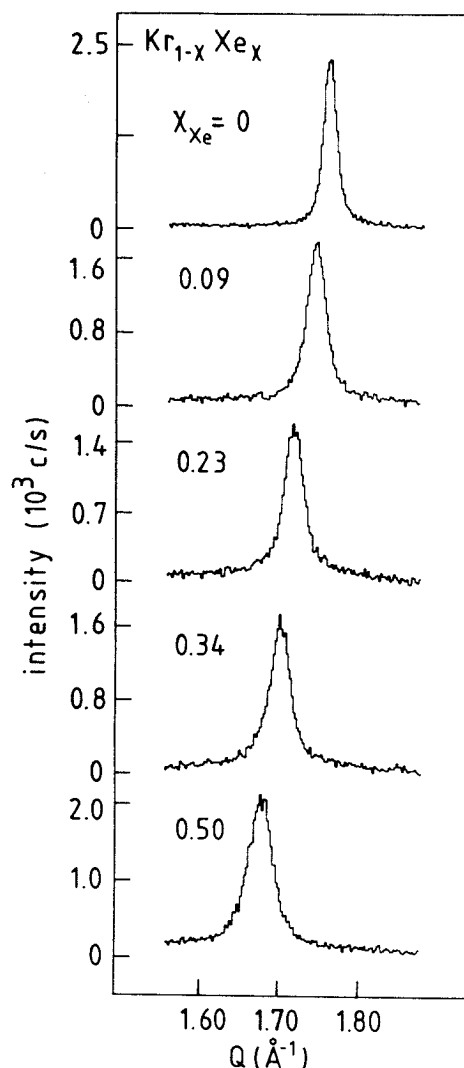


Abb.6.1

Polare He-Beugungsprofile der ersten Beugungsordnung (1,1) einer $\text{Kr}_{1-x}\text{Xe}_x$ -Mischung auf Pt(111) als Funktion des Mischungsverhältnisses χ . Die Oberflächentemperatur betrug 40 K.

den Teilbedeckungen und der bekannten Teilchendichte der Edelgase auf der Pt(111)-Fläche läßt sich das Mischungsverhältnis χ nach Gl.(6.1) berechnen. Die Messungen wurden bei verhältnismäßig hohen Oberflächentemperaturen $T \simeq 40$ K durchgeführt, bei denen nach Abschnitt 6.3 am ehesten eine stochastische Mischung des zweidimensionalen $\text{Kr}_{1-x}\text{Xe}_x$ -Systems zu erwarten ist.

Abb.6.1 zeigt eine Serie von Polarprofilen, aufgenommen mit einem He-Strahl der Primärenergie $E_i = 18.3$ meV entlang der $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Richtung des Pt, in der auch die erste Beugungsordnung der reinen Kr und Xe Phasen aufgrund der rotierten $R30^\circ$ -Struktur auftritt (siehe Kapitel 4). Im obersten Bild ist das Beugungsprofil der ersten Beugungsordnung der zuerst adsorbierten Kr-Submonoschicht ($\Theta_{\text{Kr}} = 0.37$ ML) dargestellt

(der Peak bei $Q = 1.76 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht einem Gitterparameter $a_{Kr} = 4\pi/(\sqrt{3} Q) = 4.12 \text{ \AA}$). Mit zunehmender Xe-Begasung (d.h. steigendem Mischungsverhältnis χ) beobachtet man immer noch einen einzigen Beugungspeak, der sich mit wachsendem χ zu kleineren Q hin verschiebt. Das Auftreten eines einzigen Beugungspeaks zeigt, daß die beiden Komponenten Kr und Xe bei $T \simeq 40 \text{ K}$ auf der Pt(111)-Oberfläche *vollständig* mischen: andernfalls müßten zumindest im Bereich $\chi \approx 0.5$ zwei Peaks auftreten, entsprechend einer Kr-reichen und einer zweiten, Xe-reichen Phase. Die kontinuierliche Verschiebung der Peakposition zwischen $Q_{Kr} = 1.76 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q_{Xe} = 1.61 \text{ \AA}^{-1}$ (vgl. auch Abb.6.3) ist wiederum charakteristisch für eine *stochastische* Mischung beider Komponenten und zeigt, daß es keine Präferenz bestimmter Gitterparameter gibt, wie man es etwa für geordnete Mischungen erwarten würde.

Ich möchte das Ordnungsverhalten stochastischer Mischungen etwas näher im Rahmen eines einfachen eindimensionalen Modells einer linearen Kette dichtgepackter, sich nicht durchdringender Kreise erläutern (vgl. Abb.6.2). Wir betrachten eine Mischung aneinandergereihter kleiner Kreise (A), mit Durchmesser d_A , und großer Kreise (B) mit Durchmesser d_B , die stochastisch in einem Mischungsverhältnis $\chi = N_B/(N_A + N_B)$ verteilt sind. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, an einer beliebigen Position einen Kreis der Sorte B zu finden gleich χ , bzw. für Sorte A gleich $1-\chi$ ist. Die Dichtekorrelationsfunktion $\langle \rho(x)\rho(0) \rangle$, d.h. die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand x von einem anderen, im Ursprung befindlichen Teilchen zu finden, ergibt sich aus der Zahl der möglichen Kombinationen, n Teilchen - bestehend aus k Teilchen der Sorte A und $n - k$ Teilchen der Sorte B - anzuordnen, multipliziert mit dem statistischen Gewicht $(1 - \chi)^k \chi^{n-k}$. Man erhält also eine Folge von binomialverteilten möglichen Abständen x , die jeweils um einen *mittleren Abstand*

$$nd = n[(1 - \chi)d_A + \chi d_B] \quad (6.15)$$

zentriert sind und deren mittlere quadratische Abweichung von diesem Wert mit zunehmendem Teilchenabstand (n) größer wird. Dies ist in Abb.6.2b für $\chi = 0.5$ und einer Fehlanpassung der Kreisdurchmesser $(d_B - d_A)/d_B$ von 10% dargestellt. Die Teilchen ordnen sich in diesem eindimensionalen Modell in einem *mittleren Gitter* mit einem *mittleren Gitterparameter* d , der mit dem Mischungsverhältnis χ linear zwischen d_A und d_B interpoliert. Die Positionskorrelation (d.h. die Abweichungen vom mittleren Gitter) hängen dabei vom Radienverhältnis ab. In unserem Fall ($d_A/d_B = 0.9$) reicht die Paarkorrelation zumindest über 5 - 10 Teilchen. Mittlerer Gitterparameter d und Abnahme der Positionsordnung machen sich auch im Strukturfaktor $S(Q)$, und damit im Beugungsbild, bemerkbar. Wie in Abb.6.2c zu erkennen, beobachtet man Beugungspeaks an "mittleren" Positionen $Q = 2\pi/d$, die mit zunehmender Beugungsordnung als Folge der Unordnung breiter werden und an Intensität verlieren. Die Unordnung und damit die Verbreiterung der Beugungspeaks, ist maximal für $\chi = 0.5$.

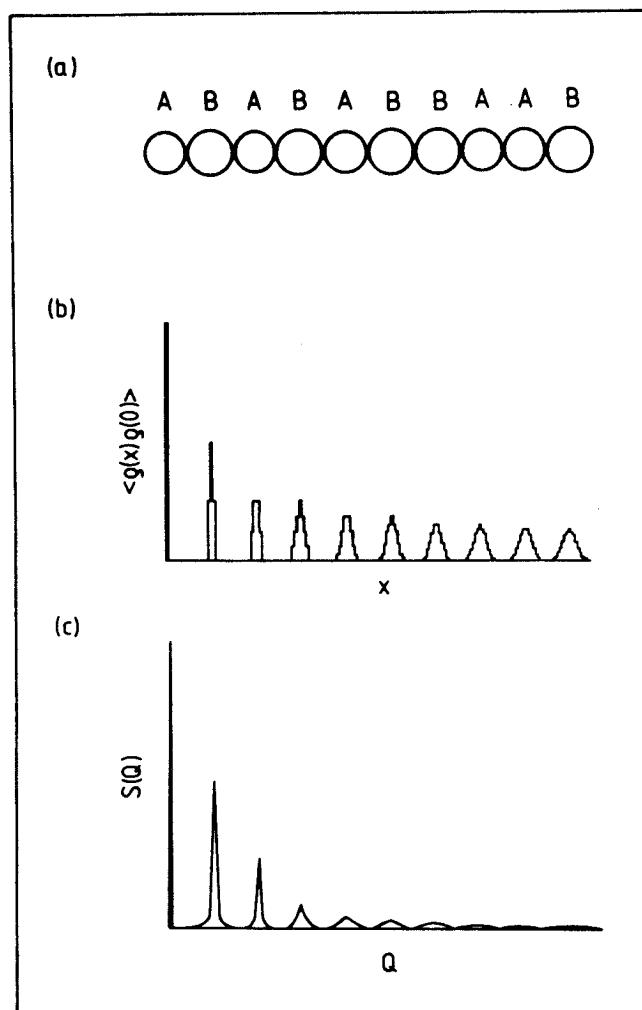


Abb.6.2

Eindimensionales Modell binärer stochastischer Mischungen (a), zugehörige Dichtekorrelationsfunktion (b) und Strukturfaktor (c). Radienverhältnis $r_A/r_B = 0.9$, Mischungsverhältnis $\chi = 0.5$.

Genau dieses Verhalten wird in Abb.6.1 beobachtet: Die Verschiebung des Beugungspeaks kennzeichnet die Variation des mittleren Gitterparameters als Funktion von χ und die erkennbare Verbreiterung der Beugungspeaks die zunehmende Unordnung der Mischung. Die aus der Verbreiterung für $\chi = 0.5$ abgeleitete Korrelationslänge von $\sim 40 \text{ \AA}$ (etwa 10 Atomabstände) entspricht recht gut dem für das vorliegende Radienverhältnis $d_{Kr}/d_{Xe} = 0.92$ nach dem einfachen eindimensionalen Modell erwarteten Wert.

In Abb.6.3 ist schließlich die Variation des mittleren Gitterparameters d als Funktion des Mischungsverhältnisses χ dargestellt. Die verschiedenen Symbole stehen für unterschiedliche Vorbelegungen von Kr, d.h. unterschiedliche Gesamtbedeckungen

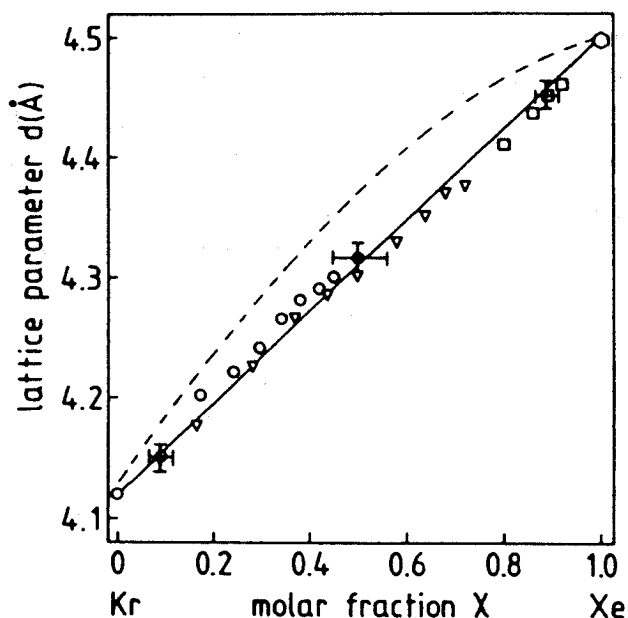


Abb.6.3

Abhängigkeit des "mittleren Gitterparameters" der stochastischen $\text{Kr}_{1-x}\text{Xe}_x$ -Mischung auf Pt(111) vom Mischungsverhältnis χ . Die verschiedenen Symbole stehen für unterschiedliche Kr-Vorbelegungen. Die durchgezogene Linie entspricht dem Vegardschen Gesetz, die gestrichelte Linie der Vorhersage nach Prigogine /193/.

bei gleichem χ . Wie man in Abb.6.3 erkennt, hängt d tatsächlich allein vom Mischungsverhältnis ab (und nicht von der totalen Anzahl der Atome), so wie man es für eine *homogene*, stochastische Mischung erwartet. Interessant ist die aus Abb.6.3 zu entnehmende lineare Abhängigkeit von χ entsprechend Gl.(6.15), wie man es zunächst nur für ein ideales, eindimensionales System erwarten würde. Tatsächlich wurde allerdings bereits in den zwanziger Jahren ein derartiges, lineares Verhalten auch für einige 3D-Mischkristalle gefunden /192/. Es ist seitdem als empirisches "Vegardsches Gesetz" bekannt. Analog der idealen, eindimensionalen Mischung ist eine ideale Mischung in 2D durch ein Gesetz der Form $d^2 = (1 - \chi)d_A^2 + \chi d_B^2$ charakterisiert, welches aber in unserem Fall nur zu Abweichungen vom Vegardschen Gesetz in der Größenordnung von 0.01 Å führen würde, die deutlich innerhalb des Meßfehlers liegen.

Prigogine /193/ berechnet in seiner Studie zur Thermodynamik binärer, stochastischer Mischungen die Änderung des Gitterabstands als Funktion des Mischungsverhältnisses unter der Annahme einfacher Lennard-Jones-Paarpotentiale und Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn. Mit den bekannten Potentialparametern ϵ_{KrKr} , ϵ_{XeXe} und ϵ_{KrXe} in der Gasphase /190/ ergibt sich die in Abb.6.3 gestrichelt eingetragene Kurve. Ein derartiges Verhalten wird auch tatsächlich für die dreidimensionalen Edelgasmischkristalle beobachtet /194/.

Die in unserem Falle beobachtete Abweichung läßt sich nicht durch den möglichen systematischen Fehler von etwa 10% in der Bestimmung von χ aus der Begasungseichung erklären (vgl. die Fehlerbalken in Abb.6.3). Vielmehr scheint die Vernachlässigung der Wechselwirkung mit dem Pt(111)-Substrat sowie die starke, substratmedierte Änderung der Wechselwirkung zwischen den Edelgasatomen /191/ der Grund für die Variation des Gitterparameters der $\text{Kr}_{1-\chi}\text{Xe}_\chi$ -Mischung nach dem Vegardschen Gesetz zu sein.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die $\text{Kr}_{1-\chi}\text{Xe}_\chi$ -Mischung auch azimuthal relativ schmale Beugungsprofile aufweist, was einer hohen hexatischen Orientierungsordnung entspricht. Dabei bleibt die relative $R30^\circ$ -Orientierung zur Pt(111)-Unterlage erhalten, wie das Auftreten der Beugungspeaks in der $\overline{\Gamma}\overline{K}$ -Richtung der Pt-Oberfläche in Abb.6.1 verdeutlicht.

6.5 Der Mischungsübergang der $\text{Ar}_{1-\chi}\text{Kr}_\chi$ -Mischung

Ein Beispiel einer phasenseparierten Mischung bildet das System $\text{Ar}_{1-\chi}\text{Kr}_\chi$ bei tiefen Temperaturen ($T < 30$ K). Adsorbiert man auf der Pt(111)-Fläche zunächst Kr und dann Ar, so wächst die Kr-Phase an den Stufen der reinen Pt-Fläche in einer R-Phase ($R30^\circ$) und das nachfolgend adsorbierte Ar wegen der Belegung der Stufen, statt in der A-Phase ($R0^\circ$), ebenfalls in der R-Phase (siehe Abschnitt 4.6). Dieses Verhalten ist in Abb.6.4 dargestellt: Nach Kr-Vorbelegung ($\Theta_{\text{Kr}} = 0.25$ ML) (a) und anschließender Adsorption einer entsprechenden Menge Ar ($\chi = 0.5$) beobachtet man im He-Beugungsspektrum zwei Beugungspeaks in der $\overline{\Gamma}\overline{K}$ -Richtung des Pt(111) (b), charakteristisch für zwei getrennte Phasen mit $R30^\circ$ Orientierung. Aus der geringen Abweichung der Beugungspeaks von der "idealen" Position der reinen Ar- ($Q = 1.77 \text{ \AA}^{-1}$) bzw. Kr-Phase ($Q = 1.91 \text{ \AA}^{-1}$) folgt, daß bei der vorliegenden Temperatur $T = 26$ K nur wenig Kr in Ar und kaum Ar in Kr gelöst ist, d.h. eine große Mischungslücke (siehe Abschnitt 6.3) existiert. Mit steigender Temperatur wird diese Mischungslücke kleiner; die Beugungspeaks rücken aufeinander zu (Abb.6.4c,d). Erst oberhalb einer kritischen Temperatur $T_c \simeq 31$ K mischen sich Ar und Kr vollständig (vgl. Spektrum (e)), und es bildet sich eine homogene, stochastische $\text{Ar}_{1-\chi}\text{Kr}_\chi$ -Mischung, ähnlich wie im Fall der im vorigen Abschnitt diskutierten Kr-Xe-Mischung. In der Tat kommt der aus dem Beugungsspektrum (e) berechnete mittlere nächste Nachbarabstand mit $3.99 \pm 0.02 \text{ \AA}$ dem nach dem Vegardschen Gesetz (Gl.(6.15)) berechneten Wert für $T = 32$ K von $3.97 \text{ \AA}$ recht nahe. Aus der Breite des Mischungspeaks erhält man eine Positionskorrelationslänge von 10 bis 12 interatomaren Abständen. Die stochastische $\text{Ar}_{1/2}\text{Kr}_{1/2}$ -Mischung besitzt demnach einen ähnlichen quasikristallinen Ordnungsgrad wie die $\text{Kr}_{1/2}\text{Xe}_{1/2}$ -Mischung bei 40 K. Dies ist nach den nahezu identischen Radienverhältnissen $r_{\text{Ar}}/r_{\text{Kr}} = 0.93$ bzw. $r_{\text{Kr}}/r_{\text{Xe}} = 0.92$ auch zu erwarten.

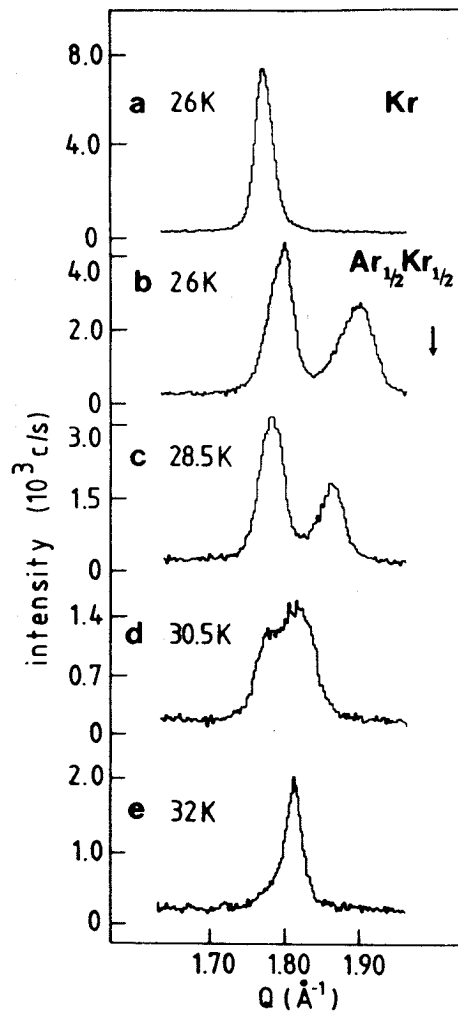


Abb.6.4

Polare He-Beugungsprofile der ersten Beugungsordnung (1,1) einer binären $\text{Ar}_{1/2}\text{Kr}_{1/2}$ -Mischung auf Pt(111) als Funktion der Temperatur (b-e) nach Vorbelegung von Kr ($\Theta_{\text{Kr}} = 0.25 \text{ ML}$) bei 26 K (a).

Abb.6.5 zeigt das aus den Beugungsspektren gewonnene "Mischungsdiagramm" der $\text{Ar}_{1/2}\text{Kr}_{1/2}$ -Mischung, bei dem der mittlere Abstand nächster Nachbarn als Funktion der Temperatur aufgetragen ist. Oberhalb der kritischen Mischungstemperatur $T_c \approx 31 \text{ K}$ ist die vollständige, stochastische Mischung durch einen einzigen Gitterparameter charakterisiert; dieser nimmt aufgrund der thermischen Expansion des Gitters mit steigender Temperatur zu. Für $T < T_c$ beobachtet man zwei Phasen: eine Kr-reiche mit größerem, und eine Ar-reiche mit kleinerem Nachbarabstand. Aus dem steilen Anstieg des Gitterparameters der Ar-reichen Mischung in Abb.6.5 entnimmt man, daß sich vermehrt Kr im Ar löst, während die Löslichkeit des Ar im Kr bis etwa $T \approx 30 \text{ K}$ nahezu konstant bleibt (die Kr-reiche Phase scheint zunächst sogar noch thermisch zu expandieren). Erst knapp unterhalb T_c mischt sich Ar plötzlich stark im Kr, wodurch der Nachbarabstand in der Kr-reichen Phase drastisch verringert wird. Dieses Ver-

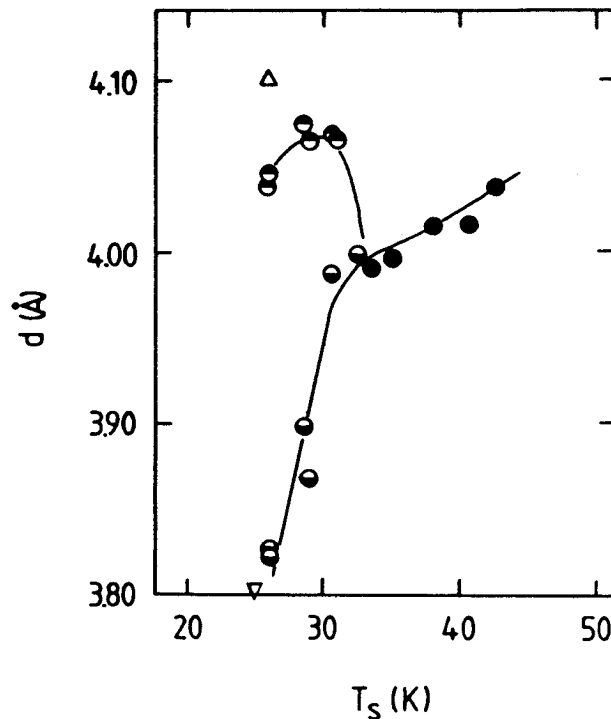


Abb.6.5

Variation des Gitterparameters der nach sukzessiver Begasung bei 26 K aufgewachsenen $\text{Ar}_{1/2}\text{Kr}_{1/2}$ -Mischung auf Pt(111) mit steigender Oberflächentemperatur. Δ und ∇ bezeichnen die Gitterparameter der reinen Kr- bzw. Ar-Phase.

halten mag zunächst verwundern, da man erwarten würde, daß das Ar mobiler ist als das Kr. Allerdings ist wegen $\epsilon_{\text{KrKr}} < \epsilon_{\text{ArKr}} < \epsilon_{\text{ArAr}}$ vom energetischen Standpunkt aus die Lösung von Kr in Ar unter Aufbrechen der Ar-Ar-Bindung zugunsten einer Ar-Kr-Bindung bevorzugt. Tatsächlich spielen aber auch kinetische Prozesse, wie die Interdiffusion beim Mischungsübergang, eine entscheidende Rolle. So beobachtet man beispielsweise, daß die stochastische $\text{Ar}_{1/2}\text{Kr}_{1/2}$ -Mischung nach Abkühlung zu tiefen Temperaturen $T \ll T_c$ nicht wieder entmischt; der Mischungsvorgang ist also irreversibel. Demgegenüber führt die gleichzeitige Adsorption von Kr und Ar aus der Gasphase selbst bei tiefen Temperaturen direkt zur Bildung einer vollständig und stochastisch gemischten Ar-Kr-Phase. Offensichtlich befindet sich das Mischsystem - zumindest bei tiefen Temperaturen - nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Entsprechend sind die in Abschnitt 6.3 abgeleiteten Aussagen über das Mischungsverhalten nur bedingt zu übertragen.

Interessanterweise hängt auch die Orientierung der phasenseparierten Mischung entscheidend davon ab, in welcher Reihenfolge Ar und Kr adsorbiert werden. Wie in Abb.6.4 zu sehen ist, führt die Adsorption von Ar nach Kr zu einer $R30^\circ$ -Orientierung. Im Gegensatz dazu bildet die reine Ar-Phase nach Abschnitt 4.5 eine $R0^\circ$ orientierte

A-Phase auf der unbedeckten Pt(111)-Fläche aus. Anschließend adsorbiertes Kr kondensiert wegen der Belegung der Stufen durch die Ar-Atome nun ebenfalls in der A-Phase. Tatsächlich führt diese Reihenfolge (erst Ar, dann Kr) zu einer unvollständig gemischten Ar-reichen und einer Kr-reichen Phase wie eben, beide jedoch mit der $R0^\circ$ -Orientierung der A-Phase. Erst oberhalb der kritischen Mischungstemperatur setzt dann eine Umorientierung der vollständigen, stochastischen Mischung ein, und es bildet sich schließlich die gleiche $R30^\circ$ orientierte $\text{Ar}_{1/2}\text{Kr}_{1/2}$ -Mischphase aus wie im ersten Fall der Adsorption von Ar nach Vorbelegung mit Kr /195/. Außerdem läßt sich im Falle einer Ar-Vorbelegung durch anschließende Adsorption von Kr bei einer Gesamtbedeckung von $\Theta \simeq 0.75$ ML der in Abschnitt 4.5 diskutierte Phasenübergang des Ar in eine $(4 \times 4)R0^\circ$ -HOC Phase induzieren, wodurch der Mischungsvorgang noch weiter kompliziert wird /195/.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß der Mischungsübergang nicht nur durch die Energetik selbst bestimmt wird, sondern auch durch die Kinetik und die thermische Aktivierung der Interdiffusion sowie durch die Nukleation und das Wachstum der einzelnen Phasen.

6.6 Amorphe und hexatische Phasen: Die $\text{Ar}_{1-x}\text{Xe}_x$ -Mischung

Wie wir in den beiden vorhergegangenen Abschnitten gesehen haben, bilden die vollständigen, stochastischen Mischungen $\text{Kr}_{1-x}\text{Xe}_x$ und $\text{Ar}_{1-x}\text{Kr}_x$ sehr ähnliche, quasikristalline Strukturen mit einer mittleren Korrelationslänge von ~ 40 Å. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Vorhersagen der 2D-Simulationen binärer Mischungen für die vorliegenden Radienverhältnisse $r_{\text{Kr}}/r_{\text{Xe}} = 0.92$ und $r_{\text{Ar}}/r_{\text{Kr}} = 0.93$ überein. Bei der Ar-Xe-Mischung liegt das Radienverhältnis $r_{\text{Ar}}/r_{\text{Xe}} \simeq 0.85$ deutlich unterhalb des kritischen Verhältnisses von 0.9; nach den Ergebnissen der Computersimulationsrechnungen würde man in diesem Falle eher amorphe Strukturen erwarten (siehe Abschnitt 6.2). Abb.6.6 zeigt das Mischungsverhalten der Ar-Xe-Mischung auf Pt(111) anhand polarer He-Beugungsprofile. Zunächst beobachtet man nach Xe-Begasung bei 45 K und anschließender Abkühlung auf 25 K, die geordnete hexagonale, inkommensurable $R30^\circ$ -Phase des Xe. Spektrum (a) zeigt einen Ausschnitt um den (2,2)-Beugungspeak⁹ der Xe-Submonoschicht ($\Theta_{\text{Xe}} \simeq 0.1$ ML). Aus der Peakposition bestimmt man den Gitterparameter zu $a_{\text{Xe}} = 4.48$ Å. Anschließende Adsorption einer etwa gleichgroßen Menge Ar bei der Oberflächentemperatur von 25 K führt zu der phasenseparierten $\text{Ar}_{0.45}\text{Xe}_{0.55}$ -Mischung, wie sie durch Beugungsspek-

⁹ Beim Xe besitzt die zweite Beugungsordnung im Monolagenbereich bei den verwendeten Streubedingungen ($E_i = 18.3$ meV und fester Streugeometrie) eine höhere Intensität als der (1,1)-Peak.

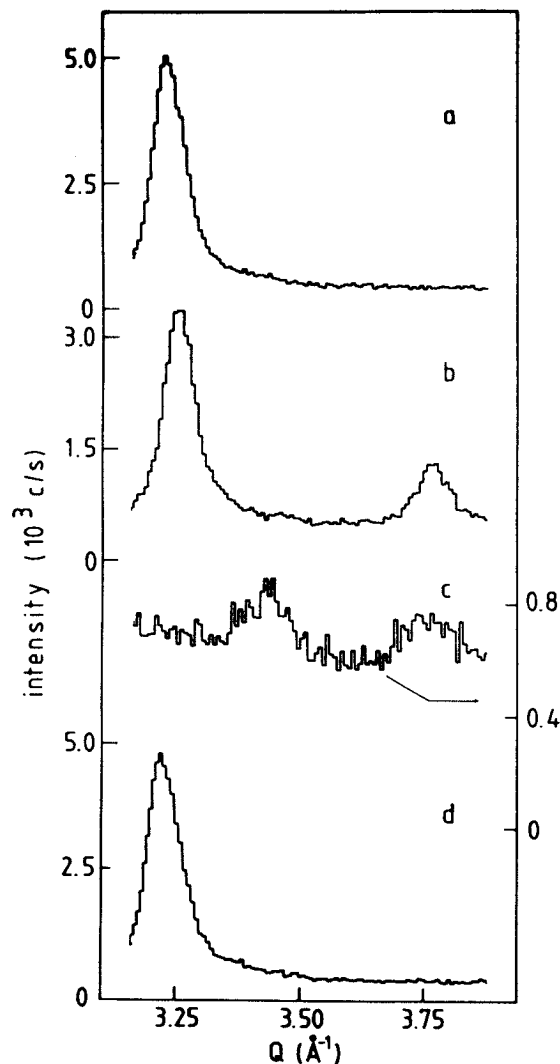


Abb.6.6

Polare He-Beugungsprofile der zweiten Beugungsordnung (2,2) einer Ar-Xe-Mischung auf Pt(111): nach Begasung der Pt-Fläche mit Xe bei 45 K und Abkühlung auf 25 K (a), nach anschließender Begasung mit Ar bei 25 K (b), nach Tempern bei 37 K und Abkühlen auf 25 K (c), und nach Ar-Desorption durch Heizen auf 50 K und Abkühlung auf 25 K (d).

spektrum (b) charakterisiert ist. Wie nach Abschnitt 4.6 zu erwarten, adsorbiert Ar nach der Xe-Vorbelegung in der R-Phase. Aus der Position der Beugungspeaks ergeben sich zwei mittlere Gitterparameter von 4.45 Å bzw. 3.84 Å; also ist bei 25 K ein geringer Teil des Ar im Xe und umgekehrt ein wenig Xe im Ar gelöst. Nach kurzem Anlassen der Adsicht auf 37 K wurde dann das Beugungsspektrum (c) aufgenommen. Offensichtlich hat wie im Falle der Ar-Kr-Mischung ein Mischungsübergang stattgefunden, der zu dem Beugungspeak an der mittleren Position $Q \simeq 3.41 \text{ Å}^{-1}$ führt. Der mittlere Abstand nächster Nachbarn berechnet sich damit zu $d = 4.19 \pm 0.04 \text{ Å}$, welcher mit dem nach Gl(6.15) berechneten Wert $d = 4.17 \text{ Å}$ für die ideale

$\text{Ar}_{0.45}\text{Xe}_{0.55}$ – Mischung zu vergleichen ist. Allerdings ist die Mischung nicht vollständig, wie man an dem noch immer vorhandenen zweiten Beugungspeak erkennt, der noch immer von nahezu reinen Ar-Inseln herrührt (Gitterparameter 3.85 Å). Erst bei längerem Tempern bei 37 K verschwindet auch dieser Anteil.

Auffallend sind die drastisch reduzierte Beugungsintensität (man beachte die unterschiedliche Ordinatenkala) und die Breite der Peaks im Vergleich zu den stochastischen Ar-Kr- und Kr-Xe-Mischungen. Offensichtlich handelt es sich bei der Ar-Xe-Mischung also tatsächlich um eine im Bezug auf die Positionskorrelation weniger gut geordnete amorphe Legierung. Aus den Halbwertsbreiten berechnet sich die Korrelationslänge zu etwa 10 - 15 Å, das entspricht wenigen näheren Nachbarn. Trotzdem bleibt die azimutale Orientierung auch der Ar-Xe-Mischphase erhalten. Wie bereits erwähnt, ist dies weniger auf einen intrinsischen, hexatischen Charakter der 2D-Legierung zurückzuführen, sondern höchstwahrscheinlich durch den Einfluß des Pt(111)-Substrats bestimmt.

Daß die Intensitätsabnahme der Beugungspeaks tatsächlich durch die Abnahme der Positionskorrelation der Ar-Xe-Mischphase bedingt ist (und nicht etwa durch eine eventuelle Desorption der gesamten Adsicht durch unvorsichtiges Anlassen), zeigt die in Spektrum (d) dargestellte Kontrollmessung. Hier wurde die Adsicht kurz auf 50 K geheizt, so daß alles Ar von der Pt(111)-Fläche desorbiert. Anschließendes Abkühlen auf 25 K liefert dann wieder ein zu (a) völlig analoges Beugungsspektrum der reinen Xe-Phase mit der gleichen, hohen Beugungsintensität.

7.0 Oberflächendiffusion und Oberflächenschmelzen von Methanfilmen

7.1 Der Schmelzvorgang an Oberflächen und in zwei Dimensionen

Das Schmelzen ist sicherlich der am meisten studierte strukturelle Phasenübergang überhaupt. Die Flüssigkeit, in welche die feste (kristalline) Phase bei Erhöhung der Temperatur schließlich übergeht, wird im wesentlichen durch zwei Eigenschaften charakterisiert:

1. Verlust der langreichweitigen Positionskorrelation der Atome.
2. Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen gegenüber dem Festkörper.

Während der Schmelzvorgang dreidimensionaler Festkörper ein Phasenübergang erster Ordnung ist, konnten - wie bereits erwähnt - Kosterlitz, Thouless, Nelson, Halperin und Young (KTNHY) /3,181,196/ zeigen, daß in einer zweidimensionalen Schicht Schmelzen ein kontinuierlicher Prozeß ist, der in zwei Schritten verläuft. Die maßgebliche, treibende Kraft hierfür ist die Ausbildung verschiedener Defektstrukturen /3/ (vgl. Abb.7.1): Zunächst bilden sich mit zunehmender Temperatur vermehrt sogenannte "Dislokationsdipole" aus, das heißt Versetzungen, die durch ein Paar entgegengesetzt gerichteter Burgers-Vektoren gekennzeichnet sind. Solange solche Dislokationen paarweise auftreten, wird die Ordnung des Gitters nur lokal gestört. Über den Bereich des Versetzungspaares hinweg bleibt die quasi-langreichweitige Ordnung des 2D-Kristalls erhalten. Oberhalb einer Temperatur T_m tritt dann aber eine Dissoziation der Dislokationspaare auf, wobei der mittlere Abstand korrespondierender Versetzungen und der zugehörigen antiparallelen Burgers-Vektoren divergiert. Im Modell von Kosterlitz und Thouless ist die kritische Temperatur T_m durch den Gitterparameter a der (hexagonalen) Schicht und durch die Franksche Konstante $K = 4\mu E(\mu + E)$ bestimmt, wobei μ und E das Scher- bzw. Elastizitätsmodul des zweidimensionalen Kristalls bedeuten:

$$T_m = \frac{Ka^2}{16\pi k_B} \quad (7.1)$$

Die Dissoziation der Dislokationspaare führt nach Halperin, Nelson und Young /181,196/ in einem Phasenübergang zweiter Ordnung zum Verlust der quasi-langreichweitigen Positionskorrelation entsprechend

$$\xi(T) \sim \exp \left[C \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right)^{-0.36963...} \right] \quad (7.2)$$

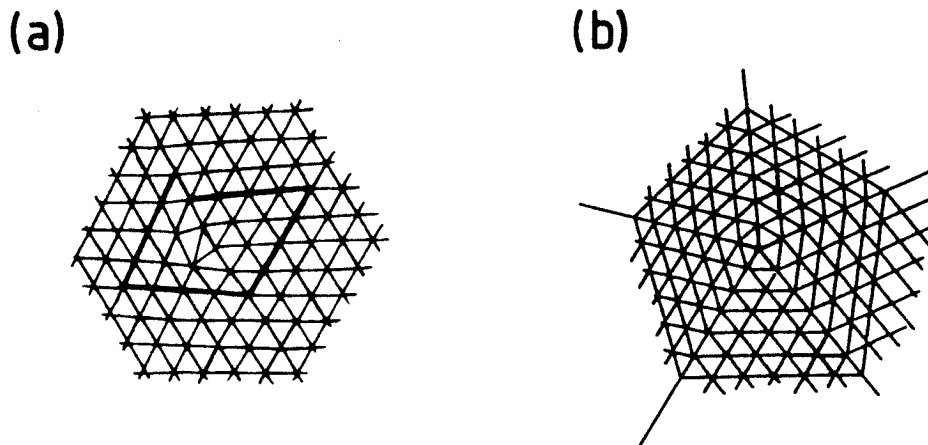


Abb.7.1

Schematische Darstellung der Defektstrukturen zweidimensionaler Festkörper im Verlauf des 2D-Schmelzübergangs nach KTNHY: Dislokationen (a) und Disklinationen (b). Die Strecke, die zur Schließung des Pfades um die Defekt-Singularität in (a) fehlt, bezeichnet man als "Burgers-Vektor".

Allerdings bleibt zunächst eine quasi-langreichweitige Orientierungsordnung erhalten:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_6^{hex}(\vec{r}) \sim 1/r^{\eta_6} \quad , \quad \text{mit} \quad \eta_6 = \frac{18k_B T}{\pi K} \quad (7.3)$$

Es handelt sich demnach um einen Phasenübergang einer kristallinen in eine hexatische Phase (vgl. Tab.6.1). Erst in einem zweiten Übergang - ebenfalls von zweiter Ordnung - geht die hexatische Flüssigkeit bei einer kritischen Temperatur T_i in eine "klassische" Flüssigkeit mit exponentiell abnehmender Positions- und Orientierungskorrelation über. Der dabei auftretende Verlust der Orientierungsordnung ist wieder durch die Ausbildung von Defekten bedingt - sogenannten *Disklinationen*. Dabei handelt es sich um Defektstrukturen, welche die Orientierungssymmetrie der Schicht ändern (vgl. Abb.7.1b). Ausgehend von den theoretischen Vorhersagen wurde das 2D-Schmelzen in einer Reihe von Computersimulationen untersucht /197-199/. Während von Frenkl et al. tatsächlich das zweistufige, kontinuierliche Schmelzen beobachtet wurde /197/, finden andere Autoren /198,199/ keine Anzeichen einer Orientierungsordnung sowie eine deutliche Hysterese, die für einen Phasenübergang erster Ordnung spricht. Allerdings sind Computersimulationen in diesem Fall äußerst schwierig und umstritten, da Fluktuationen über sehr große Abstände auftreten und

relativ langsame Prozesse wie die Diffusion der Defekte nur sehr schwer erfaßt werden können.

Experimentell kann das 2D-Schmelzen an inkommensurablen Monoschichten untersucht werden. Dabei sollte die natürliche Fehlanpassung möglichst groß sein, um den Einfluß des Substrats auf die Positionsordnung möglichst gering zu halten.

Ohne im einzelnen auf die Experimente eingehen zu können, sei an dieser Stelle referiert, daß man tatsächlich bei einer Reihe von Systemen (Kr /200/, Xe /201/ und Ar /202/ auf Graphit, Xe/Ag(111) /203/) eine kontinuierliche Abnahme der Positionskorrelation beobachtet, entsprechend einem kontinuierlichen 2D-Schmelzübergang. Interessanterweise ist jedoch im Falle des Kr und des Xe auf Graphit bei geringen Bedeckungen, der Schmelzübergang von erster Ordnung und erst bei höheren Bedeckungen kontinuierlich¹⁰. Mögliche Ursachen für die Änderung des Schmelzverhaltens wurden jüngst in einigen theoretischen Arbeiten diskutiert /205/. Experimentell konnten auch hexatische Phasen beobachtet werden /203,206/, allerdings auf Substraten, die ihrerseits eine hexagonale Symmetrie besitzen (Ag(111) und Gr(0001)). Ähnlich wie im Falle der hexatischen Phasen der 2D-Edelgas-mischungen in Kapitel 6 ist jedoch fraglich, ob es sich hierbei wirklich um den intrinsischen hexatischen Charakter der 2D-Schmelze handelt, oder ob nicht die sechszählige Symmetrie der Schicht von der Unterlage aufgeprägt wird - in diesem Zusammenhang wäre es interessant, hexagonale Adsichten auf Substraten mit nicht hexagonaler Symmetrie zu untersuchen.

Abgesehen von rein zweidimensionalen Strukturen ist auch das Schmelzen von Festkörperoberflächen von dem des 3D-Kristallvolumens deutlich verschieden. Man kann sich dies leicht anhand eines einfachen Schmelzkriteriums veranschaulichen, welches bereits im Jahre 1910 von Lindemann /207/ aufgestellt wurde. Danach schmilzt ein Kristall, sobald die thermische Bewegung der Kristallatome so stark ist, daß die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ der Atome aus ihren idealen Gitterpositionen einen bestimmten Bruchteil ($\sim 10\%$) des Abstands zwischen nächsten Nachbarn überschreitet. Wie wir in Abschnitt 3.5 gesehen haben und wie Rechnungen von Jayanthi et al. /208/ bestätigen, ist die mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome wesentlich größer als die der Volumenatome. Die Ursache dafür ist die reduzierte Koordinationszahl der Atome in der Oberfläche und die damit verbundene erhöhte Anharmonizität des Wechselwirkungspotentials. Man würde demnach erwarten, daß der Schmelzvorgang an der Oberfläche einsetzt und sich dann ins Kristallinnere hinein fortsetzt.

¹⁰ Vor wenigen Wochen wurde berichtet /204/, daß im Falle des Xe auf Graphit sogar bei allen Bedeckungen nur ein Übergang erster Ordnung vorliegt.

In der Tat zeigen theoretische Arbeiten zum Schmelzvorgang im Rahmen der "mean field" Theorie /209/, daß insbesondere die von Natur aus offeneren Oberflächen (wie etwa die fcc(110)-Fläche) bereits bei einer Temperatur unterhalb des eigentlichen 3D-Schmelzpunktes T_M ihre kristalline Ordnung einbüßen und daß die Dicke des "quasi-flüssigen" Oberflächenfilms mit Annäherung an T_M divergiert. Man bezeichnet diesen Vorgang als *Oberflächenschmelzen*. Die Variation der Dicke L des quasi-flüssigen Oberflächenfilms bei Annäherung an T_M hängt dabei entscheidend von der Art der Wechselwirkung ab /210/. In Kristallen mit vornehmlich kurzreichweitiger Wechselwirkung (z.B. in Metallen) erwartet man eine Abhängigkeit der Filmdicke L von der Kristalltemperatur T der Form

$$L \sim \ln\left(\frac{T_M - T}{T_M}\right) \quad (7.4)$$

während langreichweitige Dispersionskräfte (etwa in van-der-Waals-Kristallen) zu einer algebraischen Abhängigkeit führen sollten:

$$L \sim \left(\frac{T_M - T}{T_M}\right)^{-1/3} \quad (7.5)$$

Experimentell konnte das Oberflächenschmelzen eines Einkristalls erstmals beim Pb(110) beobachtet werden /211/. Mit Hilfe der Ionenrückstreuung konnten Frenken et al. zeigen, daß die kristalline Ordnung an der Oberfläche bereits 20 K unterhalb der Schmelztemperatur T_M verschwindet, und daß die Schichtdicke der Oberflächenschmelze mit Annäherung an T_M logarithmisch zunimmt. Neuere Messungen derselben Arbeitsgruppe /212/, die bis auf wenige mK an den 3D-Schmelzpunkt des Bleis heranreichen, zeigen jedoch, daß 17 mK unterhalb T_M ein Übergang vom anfänglich logarithmischen Verhalten zu einer algebraischen Divergenz der Schichtdicke entsprechend Gl.(7.5) stattfindet. Die Autoren erklären dies durch die zunehmende Bedeutung langreichweitiger Kräfte mit wachsendem Abstand der Grenzflächen flüssig-fest und flüssig-gasförmig in der Oberflächenschmelze. Das Oberflächenschmelzen der Pb(110)-Fläche wurde auch in LEED- /213/ und Röntgen-Streumessungen /214/ beobachtet. Bei der ebenfalls untersuchten dichtgepackten Pb(111)-Fläche treten allerdings Diskrepanzen auf: Während in /211,213/ keine flüssige Phase unterhalb der regulären Volumen-Schmelztemperatur T_M gefunden wurde, meinen Fuoss et al. /214/ aus den von ihnen gemessenen Beugungsintensitäten auch auf ein Oberflächenschmelzen der Pb(111)-Fläche schließen zu können.

Ähnlich unklar erscheint auch die Situation der dichtgepackten (111)-Flächen im Falle der van-der-Waals-Kristalle. So zeigen beispielsweise kalorimetrische Messungen an Ar- und Ne-Filmen /215/ sowie Messungen der Kristallform von Kr und Xe /216/ ein Oberflächenschmelzen der (111)-Fläche. Im Falle des Ar folgt die Schichtdicke des

flüssigen Ar-Films einem Potenzgesetz mit Exponent -0.34 ± 0.02 , in Übereinstimmung mit Gl.(7.5). Andererseits sehen Pettersen et al. /217/ in den Ergebnissen ihrer NMR-Studie an Methanfilmen auf Graphit keine Anzeichen für ein Schmelzen der $\text{CH}_4(111)$ -Oberfläche. Dieses Ergebnis ist überraschend, weil allgemein angenommen wird, daß das Oberflächenschmelzen nur von der *Form* der Wechselwirkung abhängt und damit alle fcc(111)-Oberflächen der van-der-Waals-Kristalle das gleiche Schmelzverhalten zeigen sollten.

Jüngste molekulardynamische Rechnungen von Schommers und Blanckenhagen /155,218/ an verschiedenen Kr-Flächen zeigen ein Einsetzen des Schmelzübergangs bei Temperaturen, die deutlich unterhalb des 3D-Schmelzpunktes T_M liegen (so schmilzt beispielsweise die Kr(100)-Fläche bereits bei 102 K, d.h. 14 K unterhalb T_M). Allerdings beobachten die Autoren beim Oberflächenschmelzen der dichtgepackten Kr(111)-Fläche eine vorhergehende thermische Aufrauung der Fläche. Auch im Experiment von Zhu und Dash /215/ fällt unterhalb der Schmelztemperatur des Ar ($T_M = 83.8$ K) eine Anomalie der spezifischen Wärme bei ~ 68 K auf, die einem solchen Rauigkeitsübergang zugeordnet werden kann. Unterdrückt man den Rauigkeitsübergang in der Simulation, ändert sich das Schmelzverhalten völlig: der Schmelzübergang ist nicht mehr kontinuierlich, sondern setzt erst bei Erreichen der 3D-Schmelztemperatur ein.

In den Simulationsrechnungen beobachtet man bereits bei 7 K eine stark erhöhte mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome - insbesondere senkrecht zur Oberfläche. Diese Erhöhung von $\langle u_z^2 \rangle$ ist für die, in der Simulation ebenfalls beobachtete verstärkte laterale Mobilität der Oberflächenatome verantwortlich: durch die erhöhte mittlere quadratische Auslenkung senkrecht zur Oberfläche wird die effektive Dichte in den obersten Schichten erniedrigt und dadurch die Diffusion parallel zur Oberfläche bedeutend erleichtert. Mit steigender Temperatur nimmt die mittlere quadratische Auslenkung der Atome immer weiter zu, bis die Atome schließlich ihre Rückstellkraft einbüßen, was zu einer drastischen Erhöhung der Mobilität und der Ausbildung eines flüssigen Oberflächenfilms führt, dessen Dicke mit Annäherung an die 3D-Schmelztemperatur wächst.

In der Tat wird die Oberflächendiffusion vom Schmelzvorgang empfindlich beeinflusst: Typischerweise ist die Diffusionskonstante einer Flüssigkeit mehrere Größenordnungen höher als in der festen Phase /219,220/. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit ist die Mobilität aufgrund der reduzierten Koordinationszahl der Oberflächenatome nochmals um einen Faktor zwei und mehr größer als im Volumen /221,222/.

Für die experimentelle Untersuchung der Oberflächendiffusion werden makroskopische Methoden, "Tracer"-Verfahren oder die Elektronen- und Feldionenmikroskopie verwendet (siehe dazu den Übersichtsartikel /155/). Im Ge-

gensatz zu diesen "direkten" Methoden wird bei der quasielastische Neutronenstreuung (QENS) /223/ der inkohärente, dynamische Streufaktor $S(\vec{Q}, \omega)$ bestimmt. Daraus lassen sich Diffusionskonstanten der Translation oder Rotation bestimmen, aber auch detaillierte Aussagen über den Diffusionsmechanismus - etwa im Rahmen eines Sprung-Diffusionsmodells - machen ¹¹.

Die zunächst auf die Untersuchung von 3D-Festkörpern und Flüssigkeiten beschränkte Methode wurde von Bienfait und Mitarbeitern durch die Verwendung von Gr(0001)- und MgO(100)-Pulversubstraten mit hoher spezifischer Oberfläche auf die Untersuchung dünner physisorbierter Filme ausgedehnt /224/. In der Tat konnte mit Hilfe der QENS die Oberflächendiffusion einer Reihe von Systemen charakterisiert werden. So beobachteten Bienfait et al. /221/ beispielsweise an dünnen Methanfilmen, die auf einem MgO(100)-Pulver in (100)-Orientierung aufwachsen, eine drastische Erhöhung der Oberflächenmobilität, die bereits 10 K unterhalb der Volumenschmelztemperatur $T_M = 90.66$ K einsetzt. Der Diffusionskoeffizient $D \sim 2 - 5 \times 10^{-5}$ cm²/s ist dabei von derselben Größenordnung wie der des flüssigen 3D-Methans knapp oberhalb der Schmelztemperatur (2.5×10^{-5} cm²/s). Die Existenz einer solchen quasi-flüssigen Oberflächenphase liefert einen direkten Beweis für das Oberflächenschmelzen der CH₄(100)-Kristalloberfläche.

Die bislang kontrovers diskutierte Frage des Oberflächenschmelzens der (111)-Oberflächen der van-der-Waals-Kristalle war der Anlaß, mit Hilfe der QENS die Oberflächendiffusion dünner CH₄ (111)-Filme auf Graphit zu untersuchen und damit eine eindeutige Charakterisierung des Schmelzverhaltens vornehmen zu können. Die im folgenden beschriebenen Neutronenstreuemessungen wurden in Zusammenarbeit mit M. Bienfait und J. M. Gay am Neutronen-Hochflußreaktor des "Institut Laue Langevin" (ILL) in Grenoble durchgeführt.

7.2 Die Methode der quasielastischen Neutronenstreuung

Neutronen wechselwirken mit freien Atomkernen über Kernkräfte und magnetische Kräfte. Da die Kernkräfte sehr kurzreichweitig im Vergleich zur de-Broglie-Wellenlänge thermischer Neutronen sind, läßt sich das Potential zwischen einem Neutron am Punkt $\vec{r}$ und einem am Punkt $\vec{r}_i$ befindlichen Atomkern schreiben als /225/:

¹¹ In jüngster Zeit ist es gelungen, auch mit Hilfe der He-Streuung quasielastische Streufaktoren zu bestimmen: kürzlich wurden die ersten Messungen der Oberflächen-Selbstdiffusion an einem Pb(110)-Einkristall durchgeführt /222/.

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (7.6)$$

Dieser als "Fermi-Pseudopotential" bezeichnete Ausdruck wird durch die Streulänge b_i charakterisiert: b_i kann entweder positiv oder negativ sein, entsprechend der repulsiven oder attraktiven Natur der Wechselwirkung. Die theoretische Berechnung von b_i ist eine schwere Aufgabe für den Kernphysiker; in der Praxis wird b_i experimentell bestimmt.

In einer Anhäufung von Atomkernen einer bestimmten Spezies i - etwa in einem Festkörper - variiert die Streulänge b_i von einem Atom zum anderen aufgrund der verschiedenen Isotope und Kernspinzustände. Den Mittelwert $\langle b_i \rangle$ über alle Isotope und Spinzustände bezeichnet man als kohärente Streulänge, die mittlere Abweichung von $\langle b_i \rangle$ als inkohärente Streulänge:

$$b_i^{coh} \equiv \langle b_i \rangle, \quad b_i^{inc} \equiv \sqrt{\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2} \quad (7.7)$$

Entsprechend definiert man den kohärenten und inkohärenten Neutronen-Streuquerschnitt:

$$\sigma_i^{coh} = 4\pi(b_i^{coh})^2, \quad \sigma_i^{inc} = 4\pi(b_i^{inc})^2 \quad (7.8)$$

Die in einem Neutronen-Streuxperiment meßbare Größe ist nach Gl.(2.2):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \frac{k_f}{k_i} S(\vec{Q}, \omega)$$

wobei $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ und $\hbar\omega = E_f - E_i$ über den Streuwinkel Θ wie folgt miteinander verknüpft sind (vgl. Abb.7.2):

$$Q^2 = 2k_i^2 \left(1 + \frac{\hbar\omega}{2E_i} - \sqrt{1 + \frac{\hbar\omega}{E_i}} \cos \Theta \right) \quad (7.9)$$

Die Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$ spaltet in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil auf [223,225/. Mit der Definition in Gl.(7.7) folgt:

$$\begin{aligned} S(\vec{Q}, \omega) &= S^{coh}(\vec{Q}, \omega) + S^{inc}(\vec{Q}, \omega), \quad \text{mit} \\ S^{coh}(\vec{Q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi N} \sum_{i,j} b_i^{coh} b_j^{coh} \int G_{ij}(\vec{r}, t) \exp[i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)] d\vec{r} dt \quad \text{und} \\ S^{inc}(\vec{Q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi N} \sum_i (b_i^{coh})^2 \int G_{ii}(\vec{r}, t) \exp[i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)] d\vec{r} dt \end{aligned} \quad (7.10)$$

Dabei bezeichnet $G_{ij}(\vec{r}, t)$ die van-Hove-Korrelationsfunktion, das heißt die Wahrscheinlichkeit, das Atom j am Ort $\vec{r}$ zum Zeitpunkt t zu finden, wenn sich vorher das

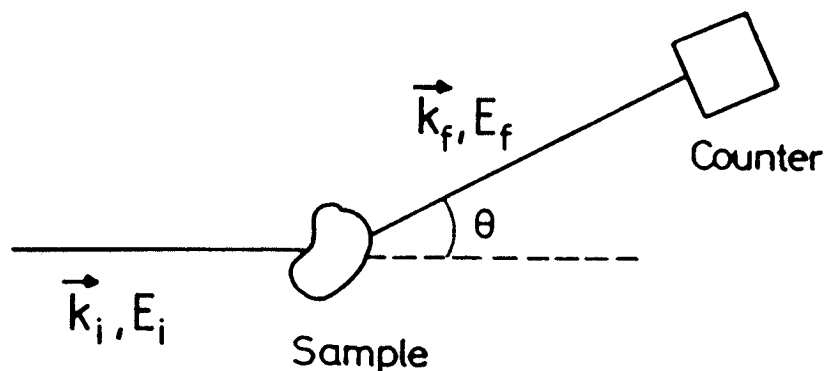


Abb.7.2

Schematische Darstellung eines Neutronen-Streuexperiments.

Atome	Kernspin	$\sigma^{coh} (10^{-24} \text{ cm}^2)$	$\sigma^{inc} (10^{-24} \text{ cm}^2)$
^{16}O	0	4.2	--
^{12}C	0	5.5	--
^{14}N	1	11.6	≈ 0.3
D	1	5.6	2.0
H	1/2	1.76	79.7

Tab.7.1

Kernspin, kohärenter und inkohärenter Neutronen-Streuquerschnitt für verschiedene Atome.

Atom i zum Zeitpunkt $t = 0$ im Ursprung befand. $G_{ij}(\vec{r}, t)$, $i \neq j$, beschreibt daher die *Paarkorrelation* der verschiedenen Atome und $S^{coh}(\vec{Q}, \omega)$ gibt entsprechend die relative Anordnung und Bewegung der Atome wieder - wie etwa die periodische Kristallstruktur oder die kollektiven Schwingungsanregungen (Phononen). Im Unterschied dazu ist $G_{ii}(\vec{r}, t)$ die *Autokorrelationsfunktion*; $S^{inc}(\vec{Q}, \omega)$ enthält die Information über das einzelne Atom, beispielsweise über die individuelle Translations-Diffusion oder die Rotation der Atome oder Moleküle. Je nach Größe des entsprechenden Streuquerschnitts σ^{coh} oder σ^{inc} beobachtet man mehr kohärente bzw. inkohärente Streuung.

In Tab.7.1 sind für einige häufig verwendete Atome die Streuquerschnitte aufgelistet. Im konkreten Fall läßt sich durch die Verwendung deuterierter Moleküle (etwa beim CD_4) gezielt die Paarkorrelation der Deuteriumatome messen und dadurch die Gitterstruktur des CD_4 -Festkörpers bestimmen. Zur Messung der Diffusion oder der

Rotation würde man hingegen das CH₄ -Molekül verwenden, wegen des hohen inkohärenten Streuquerschnitts des Wasserstoffprotons.

Wir werden uns im folgenden lediglich auf den inkohärenten Streuanteil $S^{inc}(\vec{Q}, \omega)$ beschränken und auch den Index "inc" weglassen. Tatsächlich ist der kohärente Streuanteil stets dann zu vernachlässigen, wenn $\sigma_{coh} \ll \sigma_{inc}^{inc}$ (wie beim CH₄ der Fall) und wenn die Streubedingungen so gewählt sind, daß $\vec{Q}$ nicht gerade der Position eines scharfen Beugungsreflexes entspricht.

Im allgemeinsten Fall setzt sich die Bewegung des einzelnen Atoms oder Moleküls zusammen aus der Translation, der Rotation und eventuell interner Schwingungsanregungen des Moleküls. Sind diese verschiedenen Bewegungen voneinander entkoppelt, so überlagern sich die einzelnen Beiträge als Faltung der zugehörigen Streufaktoren:

$$S(\vec{Q}, \omega) = S^{trans}(\vec{Q}, \omega) \otimes S^{rot}(\vec{Q}, \omega) \otimes S^{vib}(\vec{Q}, \omega) \quad (7.11)$$

Häufig sind jedoch die Zeitskalen der Bewegungen - und damit auch die zugehörigen Energieskalen - sehr unterschiedlich, so daß eine Trennung der Anteile verhältnismäßig problemlos ist (siehe Abschnitt 7.5). So führt $S^{vib}(\vec{Q}, \omega)$ bei der Betrachtung der viel langsameren Translations- und Rotationsbewegung im Bereich kleiner Energien (quasielastischer Bereich) lediglich zu einem multiplikativen Debye-Waller-Faktor $S^{vib}(\vec{Q}, \omega) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$. Wir wollen als Beispiel die Streufunktionen für zwei einfache (dreidimensionale) Modelle diskutieren:

1. Bei der *isotropen, translatorischen Selbstdiffusion* wird die Bewegung der Atome im 3D-Festkörper durch eine Diffusionskonstante D beschrieben; die Autokorrelations- oder Wahrscheinlichkeitsfunktion G genügt der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D \nabla^2 G \quad (7.12)$$

mit der Lösung

$$G = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (7.13)$$

Die zweifache Fouriertransformation liefert schließlich die (normierte) inkohärente Streufunktion (Gl.7.10)):

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{(DQ^2)^2 + \omega^2} \quad (7.14)$$

also eine Lorentzfunktion mit Halbwertsbreite $2DQ^2$.

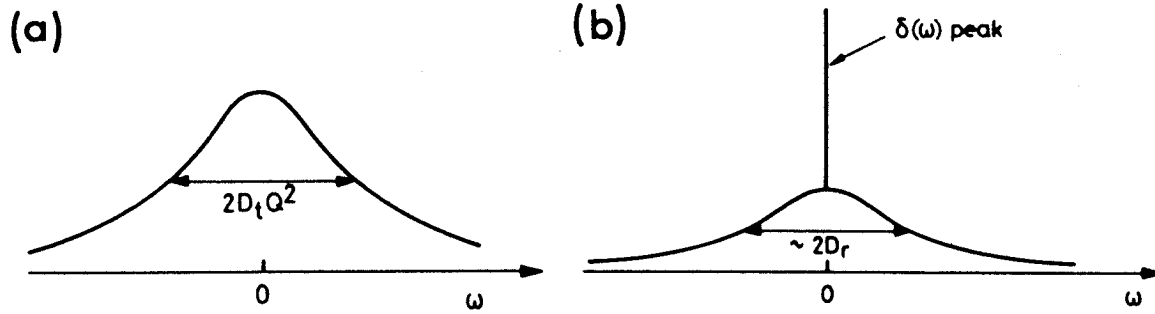


Abb.7.3

Theoretisches, inkohärent quasielastisches Neutronen-Energiespektrum für die isotope Translations-Diffusion (a) und die isotope Rotations-Diffusion (b).

2. Analog wird die *isotope Rotation* eines Moleküls mit einem Gyrationradius r_0 durch eine Diffusionsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D_r \nabla^2 G \quad (7.15)$$

Man bezeichnet D_r als Rotations-Diffusionskonstante. Gl.(7.15) läßt sich in sphärischen Koordinaten lösen, und man erhält nach zweifacher Fouriertransformation [226/:

$$S(\vec{Q}, \omega) = j_0^2(Qr_0)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell+1) j_{\ell}^2(Qr_0) \frac{\ell(\ell+1)D_r}{[\ell(\ell+1)D_r]^2 + \omega^2} \quad (7.16)$$

Die Streufunktion besteht in diesem Fall aus einem deltaförmigen, rein elastischen Anteil und einer relativ schnell konvergierenden Summe von Lorentzfunktionen.

In Abb.7.3 sind die Streufunktionen für beide Fälle skizziert. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal besteht darin, daß die Halbwertsbreite der Streufunktion bei der Translationsdiffusion eine starke Abhängigkeit vom Streuvektor Q zeigt, während im Falle der isotropen Rotation die Verbreiterung im wesentlichen vom Term mit $\ell = 1$ in Gl.(7.16) herrührt und damit kaum Q -abhängig ist. Die energetische Breite der Streufunktion in Gl.(7.14) und Gl.(7.16) entspricht einer Doppler-Verbreiterung durch die Wechselwirkung der Neutronen mit den sich bewegenden Atomen oder Molekülen. Wegen der geringen Energieüberträge von typischerweise 10-100 μeV spricht man in diesem Zusammenhang von der *quasielastischen* Neutronenstreuung (QENS). In einem QENS-Experiment wird aus dem gemessenen inkohärenten

Streuquerschnitt die Streufunktion nach Gl.(2.2) bestimmt und anschließend mit theoretischen Modellen und den daraus berechneten Streufunktionen verglichen. Aus der charakteristischen Linienform und der Q-Abhängigkeit lassen sich dann Diffusionskonstanten bestimmen und Aussagen über den speziellen Diffusionsmechanismus gewinnen /227/. So sind Diffusionsprozesse in einem Festkörper meist nicht isotrop, wie in den obigen Beispielen angenommen wurde, sondern erfolgen über diskrete Sprünge, etwa auf Zwischengitterplätze des Kristallgitters /228/.

Im folgenden Abschnitt werden wir im Hinblick auf die Anwendung auf quasi-zweidimensionale, dünne CH₄-Filme solche Sprungdiffusions-Prozesse auf ebenen Gittern diskutieren.

7.3 Sprungdiffusion auf ebenen Gittern

Betrachten wir den Fall eines ebenen Gitters, auf dem die Atome oder Moleküle diskrete Sprünge der Länge a zwischen benachbarten Gitterplätzen durchführen können. Ein solches Sprungmodell beschreibt beispielsweise die Diffusion von Adatomen oder quasi-flüssigen Oberflächenschichten, bei denen die kristalline Unterlage eine laterale Gittermodulation vorgibt. Tatsächlich wurde eine derartige Sprungdiffusion experimentell in Interkalaten wie NH₃/TaS₂ /229/ oder quasi-flüssigen Adsichten von CH₄ auf MgO(100) /221/ oder Graphit /230/ (siehe Abschnitt 7.5) mit Hilfe der QENS beobachtet und kürzlich auch bei der Diffusion von Pb auf Pb(110) mit Hilfe der quasielastische He-Streuung /222/.

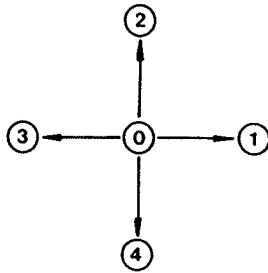
Abb.7.4 zeigt zwei einfache Modelle der Sprungdiffusion auf Nächste-Nachbar-Plätze auf einem quadratischen (a) und einem hexagonalen Gitter (b). Zur Berechnung der Streufunktion im Falle einer nicht kontinuierlichen Sprungdiffusion betrachten wir die diskretisierte Diffusionsgleichung (vgl. Gl.(7.12)):

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{1}{n\tau} \sum_{j=1}^n [G(\vec{r} + \vec{\ell}_j, t) - G(\vec{r}, t)] \quad (7.17)$$

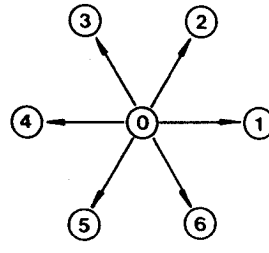
wobei $1/\tau$ die Sprungrate, d.h. τ die mittlere Verweilzeit der Atome auf einem Gitterplatz ist. $\vec{\ell}_j$ ($j = 1, \dots, n$) bezeichnet die möglichen Sprungvektoren. Multiplizieren wir beide Seiten von Gl.(7.17) mit $\exp(i\vec{Q}\vec{r})$ und integrieren über $\vec{r}$, finden wir einen Ausdruck, in dem G der zusätzlichen Randbedingung $G(\vec{r}, t=0) = \delta(\vec{r})$ genügt:

$$\int [G(\vec{r}, t) e^{i\vec{Q}\vec{r}}] d\vec{r} = e^{-i\vec{Q}\vec{r}} t \quad (7.18)$$

(a)



(b)

**Abb.7.4**

Sprungdiffusion auf ebenen Gittern mit quadratischer (a) und hexagonaler Symmetrie (b). Eingetragen sind die möglichen Sprungvektoren $\vec{\ell}_j$ von einem beliebigen Gitterplatz 0 auf die nächsten benachbarten Gitterplätze $j = 1, \dots, n$.

Dabei ist

$$f(\vec{Q}) = \frac{1}{n\tau} \sum_{j=1}^n (1 - e^{i\vec{Q}\vec{\ell}_j}) \quad (7.19)$$

ein von der Symmetrie des Sprunggitters abhängiger Faktor. Mit Gl.(7.18) folgt nach Gl.(7.10) die Streufunktion

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{f(\vec{Q})}{[f(\vec{Q})]^2 + \omega^2} \quad (7.20)$$

Wir finden also den gleichen lorentzartigen Charakter der Streufunktion wie in Gl.(7.14). Tatsächlich folgen auch die diskreten Sprung-Diffusionsmodelle im Grenzfall $Q \rightarrow 0$ dem einfachen Verhalten $f(\vec{Q}) = DQ^2$. Dies ergibt sich aus Gl.(7.19) unter Voraussetzung der Inversionssymmetrie des Sprunggitters:

$$\begin{aligned} f(\vec{Q}) &\simeq \frac{1}{2n\tau} \sum_{j=1}^n (\vec{\ell}_j \vec{Q})^2 \quad \text{für } Q \rightarrow 0 \\ &= \bar{\ell}^2 Q^2 / \tau \end{aligned} \quad (7.21)$$

Dabei ist im Modell Nächster-Nachbar-Sprünge (Sprunglänge a) $\bar{\ell}^2 = a^2/4$ für zweidimensionale- und $a^2/6$ für dreidimensionale Bravaisgitter, also $D = a^2/4\tau$ bzw. $a^2/6\tau$. Für größere Streuvektoren ist die Q -Abhängigkeit der Halbwertsbreite $2f(\vec{Q})$ für ein diskretes Sprung-Diffusionsmodell jedoch nicht mehr einfach quadratisch ($f(\vec{Q}) = DQ^2$) wie im Falle der isotropen, kontinuierlichen Diffusion. Stattdessen führt die Symmetrie des Sprunggitters zu Knoten $f(\vec{Q}) = 0$ an den Stellen der reziproken Gittervektoren $\vec{Q} = \vec{G}$ des reziproken Sprunggitters.

Im konkreten Fall der in Abb.7.4 dargestellten ebenen Gitter berechnet sich $f(\vec{Q})$ nach Gl.(7.19) für das quadratische Gitter (a) zu:

$$f(\vec{Q}) = \frac{1}{2\tau} [2 - \cos(aQ_x) - \cos(aQ_y)] \quad (7.22)$$

bzw. für das hexagonale Gitter (b):

$$f(\vec{Q}) = \frac{1}{3\tau} [3 - 2 \cos(Q_x \frac{a}{2}) \cos(Q_y \frac{\sqrt{3}a}{2}) - \cos(Q_x a)] \quad (7.23)$$

In der Tat erhält man in beiden Fällen $f(\vec{Q}) = a^2 Q^2 / 4\tau$ für $Q \rightarrow 0$. Nullstellen ergeben sich für die reziproken Gittervektoren $\vec{Q} = 2\pi/a (h, k)$ bzw. $\vec{Q} = 2\pi/a (h, h/\sqrt{3} + 2k)$; $h, k \in \mathbb{Z}$.

Analog zu diesen einfachen Sprungmodellen lassen sich auch kompliziertere Modelle konstruieren, bei denen nichtäquivalente Gittersprünge auftreten oder Sprünge auf weiter entfernte Gitterplätze mit berücksichtigt werden (siehe z.B. /228,229/).

7.4 Präparation und Charakterisierung des Substrats und der Filme

Wegen der geringen natürlichen Oberflächenempfindlichkeit der Neutronenstreuung benötigt man zur Untersuchung dünner adsorbierter Filme Substrate mit einer hohen spezifischen Oberfläche. Bis heute können nur wenige Substanzen so präpariert werden, daß in einer polykristallinen Probe wohldefinierte, große einkristalline Oberflächen mit einer einheitlichen kristallographischen Orientierung auftreten. Am häufigsten verwendet werden spezielle Modifikationen exfoliierten Graphits (Graphoil oder Papyex) /224/ oder ein als "Schaum" (engl. "foam") bezeichnetes, zu einem schwammähnlichen Gebilde gepreßtes Graphitpulver /215/. Die spezifische Oberfläche beträgt typischerweise 10-20 m²/cm³ und besteht im wesentlichen aus den hexagonalen (0001)-Basalflächen des Graphit. Während das exfoliierte Graphit eine gewisse Vorzugsrichtung für die Flächennormalen der Graphit-Blättchen besitzt, ist die Orientierung der Mikrokristallite bei dem von uns verwendeten Schaum völlig willkürlich. Vor kurzem ist es gelungen, auch MgO in Form mikrokristalliner Würfel, bestehend aus (100)-Grenzflächen mit einer mittleren Kantenlänge von einigen tau-

send Ångström, zu präparieren /231/. Damit steht neben der hexagonalen Fläche der Graphitsubstrate, einiger spezieller lamellarer Halide /232/ und einem Bornitrid-Pulverpräparat /233/ erstmals auch ein Pulversubstrat mit einer quadratischen (100)-Oberfläche zur Verfügung.

Die Adsorption von Edelgasen oder Methan auf Pulversubstraten läßt sich mit Hilfe klassischer thermodynamischer Methoden wie der Volumetrie oder der Kalorimetrie untersuchen /166/. So wurden die ersten und bahnbrechenden Messungen des Multischichtenwachstums bereits 1970 von Thomy und Duval /234/ durch Volumetrie von Methan auf Papyex durchgeführt. Auch heute noch erlauben volumetrische Methoden eine sehr genaue Bestimmung thermodynamischer Größen physisorbierter Filme und die Charakterisierung des Multischichtenwachstums /235/.

Das Prinzip volumetrischer Messungen ist recht einfach: Über ein Gaseinlaßsystem führt man dem in einem geschlossenen Behälter befindlichen Pulver sukzessiv definierte Gasmengen zu. Nach der Adsorption des Gases stellt sich ein Gleichgewichtsdruck p_e ein, der dem Dampfdruck des adsorbierten Films bei der gegebenen Temperatur entspricht. Aus den eingelassenen Gasmengen, dem Gleichgewichtsdruck p_e und dem "toten Volumen" des Probenbehälters läßt sich nach dem idealen Gasgesetz, unter Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes zwischen Gaseinlaß und Probe, die tatsächlich auf der Probenoberfläche adsorbierte Gasmenge berechnen. Trägt man die gesamte adsorbierte Menge gegen den Gleichgewichtsdruck p_e auf, so erhält man charakteristische *Adsorptionsisothermen*, wie in Abb.7.5 für das System $\text{CH}_4/\text{Graphit}$ bei einer Probentemperatur von 77.3 K dargestellt. Der treppenförmige Kurvenverlauf in Abb.7.5 ist typisch für einen Schicht-auf-Schicht wachsenden Adsorbatfilm. Dies läßt sich im Rahmen eines einfachen Wachstumsmodells verstehen, das unabhängig voneinander von Frenkel, Halsey und Hill (FHH) schon 1949 vorgeschlagen wurde /236/. Danach ist das chemische Potential eines adsorbierten Films der Dicke d gegeben durch

$$\mu(T, d) = \mu_0(T) + \Delta u(d) \quad (7.24)$$

wobei $\mu_0(T)$ das chemische Potential des semiinfiniten Kristalls bei der entsprechenden Temperatur T bezeichnet und der Energieterm $\Delta u(d)$ den Einfluß des Substrats beschreibt. Damit gilt für den Dampfdruck p des Adsorbatfilms:

$$\ln(p_n/p_0) = \Delta u(d_n)/(k_B T) \quad (7.25)$$

Für $d \rightarrow \infty$ verschwindet $\Delta u(d)$ und p strebt gegen den 3D-Dampfdruck p_0 . Beim Auffüllen der n -ten Schicht bleibt $\Delta u(d)$ (und damit das chemische Potential μ) konstant. Nach Gl.(7.25) ändert sich daher auch der Dampfdruck beim Auffüllen einer Schicht nicht. Dies führt zu den vertikalen Stufen in Abb.7.5, bei denen jeweils das Mengenäquivalent einer vollen Monoschicht adsorbiert wird, ohne daß sich der

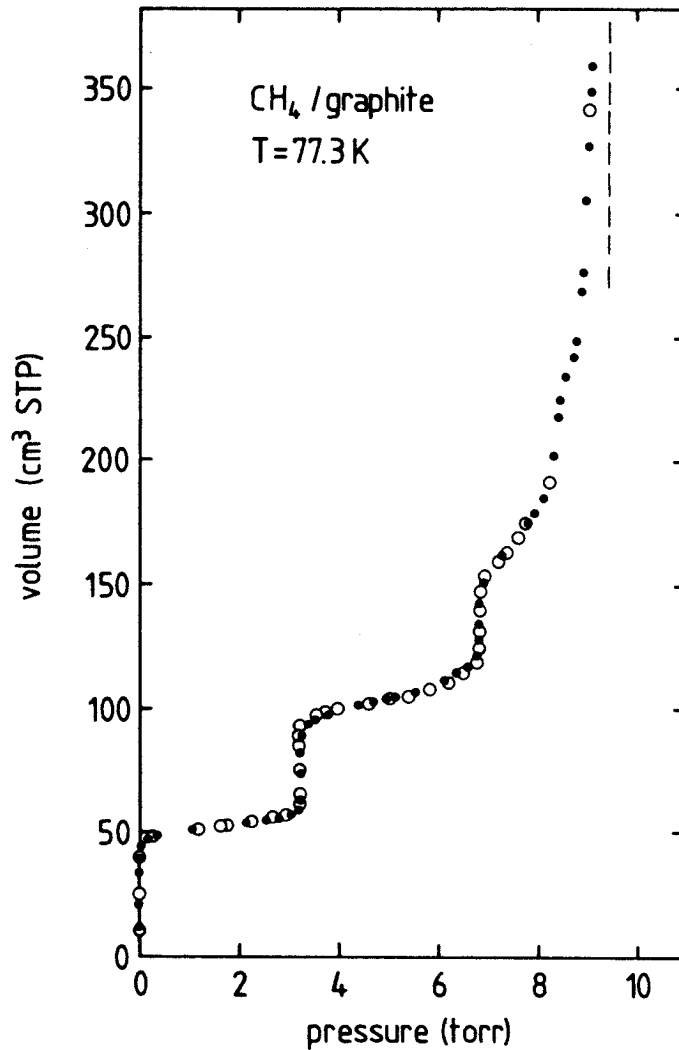


Abb.7.5

Adsorptionsisothermen dünner Methanfilme auf einem Graphit-Schaum (o) und auf exfoliiertem Graphit (Papyex) (•) für $T = 77.3$ K. Die Volumenangaben in cm^3 unter Normalbedingungen (STP) beziehen sich auf den in den Neutronen-Streumessungen verwendeten Graphit-Schaum; die Isotherme am Papyex wurde zum einfacheren Vergleich auf gleiche Höhe skaliert. Die gestrichelte, vertikale Linie bezeichnet den Dampfdruck des 3D-Methans für $T = 77.3$ K.

Gleichgewichtsdruck wesentlich ändert. Von einer Schicht zur nächsten nimmt der Einfluß des Substrats $|\Delta u(d_n)|$ jedoch sprunghaft ab, so daß sich auch der Dampfdruck p_n entsprechend Gl.(7.25) sprunghaft mit zunehmender Schichtdicke n dem 3D-Dampfdruck p_0 nähert. Diese sprunghafte Änderung des Dampfdrucks p_n führt zur Ausbildung der - im Idealfall waagerechten - Plateaus in Abb.7.5. Im Falle eines einfachen van-der-Waals-Paarpotentials ist $\Delta u(d_n) = -C_3/d^3 / 237$ (vgl. Gl.(2.5)). Geht man wie FHH von einem regelmäßigen Abstand zwischen den Schichten d_0 aus ($d = nd_0$), so folgt mit Gl.(7.25):

$$\ln\left(\frac{p_n}{p_0}\right) = -\frac{C_3}{k_B T d_0^3 n^3} = -\frac{\alpha}{T n^3} \quad (7.26)$$

Nach der einfachen FHH-Theorie ist also das Lagen- (oder FM-) Wachstum eines Adsorbatfilms charakterisiert durch eine treppenförmige Adsorptionsisotherme und eine Variation des Dampfdrucks des Adsorbatfilms entsprechend Gl.(7.26).

Aus Experimenten ist bekannt, daß Methan auf Gr(0001) bei Temperaturen oberhalb etwa 40 K ein Lagenwachstum - zumindest der ersten 14 Schichten /238/ - zeigt (in Abb.7.5 läßt sich dies für die ersten vier Schichten verfolgen). Lediglich in einem kleinen Temperaturbereich zwischen 90.48 K und dem Tripelpunkt bei 90.66 K ergeben sich Anzeichen einer unvollständigen Benetzung dickerer Methanfilme /239/. Dieses interessante Verhalten der CH₄-Filme wird als "Dewetting" bezeichnet. Auch die Frenkel-Halsey-Hill-Beziehung in Gl.(7.26) konnte für CH₄-Filme auf Graphit bestätigt werden: nach Thomy und Duval /234/ ist $\alpha = 590$ K ($T = 77$ K). Aus LEED-Isothermen erhält Gay /240/ für Temperaturen zwischen 35 und 40 K einen Wert von $\alpha = 615 \pm 44$ K. Beide Zahlen stimmen recht gut mit dem nach Gl.(7.26) berechneten Wert $\alpha = 492$ K überein, wenn die von Vidali und Cole /237/ berechnete Größe für C_3 und $d_0 = 3.4$ Å (3D-Methan, $T = 30$ K) verwendet wird. Mit dem von Philips /241/ berechneten Schichtabstand der untersten CH₄-Lagen ($a = 3.25$ Å, für $T = 30$ K) ergibt sich $\alpha = 565$ K in noch besserer Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Der eigentliche Zweck der Messung in Abb.7.5 war jedoch die Eichung und Charakterisierung der Oberfläche des in den Neutronenstreuemessungen verwendeten Graphit-Schaums. Zunächst erkennt man in Abb.7.5 beim Vergleich mit einem bewährten Papyex Graphit-Substrat /242/, daß die Methan-Adsorption auf beiden Pulversubstraten in gleicher Weise verläuft. Die steilen Adsorptionsflanken deuten auf eine hohe Qualität der Graphit-Oberfläche hin, d.h. auf glatte, große Flächen mit überwiegend (0001)-Orientierung. Die Verrundung der Stufenkanten ist zum einen durch Restdefekte bedingt, zum anderen durch physikalische Effekte wie die Kompression der beinahe vollen Schicht und die 2D-Kondensation der CH₄-Moleküle oberhalb einer kritischen Anfangsbelegung der nächsten Schicht. Ferner treten bei den für die Neutronenstreuung verwendeten, sehr dichten Pulversubstraten auch sogenannte *Kapillareffekte* auf. Dadurch wird insbesondere bei höherer Bedeckung, wo der Unterschied des chemischen Potentials aufeinanderfolgender Schichten immer geringer wird, die Ausbildung eines thermisch equilibrierten, allorts gleich dicken Films erschwert, was ebenfalls zu einer Verrundung der Stufen für $p \rightarrow p_0$ führt.

Schließlich gibt uns die Höhe der Plateaus in Abb.7.5 eine absolute Eichung der Bedeckung, bzw. das Monolagen-Volumenäquivalent an Methan: in diesem Fall entsprechen einer Monolage 52 cm^3 Methan unter Normalbedingungen (d.h. bei einem Druck von 760 torr und einer Temperatur von 0°C). Aus der Größe der Einheitszelle der CH_4 -Monolage auf Graphit /243/ ergibt sich für die nur ca. 30 cm^3 große und wenige Gramm schwere Graphit-Probe eine gesamte Oberfläche von 220 m^2 .

7.5 Selbstdiffusion in dünnen $\text{CH}_4(111)$ -Filmen

Die im folgenden beschriebenen Messungen /230/ wurden während einer einwöchigen Meßzeit am "Institut Laue Langevin" (ILL) in Grenoble am Neutronen-Flugzeitspektrometer IN5 durchgeführt (vgl. Abb.7.6). Für die Experimente wurde eine Neutronenwellenlänge $\lambda = 8 \text{ \AA}$ verwendet, entsprechend einer Primärenergie $E_i = 1.278 \text{ meV}$. Die Flugzeitspektren wurden mit Hilfe von zwanzig ^3He -Detektoreinheiten aufgenommen, die unter verschiedenen Streuwinkeln Θ im Bereich zwischen 22 und 120° angeordnet wurden; dies entspricht nach Gl.(7.9) einem Streuvektor im elastischen Peak ($\hbar\omega = 0$) von $Q = 0.30$ bis $1.36 \text{ \AA}^{-1}$. Die Energieauflösung betrug $27 \text{ } \mu\text{eV}$ bei dreiecksförmiger Auflösungsfunktion. Die Meßzeit pro Spektrum lag zwischen 6 und 12 Stunden.

Die verwendete Graphit-Probe wurde zunächst unter Vakuum bei 1000°C entgast, bevor sie in einen dünnwandigen Aluminiumbehälter transferiert wurde. Nach erneutem Ausheizen bei $\sim 200^\circ \text{C}$ wurde dann vor und nach den QENS-Messungen die Qualität der Probe durch Adsorptionsisothermen (vgl. Abb.7.5) kontrolliert. Nach der üblichen absoluten Eichung der Detektorempfindlichkeit mit Hilfe eines Vanadium-Standards wurde ein kompletter Satz von Neutronenspektren an der reinen Graphitprobe (bei 77.3 K) aufgenommen. Später wurden die einzelnen Spektren entsprechend normiert als Substratuntergrund von den Methanspektren subtrahiert. Anschließend wurden insgesamt zehn Schichten CH_4 - d.h. etwa 520 cm^3 STP Methan adsorbiert. Wie bereits erwähnt, wächst das Methan dabei Schicht-auf-Schicht zu einem hexagonalen $\text{CH}_4(111)$ -Film auf. Die Schichtdicke wurde auf die Desorption eines Teils des Methans in das "tote Volumen" (bedingt durch den steigenden Dampfdruck mit zunehmender Temperatur) korrigiert. Es wurden quasielastische Neutronenspektren bei etwa zehn verschiedenen Probentemperaturen im Bereich von 50 - 95 K aufgenommen; insbesondere im Bereich knapp unterhalb des Schmelzpunkts des 3D-Methans bei $T_M = 90.66 \text{ K}$. Die Temperatur der Probe wurde dabei über die bekannte Dampfdruckkurve des 3D-Methans geeicht (der Dampfdruck des 10 Schichten dicken CH_4 -Films p_{10} ist im Rahmen der relativen Meßgenauigkeit von $\sim 0.02 \text{ K}$ mit dem des 3D-Methans identisch /234/). Die absolute Meßgenauigkeit, bedingt durch einen möglichen Temperaturgradienten entlang des Probenbehälters, beträgt etwa 0.1 K .

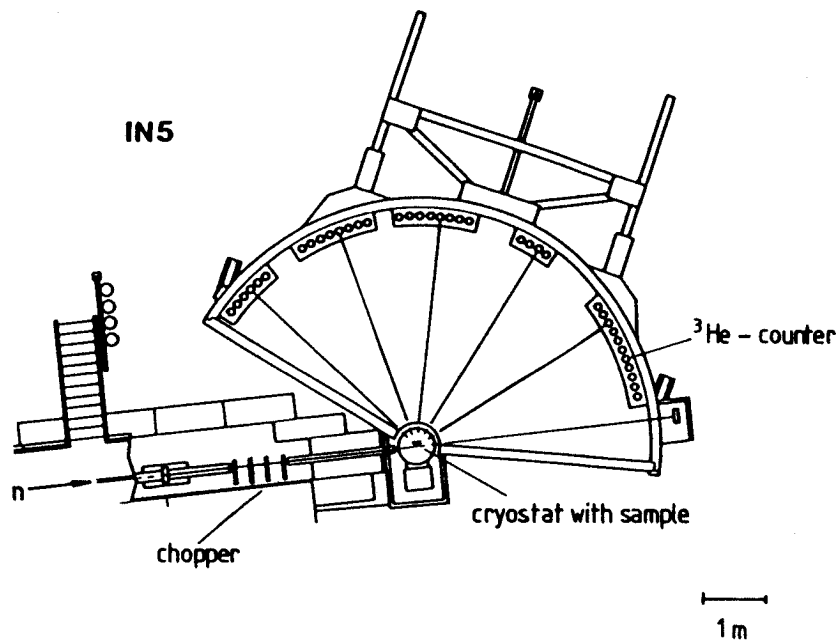


Abb.7.6

Schematische Darstellung des Neutronen-Flugzeitspektrometers IN5 im "Institut Laue Langevin" (ILL) in Grenoble (nach einer Übersicht aus der Broschüre "ILL - General Information and Regulations").

Abb.7.7 zeigt drei Spektren eines zehn Lagen dicken CH_4 -Films bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der 3D-Schmelztemperatur $T_M = 90.66 \text{ K}$. Während im ersten Spektrum das Streuprofil allein durch die dreiecksförmige Auflösungsfunktion des Spektrometers beschrieben werden kann, und damit die Streuung im Rahmen der Meßgenauigkeit $\Delta E_{\text{instr}} = 27 \mu\text{eV}$ elastisch ist, erkennt man im zweiten Spektrum (b), 1.5 K unterhalb T_M , bereits deutlich eine Verbreiterung im unteren Teil des elastischen Peaks. Diese Verbreiterung ist um mehrere Größenordnungen größer als man nach Gl.(7.14) ($\Delta E \sim 2\hbar DQ^2$) für die Diffusionskonstante des festen 3D-Methans $D = 6.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ /220/ und $Q = 0.59 \text{ \AA}^{-1}$ erwarten würde. Tatsächlich entspricht die beobachtete Verbreiterung von einigen 10 μeV eher einem Wert der Diffusionskonstanten im Bereich $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, wie er im flüssigen Methan gemessen wurde /220/. Demnach liegt ein Teil des Methans bereits unterhalb der Volumen-Schmelztemperatur in einem quasi-flüssigen Zustand vor. Das in Abb.7.7 erkennbare Verhalten ist somit ein direkter Hinweis auf ein Oberflächenschmelzen des $\text{CH}_4(111)$ -Films!

Aus diesem Grunde haben wir versucht, die QENS-Spektren durch ein Modell eines "Zwei-Phasen-Systems" quantitativ zu erklären, bei dem sich der Film aus einer festen CH_4 -Phase und einem darüberliegenden, quasi-flüssigen CH_4 -Oberflächenfilm

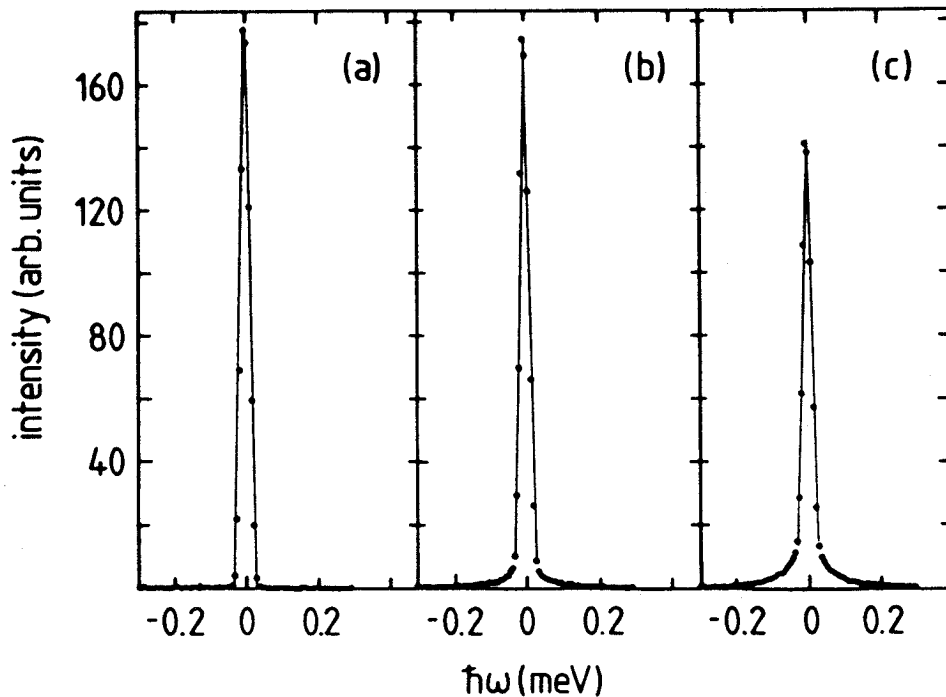


Abb.7.7

Quasielastische Neutronenstreuung von einem etwa 10 Lagen dicken CH_4 (111)-Film auf Graphit bei verschiedenen Temperaturen unterhalb T_M für $Q = 0.59 \text{ \AA}^{-1}$: $T = 50 \text{ K}$ (a), 89.1 K (b) und 90.1 K (c).

zusammensetzt. Als freie Parameter gehen dabei der temperaturabhängige Flüssigkeitsanteil x ($0 \leq x \leq 1$) und die Selbst-Diffusionskonstante D der Oberflächenschmelze ein. Darüber hinaus enthält die Q -Abhängigkeit der gemessenen Streufunktion nach Abschnitt 7.3 Information über die Details des Diffusionsprozesses.

Neben der quasielastischen Verbreiterung durch die translatorische Selbstdiffusion tritt zusätzlich eine schwache, dafür aber wesentlich breitere Struktur in den Spektren auf. Die zweite Komponente ist selbst bei tiefen Temperaturen $T \approx 50 \text{ K}$ vorhanden und nimmt als Funktion des Streuvektors mit wachsendem Q an Intensität zu (vgl. Abb.7.8). Dieser inkohärente Streuanteil hat seinen Ursprung in einer isotropen Rotation der CH_4 -Moleküle mit bekanntem Gyrationradius $r_0 = 1.09 \text{ \AA}$ [244]. Mit Hilfe von Gl.(7.16) und einem einzigen freien Parameter D_r läßt sich die Höhe des Untergrundes, die Abhängigkeit der Intensität vom Streuvektor sowie die energetische Linienform sehr gut beschreiben. Dies ist in Abb.7.8 für drei QENS-Spektren bei $T = 50 \text{ K}$ für verschiedene Streuvektoren Q gezeigt. Im Unterschied zum Streubeitrag der Translations-Diffusion ist die energetische Halbwertsbreite des Rotations-Untergrunds nur schwach Q -abhängig (siehe Abschnitt 7.2). Ausgehend von der An-

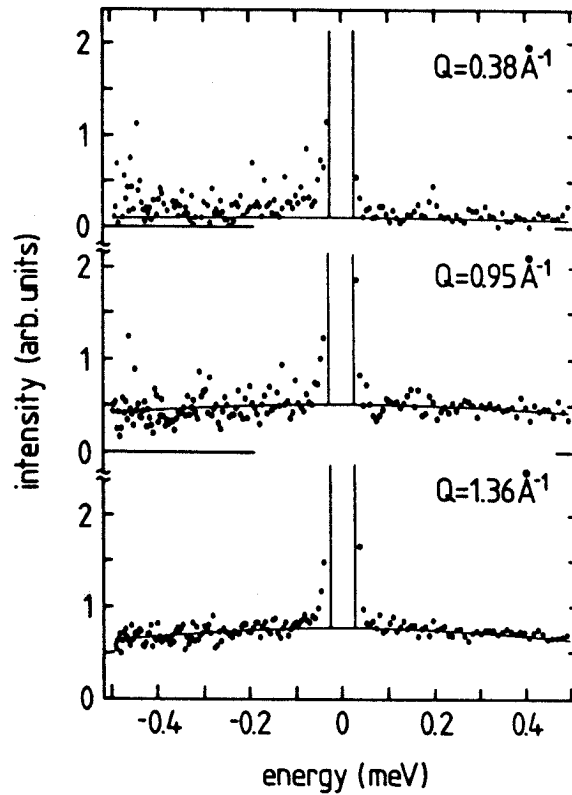


Abb.7.8

Unterer Teil der Streufunktion eines etwa 10 Lagen dicken $\text{CH}_4(111)$ -Films auf Graphit bei $T = 50 \text{ K}$ für verschiedene Streuvektoren Q (nach Abzug des Graphit-Streusignals). Die durchgezogenen Linien sind die theoretischen Streufunktionen, berechnet nach Gl.(7.28) für ein isotropes Rotations-Diffusionsmodell ($D_r = 8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$).

nahme der Unabhängigkeit der Translations- und Rotationsbewegung der CH_4 -Moleküle wurde der gleiche Wert D_r für die flüssige wie für die feste Phase angenommen. Wegen der geringen thermischen Aktivierungsenergie der Rotation ist D_r im Bereich der betrachteten hohen Temperaturen nahezu konstant. Die Anpassung an die gemessenen Spektren liefert $D_r = (8 \pm 1) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Interessanterweise liegt dieser Wert, der die Rotationsbewegung der CH_4 -Moleküle im dünnen Film beschreibt, zwischen dem für die CH_4 -Monoschicht auf Graphit bei 55 K gemessenen Wert $D_r \simeq 6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ /244/ und dem des 3D-Methans $D_r \simeq 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (für $T = 21 \text{ K}$) /245/.

Unter der Berücksichtigung der Selbstdiffusion und der isotropen Rotation ergibt sich folgende theoretische, quasielastische Streufunktion (siehe Abschnitt 7.2 und 7.3):

$$S(\vec{Q}, \omega) = (1 - x)A_s(Q, \omega) + xA_r(Q, \omega)L(\vec{Q}, \omega) \quad (7.27)$$

wobei A_s und A_l die isotrope Rotationsbewegung der Moleküle der festen bzw. flüssigen Phase beschreiben. Nach Gl.(7.16) ist

$$A_s(Q, \omega) = \{ j_0^2(Qr_0)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell+1) j_\ell^2(Qr_0) \frac{\ell(\ell+1)D_r}{[\ell(\ell+1)D_r]^2 + \omega^2} \} e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} \quad (7.28)$$

Dabei ist $\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$ der Debye-Waller-Faktor; im betrachteten Temperaturbereich beträgt die mittlere quadratische Auslenkung der Wasserstoffprotonen im CH_4 -Molekül $\langle u^2 \rangle \simeq 0.1 \text{ \AA}^2 / 246$. A_l erhält man aus A_s , indem man $\delta(\omega)$ durch 1 ersetzt; x bezeichnet den flüssigen, $(1-x)$ den festen CH_4 -Anteil. $L(\vec{Q}, \omega)$ ist bestimmt durch die Lorentzfunktion in Gl.(7.17). Allerdings ist wegen der willkürlichen Ausrichtung der Mikrokristallite des Graphit-Schaums über alle möglichen Orientierungen zu mitteln:

$$L(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\tau=0}^{\pi} \frac{f(Q_x, Q_y)}{[f(Q_x, Q_y)]^2 + \omega^2} \sin \tau \, d\tau \, d\varphi \quad (7.29)$$

Bedeckung (Lagen)	T(K)	x	quasi-flüssiger Anteil (Lagen)	D (10 ⁻⁵ cm ² /s)	τ (10 ⁻¹¹ s)
10	50	0	0		
10	76.4	0.07	0.7	1.5	3.0
9.9	81.1	0.10	1.0	2.2	2.0
9.8	84.1	0.12	1.2	2.2	2.0
9.7	87.1	0.14	1.4	3.5	1.3
9.6	88.1	0.17	1.6	4.0	1.1
9.6	89.1	0.20	2.0	4.0	1.1
9.5	90.1	0.43	4.1	4.0	
9.5	90.3	0.50	4.7	4.0	
9.4	90.6	0.52	4.9	2.5	
9.4	91.1	0.55	5.2	2.5	
9.3	92.1	0.60	5.6	2.5	

Tab.7.2

Ergebnisse der Auswertung der quasielastischen Neutronenspektren im Rahmen des "zwei-Phasen-Modells" einer festen $(1-x)$ und einer quasi-flüssigen (x) CH_4 -Phase.

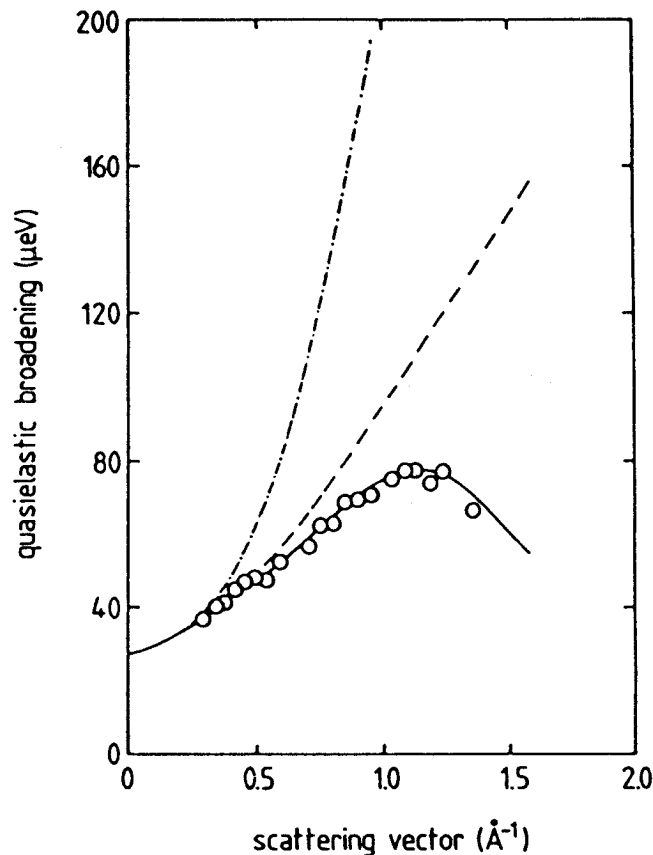


Abb.7.9

Halbwertsbreite des quasielastischen Streuanteils für verschiedene Diffusionsmodelle (integriert über alle möglichen Orientierungen der Oberflächen und gefaltet mit der dreiecksförmigen Auflösungsfunktion): hexagonales 2D-Sprungmodell (durchgezogene Linie, $D = a^2/4\tau$), isotropes 2D-Diffusionsmodell (gestrichelte Linie, $D = a^2/4\tau$) und isotrope 3D-Diffusion (strichpunktirt, $D = a^2/6\tau$) für $\tau = 2 \times 10^{-11}$ s. Experimentelle Ergebnisse (o) für einen ~ 1.2 Monolagen dünnen, quasi-flüssigen Oberflächenfilm bei $T = 84.1$ K.

mit $Q_x = Q \sin \tau \sin \varphi$ und $Q_y = Q \sin \tau \cos \varphi$. Zum Schluß muß die gesamte Streufunktion in Gl.(7.27) noch mit der dreiecksförmigen Auflösungsfunktion des Spektrometers gefaltet werden. Die Integrationen lassen sich teilweise analytisch durchführen, teilweise müssen sie numerisch berechnet werden. Dies geschieht mit einem für diesen Zweck entwickelten Computerprogramm: Nach Vorgabe eines bestimmten Diffusionsmodells wird die resultierende Streufunktion berechnet, mit den gemessenen Spektren verglichen und durch Variation der Parameter x und D an die experimentellen Daten angepaßt.

Abb.7.9 zeigt die Variation der Halbwertsbreite der nach Gl.(7.29) gemittelten und mit der Auflösungsfunktion gefalteten Streufunktionen für verschiedene Diffusionsmodelle (siehe Abschnitt 7.3): das isotrope Diffusionsmodell in 3D ($f(Q_x, Q_y) = DQ^2$, $D = a^2/6\tau$) und 2D ($f(Q_x, Q_y) = DQ^2 \sin \tau$, $D = a^2/4\tau$) sowie das

hexagonale 2D-Sprungmodell nach Gl.(7.23). Während für kleine Q die instrumentelle Auflösung und das für $Q \rightarrow 0$ asymptotisch gleiche, parabolische Verhalten eine Entscheidung zwischen den Diffusionsmodellen kaum zulassen, erkennt man deutliche Abweichungen der Halbwertsbreiten bei höheren Streuvektoren Q .

Tatsächlich lassen sich aus den experimentellen Spektren für $Q \lesssim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ unabhängig von der speziellen Natur der Diffusion die 2D-Diffusionskonstanten nach dem einfachen (numerisch weniger aufwendigen) isotropen 2D-Diffusionsmodell bestimmen. Die so erhaltenen Werte für x und D sind in Tab.7.2 zusammengefaßt. Für Temperaturen oberhalb des 3D-Schmelzpunktes $T_M = 90.66 \text{ K}$ wurde die Diffusionskonstante nach dem isotropen 3D-Diffusionsmodell bestimmt ($D = a^2/6\tau$ statt $D = a^2/4\tau$). Dabei bleibt unberücksichtigt, daß der Übergang zwischen reiner 2D- und vollständiger 3D-Diffusion nicht abrupt, sondern kontinuierlich ist.

Für Streuvektoren $Q \gtrsim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ lassen sich aus dem Vergleich mit den theoretischen Streufunktionen detailliertere Aussagen über die Natur der Selbstdiffusion der CH_4 -Moleküle in der flüssigen Oberflächenphase machen:

1. Für Temperaturen bis etwa 89 K, wo der flüssige Teil ein bis zwei CH_4 -Schichten ausmacht, lassen sich die Spektren sehr gut im Rahmen eines hexagonalen Sprungmodells auf nächste Nachbarplätze (Sprunglänge $a = 4.25 \text{ \AA}$) beschreiben. Dies wird in Abb.7.9 für $T = 84.1 \text{ K}$ beim Vergleich der Variation der gemessenen mit der theoretisch berechneten Halbwertsbreite des quasielastischen Streubeitrags deutlich. Abb.7.10 zeigt einige bei dieser Temperatur aufgenommene QENS-Spektren für verschiedene Streuvektoren Q mit den zugehörigen theoretischen Kurven. Aus der Anpassung ergibt sich in diesem Fall ein flüssiger Teil $x = 0.12$ und eine Sprung-Diffusionskonstante $D = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, entsprechend einer mittleren Verweilzeit $\tau = 2.0 \times 10^{-11} \text{ s}$. Für die Rotationsbewegung wurde wieder $D_r = 8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ verwendet ¹².
2. Oberhalb $T \simeq 89 \text{ K}$ kann die Variation der Halbwertsbreite des Streubeitrags des quasi-flüssigen Oberflächenfilms nicht mehr durch eine 2D-Sprungdiffusion erklärt werden: Die gemessenen Halbwertsbreiten nehmen bei mittleren und hohen Streuvektoren noch deutlich zu; tatsächlich fallen die experimentellen Daten ziemlich gut in den Bereich der nach dem isotropen 2D-Diffusionsmodell zu erwartenden Halbwertsbreite und Linienform. Höchstwahrscheinlich handelt es sich hierbei eher um eine zufällige Koinzidenz, die durch den kontinuierlichen

¹² Ein weiterer Hinweis auf die Gültigkeit des isotropen Rotationsmodells ist die korrekte Wiedergabe der relativen Intensität des elastischen Anteils durch den charakteristischen Term $j_0^2(Qr_0) \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$ in Gl.(7.28).

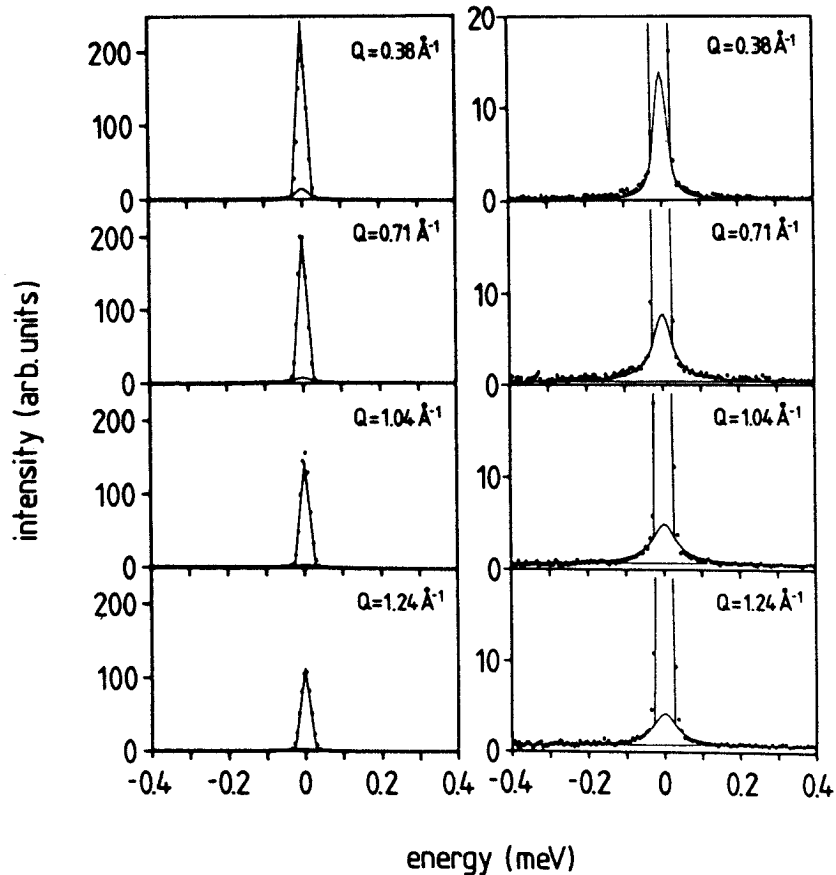


Abb.7.10

Quasielastische Neutronenspektren von einem ca. 10 Lagen dicken $\text{CH}_4(111)$ -Films auf Graphit bei $T = 84.1 \text{ K}$ für verschiedene Streuvektoren Q . Gesamte Spektren (links) und vergrößerte Ausschnitte (rechts). Berechnete Streufunktionen für das hexagonale 2D-Sprung-Diffusionsmodells ($\tau = 2 \times 10^{-11} \text{ s}$) sind als durchgezogene Linien eingetragen. Der dreiecksförmige Anteil entspricht dem festen, die darunterliegende verbreiterte Struktur dem flüssigen Teil ($x = 0.12$) des CH_4 -Films. Der bei höheren Werten erkennbare Untergrund rührt von der (isotropen) Rotation der CH_4 -Moleküle her ($D_r = 8 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$).

Übergang vom 2D-Sprungverhalten zur isotropen Diffusion der 3D-Flüssigkeit hervorgerufen wird (vgl. Abb.7.9).

3. Oberhalb des 3D-Schmelzpunktes tritt dann die in einer regulären Flüssigkeit zu erwartende isotrope 3D-Diffusion auf. Dies ist in Abb.7.11 an einigen QENS-Spektren eines etwa 20 Lagen dicken CH_4 -Films gezeigt. Wie man sieht, lassen sich die Profile und Halbwertsbreiten über den gesamten Q -Bereich durch das isotrope 3D-Diffusionsmodell mit einer einfachen Lorentzfunktion beschreiben ($L(\vec{Q}, \omega) = 1/\pi [DQ^2/(D^2Q^4 + \omega^2)]$), mit $D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß, obwohl $T > T_M$ ist, der flüssige Anteil x nicht 1,

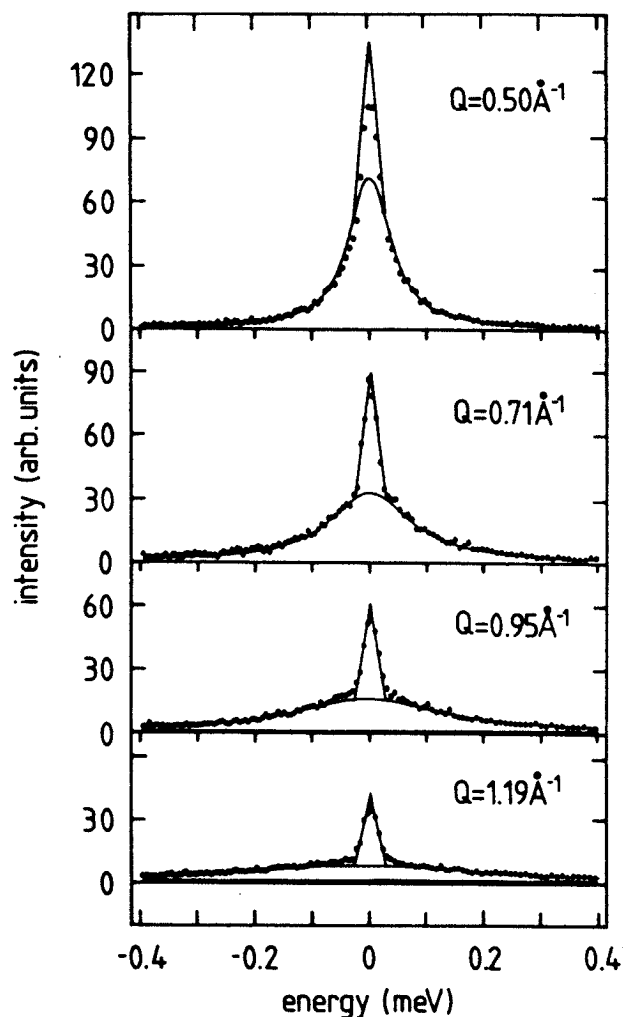


Abb.7.11

Quasielastische Neutronenspektren eines etwa 20 Lagen dicken CH_4 (111)-Films auf Graphit oberhalb des Schmelzpunkts ($T = 94.1 \text{ K}$). Berechnete Streufunktionen (durchgezogene Linien) für das isotrope 3D-Diffusionsmodell ($D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). Der unverbreiterte, elastische Anteil entspricht einer festen CH_4 -Phase von ~ 3 Lagen ($x = 0.85$).

sondern $x \approx 0.85$ beträgt. Die drei untersten CH_4 -Lagen sind demnach immer noch "fest". Offensichtlich ist die Bindung der CH_4 -Moleküle an das Graphit-Substrat stärker als die Bindung zwischen zwei Methan-Schichten; dadurch schmelzen die vom Substrateinfluss betroffenen unteren CH_4 -Schichten erst oberhalb der Schmelztemperatur des gewöhnlichen Methan-Kristalls.

7.6 Vergleich des Schmelzübergangs auf der (111) und der (100)

Fläche

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir gezeigt, daß entgegen anderslautenden Vermutungen /217/ auch die (111)-Fläche des Methans Oberflächenschmelzen zeigt. Somit wurde tatsächlich bei *allen* bisher untersuchten (111)-Oberflächen der van-der-Waals-Kristalle ein solcher kontinuierlicher Schmelzübergang unterhalb der 3D-Schmelztemperatur beobachtet.

In Abschnitt 7.1 wurde bereits erwähnt, daß dem Oberflächenschmelzen der (111)-Flächen der van-der-Waals-Kristalle vermutlich ein Rauigkeitsübergang vorausgehen muß. Tatsächlich gibt es aus Messungen der spezifischen Wärme /247/ und aus volumetrischen Messungen /248/ Anzeichen eines solchen, möglichen Rauigkeitsübergangs der (111)-Fläche des Methans. Allerdings ist der Wert der Rauigkeitstemperatur umstritten: während Hamilton und Goodstein T_R mit 78 K angeben, finden Larher und Angerand $T_R = 87$ K. Aus unseren QENS-Messungen läßt sich experimentell keine direkte Aussage über einen möglichen Rauigkeitsübergang machen, da die inkohärente Neutronenstreuung nicht auf die Struktur des CH_4 -Films empfindlich ist. Andererseits ist aber zu erwarten, daß durch den Rauigkeitsübergang Defektatome (z.B. Kinkatome und Adatome) mit einer erhöhten Mobilität entstehen /249/. Diese Mobilität könnte für die beobachtete quasielastische Verbreiterung im Temperaturbereich 77-87 K ($x \lesssim 0.1$) verantwortlich sein. Der bei $T \simeq 87$ K einsetzende, plötzliche Anstieg von x und D entspräche dann dem eigentlichen Einsatz des Oberflächenschmelzens. Wir können also die scheinbar widersprüchlichen Aussagen von Hamilton und Larher in diesem Sinne zusammenführen: Die Anomalie der spezifischen Wärme bei $T = 78$ K /247/ entspricht vermutlich einem Rauigkeitsübergang, während die gemessene Verrundung der Adsorptionsisothermen bei $T = 87$ K /248/ durch das Schmelzen der Oberfläche hervorgerufen wird.

Interessant ist der Vergleich des Schmelzvorgangs des CH_4 (111)-Kristalls mit dem der quadratischen (offeneren) CH_4 (100)-Oberfläche. Das Schmelzen dünner CH_4 (100)-Filme wurde kürzlich von Bienfait et al. /221/ ebenfalls mit Hilfe der QENS untersucht, wobei die (100)-Orientierung des CH_4 durch das MgO (100)-Pulversubstrat vorgegeben wird /250/. Auch beim CH_4 (100)-Film wurde Oberflächenschmelzen beobachtet. Im übrigen zeigt auch hier der 1-2 Lagen dicke Flüssigkeitsfilm Sprungdiffusion - auf dem quadratischen (100)-Gitter entsprechend Gl.(7.19). Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die Diffusionskonstante der Oberflächenschmelze im (111)- wie im (100)-Film sehr ähnlich ist, daß aber das Oberflächenschmelzen auf der (100)-Fläche etwa 5 K früher einsetzt als auf der (111)-Fläche. Dies ist in Abb.7.12 im Vergleich der Ergebnisse beider CH_4 -Flächen dargestellt.

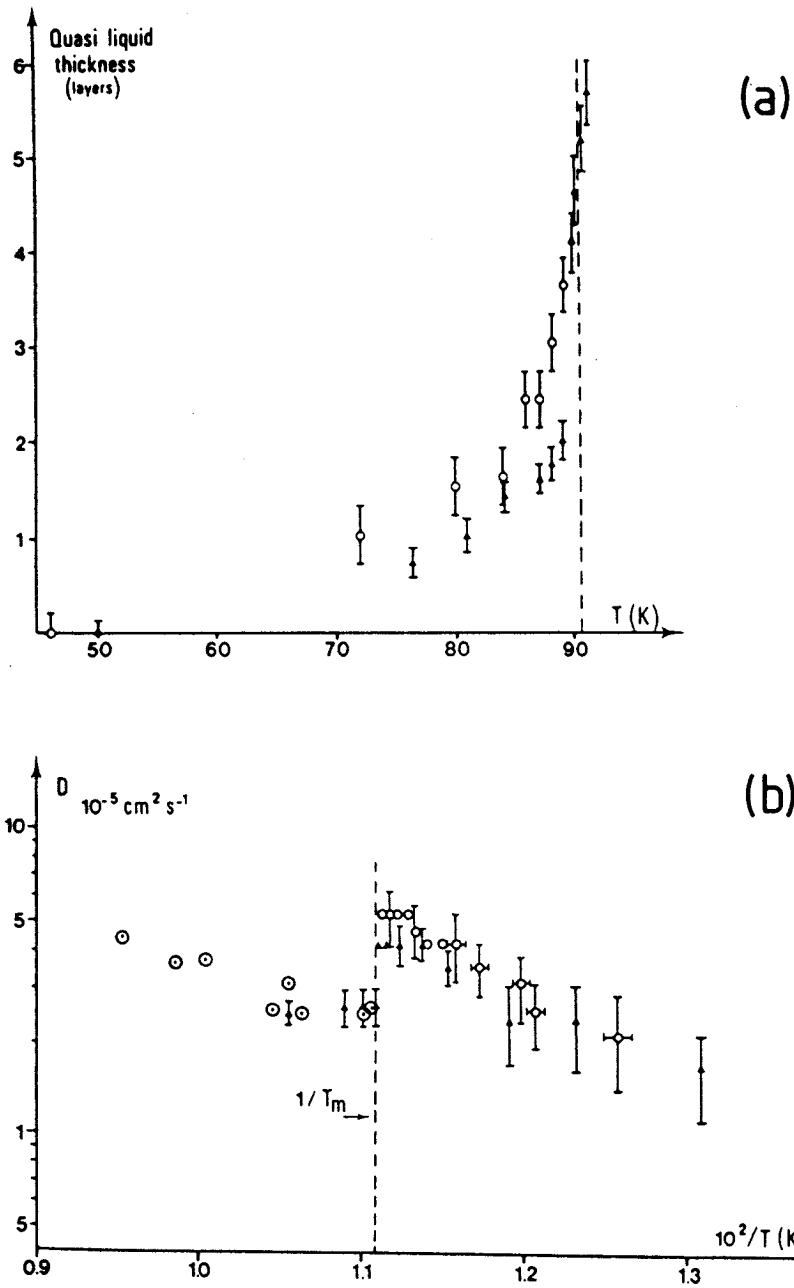


Abb.7.12

Dicke des quasi-flüssigen Methanfilms als Funktion der Temperatur (a) und Arrhenius-Plot der Diffusionskonstante des quasi-flüssigen Films (b). Dreiecke beziehen sich auf die Messungen der $\text{CH}_4(111)$ -Filme auf Graphit (vgl. Tab.7.2), kleine offene Kreise auf $\text{CH}_4(100)$ -Filme auf MgO /221/. Größere Kreise mit einem Punkt in der Mitte entsprechen gemessenen Werten der Diffusionskonstante in flüssigem 3D-Methan /220,221,224,246/.

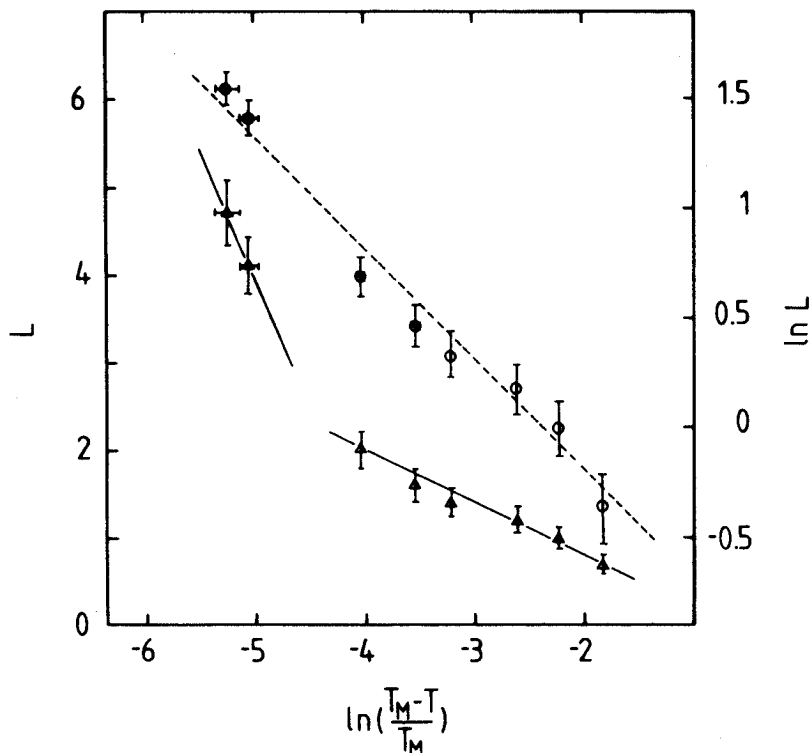


Abb.7.13

Dicke des quasi-flüssigen Methanfilms als Funktion der reduzierten Temperatur in doppelt-logarithmischer Darstellung (Kreise) und semi-logarithmischer Auftragung (Dreiecke). Die gestrichelte Linie entspricht einem Potenzgesetz mit Exponent $-1/2$, die durchgezogene Linie einer logarithmischen Divergenz der Schichtdicke.

Zum Schluß bleibt noch die Frage nach der Variation der Schichtdicke als Funktion der Temperatur (vgl. Abschnitt 7.1 und Gl.(7.4,5)). Leider reicht die Meßgenauigkeit der QENS-Daten und die geringe Zahl der Meßpunkte in einem relativ kleinen Bereich von $\ln(T_M - T)/T_M$ nicht aus, um hier eine eindeutige Aussage zu treffen. Zunächst etwas überraschend für einen van-der-Waals-Kristall, scheinen die in /221/ gemessenen Schichtdicken für die $\text{CH}_4(100)$ -Filme einem logarithmischen Verhalten entsprechend Gl.(7.4) zu folgen /210/. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine effektive kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Grenzflächen im Falle eines sehr dünnen quasi-flüssigen Oberflächenfilms. Nach /209/ erwartet man erst bei größeren Schichtdicken schließlich einen Übergang zu dem "langreichweitigen" algebraischen Verhalten.

Im Falle des $\text{CH}_4(111)$ ergibt sich aus den Werten für x und D in Tab.7.2 das in Abb.7.13 gezeigte Bild. Ohne weiteres läßt sich hier keine einfache Korrelation entsprechend Gl.(7.4) oder (7.5) erkennen: Einerseits lassen sich die Meßpunkte durch ein algebraisches Verhalten $L \sim [(T_M - T)/T_M]^{-1/2}$ beschreiben. Allerdings ist uns für den Exponent $-1/2$ (entsprechend einer effektiven Wechselwirkung $\sim r^{-4}$) keine phy-

sikalische Interpretation bekannt. Andererseits wären die experimentellen Daten auch mit einem Übergang von einer anfänglich logarithmischen zu einer (steileren) algebraischen Divergenz bei einer reduzierten Temperatur $(T_M - T)/T_M \simeq 1 \times 10^{-2}$ und einer "kritischen" Schichtdicke von 2-3 Lagen verträglich.

8.0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Festkörperoberflächen und dünnen, physisorbierten Filmen untersucht. Dazu wurden He-Streumessungen an der reinen Cu(110)-Oberfläche sowie an Edelgasfilmen auf der Pt(111)-Fläche durchgeführt. Ferner wurde das Schmelzen von physisorbierten Methanfilmen auf Graphit mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Untersuchung der Gitterdynamik der Cu(110)-Oberfläche zeigt, daß an der Oberfläche eine erhebliche Änderung des Volumen-Kraftfeldes auftritt. Insbesondere führt die ausgeprägte Relaxation der Cu(110)-Oberfläche ($\Delta d_{12} = -7.5\%$ und $\Delta d_{23} = +2.5\%$) zu einer Änderung der Kraftkonstanten zwischen den obersten Atomlagen. Im Rahmen eines Zentralkraftmodells mit Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen läßt sich der Einfluß der Relaxation durch eine einfache Skalierung zwischen Interlagen-Kraftkonstante und geändertem Netzebenenabstand beschreiben. Eine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Phononendispersionskurven wird durch eine zusätzliche Anpassung der lateralen Kraftkonstanten in der obersten Schicht erreicht. Die daraus resultierende, stark anisotrope Oberflächenspannung und eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn entlang der [001]-Richtung kennzeichnet die asymmetrische, verhältnismäßig offene Struktur der (110)-Fläche.

Weiterhin wurde das thermische Verhalten der Cu(110)-Fläche untersucht. Dabei wurde eine thermische Anomalie der Cu(110)-Fläche beobachtet, die sich in einer starken Abnahme der kohärent gestreuten He-Beugungsintensitäten oberhalb ~ 550 K bemerkbar macht. Eine Analyse der He-Beugungsprofile sowie der diffus elastisch gestreuten Intensität zeigt jedoch, daß diese Anomalie nicht auf eine strukturelle Änderung auf der Cu(110)-Oberfläche zurückzuführen ist; insbesondere kann ein thermischer Rauigkeitsübergang unterhalb 900 K ausgeschlossen werden. Unterstützt durch Messungen der inelastischen He-Intensität läßt sich stattdessen das beobachtete thermische Verhalten durch eine erhöhte Oberflächenanharmonizität und einen damit verbundenen starken Anstieg der mittleren quadratischen Auslenkung der Oberflächenatome erklären. Dieses Resultat wird in einem Vergleich mit theoretischen Berechnungen des dynamischen He-Streuquerschnitts bestätigt. Durch Anpassung an die experimentellen Daten lassen sich quantitative Aussagen über das Ausmaß der Oberflächenanharmonizität gewinnen.

- Die Submonolagen der Edelgase Ar, Kr und Xe auf der Pt(111)-Fläche zeigen eine Vielzahl zweidimensionaler Phasen und struktureller Phasenübergänge, die sich einfach mit Hilfe der He-Beugung charakterisieren lassen. Insbesondere wurden erstmals sogenannte höher-Ordnungs-kommensurable (HOC-) Phasen in Kr- und Ar-Monoschichten auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet. Als Kriterium zur Unterscheidung kommensurabler und inkommensurabler Phasen dient dabei die in beiden Phasen unterschiedliche thermische Ausdehnung. Aus der Überstruktur der He-Beugungsmuster folgt, daß es sich im Falle des Kr um eine $(5 \times 5)R0^\circ$ -HOC Struktur mit einer 12-atomigen Basis und beim Ar um eine $(3 \times 3)R0^\circ$ Einheitszelle mit insgesamt 9 Ar-Atomen handelt. In beiden Fällen entsteht die HOC-Phase oberhalb einer kritischen Bedeckung Θ_c (0.85 ML für Kr und 0.75 ML für Ar) durch Kompression der bei niedriger Bedeckung vorliegenden Struktur in einem Phasenübergang erster Ordnung. Während beim Kr die Phase bei niedriger Bedeckung inkommensurabel ist, treten beim Ar weitere - wenn auch weniger wohlgeordnete - eingerastete HOC-Phasen auf.

Messungen an der mit Fremdatomen (H, CO und Xe) vorbelegten Pt(111)-Fläche zeigen, daß die Struktur der Kr- und Ar-Adsichten empfindlich durch das Vorhandensein geringster Mengen von Verunreinigungen beeinflusst wird: Fremdatom-Konzentrationen $\lesssim 0.2\%$ einer Monolage reichen aus, um die azimutale Orientierung der nachfolgend adsorbierten Schicht relativ zum Substrat um 30° gegenüber der Orientierung auf der reinen Fläche zu drehen. Die Verwendung verschiedener Spezies (H, CO und Xe) und eine durch die Präparation bedingte, unterschiedliche Verteilung der Fremdatome auf der Pt(111)-Fläche zeigen, daß nicht die chemische Natur der Verunreinigung, sondern die Belegung der Stufen auf der Pt(111)-Oberfläche für das geänderte Wachstumsverhalten der Kr- und Ar-Adsicht verantwortlich ist.

Am Beispiel dünner adsorbierter Edelgasfilme auf der Pt(111)-Fläche wurde gezeigt, wie die Struktur mit der Gitterdynamik der Multilagenfilme verknüpft ist: Die vorwiegend vertikal polarisierten Oberflächenphononen der Edelgasfilme zeigen eine stufenweise Evolution vom einfachen dispersionslosen Schwingungsverhalten der Atome in der Monoschicht bis hin zur Dispersion der Rayleighwelle des 25ML-dicken Edelgasfilms. Die beobachtete schichtdickespezifische Phononendispersion kennzeichnet das Schicht-auf-Schicht-Wachstum der Edelgasfilme.

Interessanterweise beobachtet man eine starke Kopplung zwischen den Edelgasfilmen und dem Pt(111)-Substrat, die sich in der Hybridisierung der Adsichtmode und der Pt-Rayleighwelle und einer Energieverbreiterung der Adsichtphononen durch die dissipative Ankopplung an die Pt-Volumenphononen bemerkbar macht. Erstmals konnte auch der theoretisch vorhergesagte Einfluß der van-Hove-Singularität der projizierten Zustandsdichte der

Volumenphononen des Substrats an der longitudinalen Bandkante für die Ar-Monolage auf der Pt(111)-Fläche nachgewiesen werden. Neben der Kopplung an das Substrat wurde eine Verbreiterung der Adsichtphononen der Multilagen am Zonenrand und eine Zunahme dieser Verbreiterung mit steigender Oberflächentemperatur beobachtet, bedingt durch die anharmonischen Kopplungsterme innerhalb der Edelgasschicht. Im Rahmen eines erweiterten gitterdynamischen Modells, in dem das Pt-Substrat als elastisches Kontinuum betrachtet wird und neben der Kopplung an das Substrat auch anharmonische Beiträge der Edelgas-Paarwechselwirkung innerhalb der Schicht berücksichtigt werden, ergibt sich eine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Als Modellsysteme zum Studium zweidimensionaler, ungeordneter Systeme und Legierungen wurden die binären Edelgasmischungen Kr-Xe, Ar-Kr und Ar-Xe auf der Pt(111)-Fläche untersucht. Oberhalb einer kritischen Mischungstemperatur bilden alle Systeme vollständige, stochastische 2D-Mischungen. Während bei den Kr-Xe- und Ar-Kr-Mischungen eine quasikristalline Struktur entsteht (mit einer Korrelationslänge $\gtrsim 40 \text{ \AA}$), bildet die Ar-Xe-Mischung eine amorphe Phase unter Verlust der quasi-langreichweitigen Positionskorrelation. Dieses Verhalten läßt sich einfach durch das unterschiedliche Radienverhältnis der jeweiligen Komponenten erklären, was im Falle der Ar-Kr- und Kr-Xe-Mischung 0.93 bzw. 0.92 beträgt, bei der Ar-Xe-Mischung dagegen 0.85. Die wohlgeordneten stochastischen Mischungen werden durch ein "mittleres Gitter" charakterisiert; der "mittlere Gitterparameter" hängt in einem einfachen linearen Zusammenhang vom Mischungsverhältnis beider Komponenten ab (Vegardsches Gesetz). Trotz der abnehmenden Positionsordnung zeigen alle Mischungen azimuthal wohlorientierte Strukturen. Allerdings ist diese Orientierung mit der des Pt(111)-Substrat gleicher hexagonaler Symmetrie korreliert, so daß es sich bei der beobachteten Orientierungsordnung nicht notwendigerweise um einen *intrinsischen*, hexatischen Charakter der 2D-Edelgasmischungen handelt.

Im Falle der $\text{Ar}_{1/2}\text{Kr}_{1/2}$ Mischung wurde der Mischungsübergang bei einer kritischen Mischungstemperatur $T_c \simeq 31 \text{ K}$ verfolgt: Bei tiefen Temperaturen bilden sich nach sukzessiver Adsorption der beiden Komponenten Kr und Ar zwei getrennte Phasen entsprechend einer unvollständigen Mischung mit Mischungslücke. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man eine verstärkte Interdiffusion, wobei jedoch vermehrt Kr im Ar als umgekehrt gelöst wird. Erst oberhalb T_c tritt eine vollständige Mischbarkeit auf.

- Der letzte Teil der Arbeit befaßt sich mit dem Schmelzen dünner CH_4 (111)-Filme auf der Gr(0001)-Oberfläche. Dazu wurde mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung die Mobilität der CH_4 -Moleküle untersucht: Im Temperaturbereich zwischen 76 und 89 K beobachtet man einen 1-2 Lagen dünnen Oberflä-

chenfilm, der eine Diffusionskonstante von $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ besitzt, ähnlich der einer CH_4 -Flüssigkeit. Die Bewegung der CH_4 -Moleküle läßt sich in diesem Bereich durch ein 2D-Sprungdiffusionsmodell einer Gittergasflüssigkeit beschreiben. Oberhalb $\sim 88 \text{ K}$ nimmt die Zahl der geschmolzenen Schichten mit Annäherung an den 3D-Schmelzpunkt $T_M = 90.66 \text{ K}$ stark zu; die Diffusion geht kontinuierlich in das isotrope, homogene Verhalten einer 3D-Flüssigkeit über. Damit ist bewiesen, daß auch die dichtgepackte (111)-Fläche des CH_4 -van-der-Waals-Kristalls Oberflächenschmelzen aufweist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der $\text{CH}_4(100)$ -Filme auf der $\text{MgO}(100)$ -Fläche zeigt, daß die Diffusionskonstanten der flüssigen Oberflächenphase in beiden Fällen sehr ähnlich sind; allerdings setzt das Oberflächenschmelzen beim $\text{CH}_4(100)$ bereits etwa 5 K früher ein als auf der $\text{CH}_4(111)$ -Oberfläche.

Literaturverzeichnis

1. R. E. Peierls, *Helv. Phys. Acta Suppl.* 7, 81 (1934); L. D. Landau in *Collected Papers of L. D. Landau*, Hrsg. D. ter Haar (Gordon and Breach, New York, 1965), p.201
2. W. Gebhard und U. Krey, in *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (F. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1980)
3. J. M. Kosterlitz und D. J. Thouless, *J. Phys. C* 6, 1181 (1973)
4. R. J. Birgeneau und P. M. Horn, *Science* 232, 329 (1986)
5. *Rare Gas Solids*, Hrsg. M. L. Klein und J. A. Venables (Academic Press, London, 1977)
6. G. Ertl und J. Küppers, in *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985)
7. R. K. Thomas, in *Scattering Techniques for the Study of Inorganic Solids and Liquids* (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 251
8. J. Als-Nielsen, in *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Hrsg. W. Schommers und P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin, 1987), p. 181
9. G. Comsa, K. Kern, D. Manson und B. Poelsema, *Surface Investigations by He-Scattering* (Springer, Berlin, in Vorbereitung)
10. P. K. Hansma und J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* 61, R1 (1987)
11. *Structural Phase Transitions*, Hrsg. K. A. Müller und H. Thomas (Springer, Berlin, 1981)
12. *Dynamics of Solids and Liquids*, Hrsg. S.W. Lovesey und T. Springer (Springer, Berlin, 1976)
13. F. Knauer und O. Stern, *Z. Physik* 53, 779 (1929); O. Stern, *Naturwissenschaften* 17, 391 (1929); I. Esterman und O. Stern, *Z. Physik* 61, 95 (1930)
14. T. H. Johnson, *Phys. Rev. B* 37, 847 (1931)
15. A. Kantrowitz und J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.* 22, 328 (1951); J. B. Anderson und J. B. Fenn, *Phys. Fluids* 8, 780 (1965)
16. J. P. Toennies und K. Winkelmann, *J. Chem. Phys.* 66, 3965 (1977)
17. N. Esbjerg und J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 45, 807 (1980); M. Manninen, J. K. Nørskov, M. J. Puska und C. Umrigar, *Phys. Rev. B* 29, 2314 (1984)
18. U. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini und G. E. Tommei, *Surf. Sci.* 48, 649 (1975); G. Armand und J. R. Manson, *Phys. Rev. B* 18, 6510 (1978)
19. N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, in *Solid State Physics* (Holt Saunders, New York, 1976), Kapitel 4 und 5
20. K. H. Rieder, *Surf. Sci.* 117, 13 (1982)
21. K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* 27, 7799 (1983)
22. H. Chow, *Surf. Sci.* 62, 487 (1977); R. B. Laughlin, *Phys. Rev. B* 25, 2222 (1982)
23. H. Jónsson, J. H. Weare, T. H. Ellis, G. Scoles und U. Valbusa, *Phys. Rev. B* 30, 4203 (1984)

24. H. Jónsson und J. H. Weare, Faraday Discuss. Chem. Soc. 80, 1 (1985)
25. V. Bortolani, G. Santoro, U. Harten und J. P. Toennies, Surf. Sci. 148, 82 (1984); G. Santoro, A. Franchini, V. Bortolani, U. Harten, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Surf. Sci. 183, 180 (1987)
26. V. Celli, G. Benedek, U. Harten, J. P. Toennies, R. B. Doak und V. Bortolani, Surf. Sci. 143, L376 (1984); V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli und G. Santoro, Phys. Rev. Lett. 52, 429 (1983)
27. S. S. Fisher und J. R. Bledsoe, J. Vac. Sci. Technol. 9, 808 (1971) und Surf. Sci. 46, 129 (1974)
28. R. David, K. Kern, P. Zeppenfeld und G. Comsa, Rev. Sci. Instrum. 57, 2771 (1986)
29. K. Kern, Diplomarbeit, Uni Bonn (1984)
30. G. Wilhelmi und F. Gompf, Nucl. Instrum. Methods 81, 36 (1970); D. L. Price und K. Sköld, Nucl. Instrum. Methods 82, 208 (1970); G. Comsa, R. David und B. J. Schumacher, Rev. Sci. Instrum. 52, 789 (1981)
31. P. Zeppenfeld, Diplomarbeit, Uni Bonn (1986)
32. L. K. Verheij und P. Zeppenfeld, Rev. Sci. Instrum. 58, 2138 (1987)
33. U. Linke und B. Poelsema, J. Phys. E 18, 26 (1985)
34. B. Poelsema, R. L. Palmer, G. Mechttersheimer und G. Comsa, Surf. Sci. 117, 60 (1982); L. K. Verheij, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 162, 858 (1985)
35. J. E. Inglesfield, Prog. Surf. Sci. 20, 105 (1985)
36. K. Müller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 184 (1986)
37. F. Jona und P. M. Marcus, in *The Structure of Surfaces II*, Hrsg. J. F. van der Veen und M. A. van Hove (Springer, Berlin, 1988), p. 90
38. J. W. M. Frenken, J. F. van der Veen, R. N. Barnett, U. Landman und C. L. Cleveland, Surf. Sci. 172, 319 (1986)
39. M. W. Finnis und V. Heine, J. Phys. F 4, L37 (1974)
40. U. Landman, R. N. Hill und M. Mostoller, Phys. Rev. B 21, 448 (1980)
41. U. Landman, R. N. Barnett, C. L. Cleveland und R. H. Rast, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 1574 (1985)
42. C. M. Chan, M. A. van Hove, W. H. Weinberg und E. D. Williams, Surf. Sci. 91, 440 (1980); H. Niehus und G. Comsa, Surf. Sci. 145, 407 (1984) I. Moeller, Niehus und W. Heiland, Surf. Sci. 166, L111 (1986)
43. Ch. Hiller, Jül-Bericht 2178 (1988)
44. H. Niehus und G. Comsa, Surf. Sci. 140, 18 (1984); M. Bader, A. Puschmann, C. Ocal und J. Haase, Phys. Rev. Lett. 57, 3273 (1986)
45. J. C. Campuzano, M. S. Foster, G. Jennings, R. F. Willis und W. Unertl, Phys. Rev. Lett. 54, 2684 (1985); J. C. Campuzano, G. Jennings und R. F. Willis, Surf. Sci. 162, 484 (1985)
46. I. K. Robinson, E. Vlieg und K. Kern, wird veröffentlicht
47. J. W. M. Frenken und J. F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 54, 134 (1985)

48. G. Benedek, in *Nonequilibrium Phonon Dynamics*, Hrsg. W. E. Bron (Plenum, New York, 1985)
49. R. E. Allen, G. P. Alldredge und F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* 4, 1648 (1971)
50. G. Brusdeylins, R. B. Doak und J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* 46, 437 (1981)
51. J. P. Toennies, *Phys. Scr. T* 19, 39 (1987)
52. H. Ibach, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 419 (1987)
53. J. P. Toennies, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 440 (1987)
54. U. Harten, J. P. Toennies und Ch. Wöll, *Faraday Disc. Chem. Soc.* 80, 137 (1985)
55. U. Harten, J. P. Toennies, Ch. Wöll und G. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2308 (1985); K. Kern, R. David, R. L. Palmer, G. Comsa und T. S. Rahman, *Phys. Rev. B* 33, 4334(RC) (1986)
56. M. H. Mohamed, L. L. Kesmodel, B. M. Hall und D. L. Mills, *Phys. Rev. B* 37, 2763 (1988)
57. S. Lehwald, J. M. Szeftel, H. Ibach, T. S. Rahman und D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* 50, 518 (1983); M. Wuttig, R. Franchy und H. Ibach, *Solid State Commun.* 57, 445 (1986)
58. M. Wuttig, R. Franchy und H. Ibach, *Z. Phys. B* 65, 71 (1986)
59. S. Lehwald, F. Wolf, H. Ibach, B. M. Hall und D. L. Mills, *Surf. Sci.* 192, 131 (1987)
60. B. F. Mason, K. McGreer und B. R. Williams, *Surf. Sci.* 130, 282 (1983)
61. J. P. Toennies und Ch. Wöll, *Phys. Rev. B* 36, 4475(RC) (1987)
62. G. Bracco, R. Tatarek, F. Tommasini, U. Linke und M. Persson, *Phys. Rev. B* 36, 2928(RC) (1987); A. Franchini, G. Santoro, V. Bortolani und R. F. Wallis, *Phys. Rev. B* 38, 12139 (1988)
63. A. M. Lahee, J. P. Toennies und Ch. Wöll, *Surf. Sci.* 191, 529 (1987)
64. P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke und G. Comsa, *Phys. Rev. B* 38, 12329 (1988)
65. J. Nelson, persönliche Mitteilung
66. J. A. Strosio, M. Persson, S. R. Bare und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1428 (1984); M. Persson, J. A. Strosio und W. Ho, *Phys. Scr.* 36, 548 (1987)
67. D. Eichenauer, U. Harten, J. P. Toennies und V. Celli, *J. Chem. Phys.* 86, 3693 (1987)
68. K. M. Ho und K. P. Bohnen, *Phys. Rev. Lett.* 56, 934 (1986); A. G. Eguiluz, A. A. Maradudin und R. F. Wallis, *Phys. Rev. Lett.* 60, 309 (1988)
69. J. P. Toennies, in *Solvay Conference on Surface Science*, Hrsg. F. W. de Wette (Springer, Berlin, 1988), p. 248
70. J. E. Black, A. Franchini, V. Bortolani, G. Santoro und R. F. Wallis, *Phys. Rev. B* 36, 2996 (1987)
71. L. Miglio und G. Benedek, in *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Hrsg. W. Schommers und P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin, 1987), p. 35

72. P. H. Dederichs, H. Schober und D. J. Sellmyer, in *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* Vol. 13a, Hrsg. K.-H. Hellwege und J. L. Olsen (Springer, Berlin, 1981)
73. D. G. Castner, G. A. Somorjai, J. E. Black, D. Castiel und R. F. Wallis, *Phys. Rev. B* 24, 1616 (1981)
74. J. E. Black, F. C. Shanes und R. F. Wallis, *Surf. Sci.* 133, 199 (1983)
75. M. Copel, T. Gustafsson, W. R. Graham und S. M. Yalisove, *Phys. Rev. B* 33, 8110 (1986)
76. H. L. Davis und J. R. Noonan, *Surf. Sci.* 126, 245 (1983); D. L. Adams, H. B. Nielsen und J. N. Andersen, *Surf. Sci.* 128, 294 (1983); I. Stensgard, R. Feidenhans'l und J. E. Sørensen, *Surf. Sci.* 128, 281 (1983)
77. R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* 2, 128 (1934); 3, 710 (1935) und *Phys. Rev.* 48, 284 (1935)
78. A. P. Baddorf, I. W. Lyo, E. W. Plummer und H. L. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 782 (1987)
79. A. P. Baddorf, PhD-Thesis, University of Pennsylvania (1987)
80. J. Nelson, E. C. Sowa und M. S. Daw, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1977 (1988)
81. H. van Beijeren und I. Nolden, in *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Hrsg. W. Schommers und P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin, 1987), p. 259
82. J. F. van der Veen, B. Pluis und A. W. Denier van der Gon, in *Surface Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Hrsg. R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin, 1988), p. 455
83. M. Wortis, *ibid.*, p.367
84. J. E. Avron, L. S. Balfour, C. G. Kuper, J. Landau, S. G. Lipson und L. S. Schulman, *Phys. Rev. Lett.* 45, 814 (1980); S. Balibar und E. Castaing, *J. Phys. (Paris)* 41, L329 (1980); K. O. Keshishev, A. Y. Parshin und A. V. Babkin, *Zh. Exp. Fiz.* 80, 716 (1981)
85. W. K. Burton, N. Cabrera und F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 243 A, 299 (1951)
86. S. T. Chui und J. D. Weeks, *Phys. Rev. B* 14, 4978 (1976)
87. G. H. Gilmer, *Science* 208, 4442 (1980)
88. E. H. Lieb und F. Y. Wu, in *Phase Transitions and Critical Phenomena* Band 1, Hrsg. C. Domb und M. S. Green (Academic, New York, 1972)
89. B. Sutherland, C. N. Yang und C. P. Yang, *Phys. Rev. Lett.* 19, 586 (1967)
90. C. Jayaprakash, W. F. Saam und S. Teitel, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2017 (1983)
91. A. Trayanov, A. C. Levi und E. Tosatti, *Europhys. Lett.* 8, 657 (1989) und in Vorbereitung
92. H. van Beijeren, *Phys. Rev. Lett.* 38, 993 (1977)
93. J. Fröhlich und T. Spencer, *Commun. Math. Phys.* 81, 527 (1981)
94. E. E. Gruber und W. W. Mullins, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 875 (1967); C. Jayaprakash, C. Rottman und W. F. Saam, *Phys. Rev. B* 30, 6549 (1984)

95. J. Villain, D. R. Grempel und J. Lapujoulade, J. Phys. F 15, 809 (1985)
96. M. den Nijs, E. K. Riedel, E. H. Conrad und T. Engel, Phys. Rev. Lett. 55, 1689 (1985) und 57, 1279(E) (1986)
97. W. J. Shugard, J. D. Weeks und G. H. Gilmer, Phys. Rev. Lett. 41, 1399 (1978)
98. E. H. Conrad, R. M. Aten, D. S. Kaufman, L. R. Allen, T. Engel, M. den Nijs und E. K. Riedel, J. Chem. Phys. 84, 1015 (1986) und 85, 4756(E) (1986)
99. F. Fabre, D. Gorse, B. Salanon und J. Lapujoulade, J. Phys. (Paris) 48, 1017 (1987)
100. G. Blatter, Surf. Sci. 145, 419 (1984)
101. A. C. Levi, Surf. Sci. 137, 385 (1984)
102. F. Fabre, B. Salanon und J. Lapujoulade, in *The Structure of Surfaces II*, Hrsg. J. F. van der Veen und M. A. van Hove (Springer, Berlin, 1988), p. 520
103. E. H. Conrad, L. R. Allen, D. L. Blanchard und T. Engel, in *The Structure of Surfaces II*, Hrsg. J. F. van der Veen und M. A. van Hove (Springer, Berlin, 1988), p. 514; E. H. Conrad, L. R. Allen, D. L. Blanchard und T. Engel, Surf. Sci. 198, 207 (1988)
104. S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. Lett. 59, 304 (1987)
105. G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, P. M. Horn, A. Mak und R. Birgeneau, Phys. Rev. Lett. 59, 2075 (1987)
106. P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 62, 63 (1989)
107. J. Lapujoulade, J. Perreau und A. Kara, Surf. Sci. 129, 59 (1983)
108. G. Armand, J. R. Manson und C. S. Jayanthi, Phys. Rev. B 34, 6627 (1986)
109. D. Gorse und J. Lapujoulade, Surf. Sci. 162, 847 (1985)
110. G. Armand, D. Gorse, J. Lapujoulade und J. R. Manson, Europhys. Lett. 3, 1113 (1987)
111. G. Armand und P. Zeppenfeld, Phys. Rev. B, im Druck
112. J. W. M. Frenken, F. Huussen, and J. F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 58, 401 (1987)
113. C. S. Jayanthi, E. Tosatti und A. Fasolino, Phys. Rev. B 31, 470 (1985)
114. T. M. Lu und M. G. Lagally, Surf. Sci. 120, 47 (1982); G. Blatter und T. M. Rice, Phys. Rev. B 27, 7050 (1983)
115. G. Comsa und B. Poelsema, Appl. Phys. A 38, 153 (1985)
116. A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett. 57, 471 (1986) und 57, 2331(E) (1986); A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies und Ch. Wöll, J. Chem. Phys. 86, 7194 (1987); J. R. Manson, Phys. Rev. B 37, 6750 (1988)
117. B. Salanon, F. Fabre, J. Lapujoulade und W. Selke, Phys. Rev. B 38, 7385 (1988)
118. G. Armand, J. Phys. (Paris), im Druck
119. B. M. Ocko und S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. B 38, 7378 (1988)
120. E. D. Specht, A. Mak, C. Peters, M. Sutton, R. J. Birgeneau, K. L. D'Amico, D. E. Moncton, S. E. Nagler und P. M. Horn, Z. Phys. B 69, 347 (1987)
121. L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944)

122. E. Bauer, in *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Hrsg. W. Schommers und P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin, 1987), p. 115
123. M. Schick, Prog. Surf. Sci. 11, 245 (1981)
124. J. Villain und M. B. Gordon, Surf. Sci. 125, 1 (1983); P. Bak, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, Hrsg. R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin, 1984), p. 317
125. F. C. Frank und J. H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London A 198, 205 (1949)
126. V. L. Pokrovsky und A. L. Talapov, Sov. Phys. JETP 51, 134 (1980)
127. P. Bak, D. Mukamel, J. Villain und K. Wentowska, Phys. Rev. B 19, 1610 (1979)
128. A. D. Novaco und J. P. McTague, Phys. Rev. B 19, 5299 (1979)
129. D. E. Moncton, P. W. Stephens, R. J. Birgeneau, P. M. Horn und G. S. Brown, Phys. Rev. Lett. 46, 1533 (1981); E. D. Specht, M. Sutton, R. J. Birgeneau, D. E. Moncton und P. M. Horn, Phys. Rev. B 30, 1589 (1984)
130. M. Kardar und A. N. Berker, Phys. Rev. Lett. 48, 1552 (1982); R. G. Caflish, A. N. Berker und M. Kardar, Phys. Rev. B 31, 4527 (1985)
131. K. Kern und G. Comsa, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Hrsg. R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin, 1988), p. 65
132. K. Kern, R. David, R. L. Palmer und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 56, 620 (1986)
133. K. Kern, R. David, P. Zeppenfeld, und G. Comsa, Surf. Sci. 195, 353 (1988)
134. K. Kern, R. David, P. Zeppenfeld, R. L. Palmer und G. Comsa, Solid State Commun. 62, 391 (1987)
135. P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David und G. Comsa, Phys. Rev. B 38, 3918 (1988)
136. D. A. Huse und M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. 49, 793 (1982)
137. P. W. Stephens, P. A. Heiney, R. J. Birgeneau, P. M. Horn, D. E. Moncton und G. S. Brown, Phys. Rev. B 29, 3512 (1984)
138. K. Kern, Phys. Rev. B 35, 8265 (1987)
139. K. Kern, Habilitationsschrift (1989), Universität Bonn (1989)
140. J. E. Black und A. Janzen, Phys. Rev. B 38, 8494(RC) (1988)
141. B. Poelsema, R. L. Palmer und G. Comsa, Surf. Sci. 136, 1 (1984)
142. S. Aubry, in *Solitons and Condensed Matter Physics*, Hrsg. A. R. Bishop und T. Schneider (Springer, Berlin, 1978), p. 264
143. P. Bak, Rep. Prog. Phys. 45, 587 (1982)
144. K. Kern, P. Zeppenfeld, R. David und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 59, 79 (1987)
145. M. L. Klein, G. K. Horton und J. L. Feldman, Phys. Rev. 184, 968 (1969)
146. G. Vidali und M. W. Cole, Phys. Rev. B 29, 6736 (1984)
147. J. Unguris, L. W. Bruch und M. B. Webb, Surf. Sci. 87, 415 (1979) und ibid. 114, 219 (1982); J. Unguris, L. W. Bruch, E. R. Moog und M. B. Webb, Surf. Sci. 109, 522 (1981)
148. L. W. Bruch und J. W. Phillips, Surf. Sci. 91, 1 (1980)
149. K. Kern, P. Zeppenfeld, R. David, R. L. Palmer und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 57, 3187 (1986)

150. B. Poelsema, Habilitationsschrift, Universität Bonn (1988)
151. B. Poelsema, L. K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 49, 1731 (1982)
152. K. Kern, P. Zeppenfeld, R. David und G. Comsa, J. Vac. Sci. Technol A 6, 639 (1988)
153. J. D. Weeks und G. H. Gilmer, in *Adv. Chem. Phys.* 40 (Wiley, New York, 1979), p. 157
154. J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. 47, 399 (1984)
155. P. von Blanckenhagen, in *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Hrsg. W. Schommers und P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin, 1987), p. 73
156. R. Pandit, M. Schick und M. Wortis, Phys. Rev. B 26, 5112 (1982)
157. R. J. Murihead, J. G. Dash und J. Krim, Phys. Rev. B 29, 5074 (1984)
158. J. Krim, J. G. Dash und J. Suzanne, Phys. Rev. Lett. 52, 640 (1984)
159. M. Bienfait, J. L. Seguin, J. Suzanne, E. Lerner, J. Krim und J. G. Dash, Phys. Rev. B 29, 983 (1984)
160. K. Kern, R. David, R. L. Palmer und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 56, 2823 (1986)
161. K. Kern, R. David, P. Zeppenfeld und G. Comsa, in *The Structure of Surfaces II*, Hrsg. J. F. van der Veen und M. A. van Hove (Springer, Berlin, 1988), p. 502
162. C. E. Bartosch und S. Gregory, Phys. Rev. Lett. 54, 2513 (1985)
163. S. G. J. Mochrie, M. Sutton, R. J. Birgeneau, D. E. Moncton und P. M. Horn, Phys. Rev. B 30, 263 (1984)
164. S. K. Satija, L. Passell, J. Eckert, W. Ellenson und H. Patterson, Phys. Rev. Lett. 51, 411 (1983)
165. J. J. de Miguel, A. Cebollada, J. M. Gallego, J. Ferrón und S. Ferrer, J. Crystal Growth 88, 442 (1988); B. Poelsema, K. Kunckel und G. Comsa, wird veröffentlicht
166. R. Marx, Physics Reports 1, 1 (1985)
167. A. Thomy, X. Duval und J. Regnier, Surf. Sci. Rep. 1, 1 (1981)
168. M. Drir, H. S. Nham und G. B. Hess, Phys. Rev. B 33, 5145 (1986)
169. K. D. Gibson und S. J. Sibener, Faraday Discuss. Chem. Soc. 80, 203 (1985)
170. B. F. Mason und B. R. Williams, Surf. Sci. 117, L925 (1986)
171. K. Kern, P. Zeppenfeld, R. David und G. Comsa, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 44, 215 (1987)
172. K. D. Gibson, S. J. Sibener, B. M. Hall, D. L. Mills und J. E. Black, J. Chem. Phys. 83, 4256 (1985)
173. K. Kern, P. Zeppenfeld, R. David und G. Comsa, Phys. Rev. B 35, 886(RC) (1987)
174. K. D. Gibson und S. J. Sibener, Phys. Rev. Lett. 55, 514 (1985)
175. B. M. Hall, D. L. Mills und J. E. Black, Phys. Rev. B 32, 4932 (1985)
176. Lord Rayleigh, Proc. London Math. Soc. 17, 4 (1885)
177. P. Zeppenfeld, U. Becher, K. Kern, R. David und G. Comsa, wird veröffentlicht
178. B. M. Hall, D. L. Mills, P. Zeppenfeld, K. Kern, U. Becher, R. David und G. Comsa, Phys. Rev. B, im Druck

179. P. Zeppenfeld, K. Kern, U. Becher, R. David, G. Comsa, B. M. Hall und D. L. Mills, wird veröffentlicht
180. N. D. Mermin, Phys. Rev. 176, 250 (1968)
181. D. R. Nelson und B. I. Halperin, Phys. Rev. B 19, 2457 (1979)
182. B. I. Halperin und D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. 41, 121 (1978)
183. A. S. Nowick und S. R. Mader, IBM Journal, 358 (1965); D. R. Nelson, M. Rubinstein und F. Spaepen, Phil. Mag. A 46, 105 (1982)
184. M. Rubinstein und D. R. Nelson, Phys. Rev. B 26, 6254 (1982)
185. F. Lançon, L. Billard und P. Chaudhari, Europhys. Lett. 2, 625 (1986)
186. Y. J. Wang und G. V. Chester, Phys. Rev. B 35, 3506 (1987); M. Schneider, A. Rahman und I. K. Schuller, Phys. Rev. B 34, 1802 (1986)
187. J. L. Finney, J. Phys. (Paris) 36, C2-1 (1975)
188. W. Hume-Rothery und G. V. Rayner, *The Structure of Metals and Alloys* (The Institute of Metals, London, 1954)
189. R. A. Swalin, in *Thermodynamics of Solids* (John Wiley, New York, 1972), Kapitel 9
190. R. A. Aziz, in *Inert Gases*, Hrsg. M. L. Klein (Springer, Berlin, 1984)
191. L. W. Bruch, Surf. Sci. 125, 194 (1983)
192. L. Vegard, Z. Physik 5, 17 (1921); L. Vegard und H. Dale, Z. Kristallographie 67, 148 (1928)
193. I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions* (North Holland, Amsterdam, 1957)
194. A. E. Curzon und A. J. Mascall, J. Phys. C, 220 (1969)
195. P. Zeppenfeld, U. Becher, K. Kern, R. David und G. Comsa, wird veröffentlicht
196. A. P. Young, Phys. Rev. B 19, 1855 (1979)
197. D. R. Frenkl und J. P. McTague, Phys. Rev. Lett. 42, 1623 (1979)
198. S. Toxvaerd, Phys. Rev. Lett. 44, 1002 (1980)
199. A. Barker, D. Henderson und F. F. Abraham, Physica 106 A, 226 (1981)
200. P. A. Heiney, R. J. Birgeneau, G. S. Brown, P. M. Horn, D. E. Moncton und P. W. Stephens, Phys. Rev. Lett. 48, 104 (1982)
201. P. Dimon, P. M. Horn, M. Sutton, R. J. Birgeneau und D. E. Moncton, Phys. Rev. B 31, 437 (1985)
202. M. Nielsen, J. Als-Nielsen, J. Bohr, J. P. McTague, D. E. Moncton und P. W. Stephens, Phys. Rev. B 35, 1419 (1987)
203. N. Greiser, G. A. Held, R. Frahm, R. L. Greene, P. M. Horn und R. M. Suter, Phys. Rev. Lett. 59, 1706 (1987)
204. A. J. Jin, M. R. Bjurstrom und M. H. W. Chan, Phys. Rev. Lett. 62, 1362 (1989)
205. K. J. Strandburg, Phys. Rev. B 34, 3536(RC) (1986); W. Janke und H. Kleinert, Phys. Rev. Lett. 61, 2344 (1988)
206. S. E. Nagler, P. M. Horn, T. F. Rosenbaum, R. J. Birgeneau, M. Sutton, S. G. J. Mochrie, D. E. Moncton und R. Clarke, Phys. Rev. B 32, 7373 (1985)
207. F. A. Lindemann, Z. Physik 11, 609 (1910)

208. C. S. Jayanthi, E. Tosatti und L. Pietronero, Phys. Rev. B 31, 3456 (1985)
209. R. Lipowsky und W. Speth, Phys. Rev. B 28, 3983 (1983); A. Trayanov und E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. 59, 2207 (1987)
210. J. G. Dash, in *Solvay Conference on Surface Science*, Hrsg. F. W. de Wette (Springer, Berlin, 1988), p. 142
211. J. W. M. Frenken und J. F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 54, 134 (1985) und Surf. Sci. 178, 382 (1986)
212. B. Pluis, T. N. Taylor, D. Frenkel und J. F. van der Veen, eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
213. K. C. Prince, U. Breuer und H. P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. 60, 1146 (1988)
214. P. H. Fuoss, L. J. Norton und S. Brennan, Phys. Rev. Lett. 60, 2046 (1988)
215. D. M. Zhu und J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 57, 2959 (1986) und ibid. 60, 432 (1988)
216. M. Maruyama, J. Crystal Growth 89, 415 (1988)
217. M. S. Pettersen und D. L. Goodstein, Surf. Sci. 209, 455 (1989) und M. S. Pettersen, M. J. Lysek und D. L. Goodstein, wird veröffentlicht
218. W. Schommers und P. von Blanckenhagen, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 644 (1987)
219. G. Gust, S. Mayer, A. Bögel und B. Preudel, J. Phys. (Paris) 46, C4-537 (1985)
220. P. H. Oosting und N. J. Trappeniers, Physica 51, 395 und 418 (1971)
221. M. Bienfait, Europhys. Lett. 4, 79 (1987); M. Bienfait, J. M. Gay und H. Blank, Surf. Sci. 204, 455 (1989)
222. J. W. M. Frenken, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett. 60, 1727 (1988); J. W. M. Frenken, B. J. Hinch und J. P. Toennies, Surf. Sci. 211/212, 21 (1989)
223. F. Volino und A. J. Dianoux, in *Proc. Eurochem. Conf. on Organic Liquids, Structure, Dynamics and Chemical Properties* (Wiley, New York, 1978), p. 17; F. Volino, in *Microscopic Structure and Dynamics of Liquids*, Hrsg. J. Dupuy und A. J. Dianoux (Plenum, New York, 1978), p. 221
224. J. P. Coulomb, M. Bienfait und P. Thorel, J. Phys. (Paris) 42, 293 (1981) und Faraday Discuss. Chem. Soc. 80, 81 (1985)
225. S. W. Lovesey, in *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* (Clarendon Press, Oxford, 1984), Vol.1
226. V. F. Sears, Can. J. Phys. 44, 1299 (1966) und ibid. 45, 237 (1966)
227. C. T. Chudley und R. J. Elliott, Proc. Phys. Soc. London 77, 353 (1961)
228. J. M. Rowe, K. Sköld, H. E. Flotow und J. J. Rush, J. Phys. Chem. Solids 32, 41 (1971)
229. C. Riekkel, A. Heidemann, B. E. F. Fender und G. C. Stirling, J. Chem. Phys. 71, 530 (1979)
230. M. Bienfait, P. Zeppenfeld, J. M. Gay und J. P. Palmari, eingereicht bei Surf. Sci.
231. J. P. Coulomb und O. E. Vilches, J. Phys. (Paris) 45, 1381 (1984)
232. P. Robert und Y. Larher, Phys. Rev. Lett. 40, 1275 (1978)
233. J. Regnier, A. Thomy und X. Duval, Colloid. Interface Sci. 70, 105 (1979)
234. A. Thomy und X. Duval, J. Chim. Phys. 67, 1101 (1970)

235. J. M. Dwight, L. Kingsbury, F. C. Liu und O. E. Vilches, Phys. Rev. Lett. 61, 2348 (1988)
236. J. Frenkel, in *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford University Press, 1949); G. D. Halsey, J. Chem. Phys. 17, 520 (1949); T. C. Hill, J. Chem. Phys. 17, 590 (1949)
237. G. Vidali und M. W. Cole, Surf. Sci. 110, 10 (1981); G. Vidali, M. W. Cole und J. R. Klein, Phys. Rev. B 28, 3064 (1983)
238. A. D. Migone, M. H. W. Chan und J. R. Boyer, Physica 108 B, 787 (1981); H. K. Kim, Q. M. Zhang und M. H. W. Chan, J. Chem. Soc. 82, 1647 (1986)
239. M. J. Lysek, M. S. Pettersen und L. D. Goodstein, Phys. Lett. A 115, 340 (1986)
240. J. M. Gay, Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Aix-Marseille II (1987)
241. J. M. Phillips, Phys. Rev. B 34, 2823 (1986)
242. J. P. Coulomb, persönliche Mitteilung
243. J. Z. Larese, M. Harada, L. Passell, J. Krim und S. Satija, Phys. Rev. B 37, 4735 (1988)
244. P. Thorel, J. P. Coulomb und M. Bienfait, Surf. Sci. 114, L43 (1982)
245. T. Springer, in *Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids* (Springer, Berlin, 1972)
246. W. Press, J. Chem. Phys. 56, 2597 (1972); D. G. Bounds, M. L. Klein und G. N. Patey, J. Chem. Phys. 72, 5348 (1980)
247. J. J. Hamilton und D. L. Goodstein, Phys. Rev. B 28, 3838 (1983)
248. Y. Larher und F. Angerand, Europhys. Lett. 7, 447 (1988)
249. V. Rosato, G. Ciccotti und V. Pontikis, Phys. Rev. B 33, 1860 (1986)
250. J. P. Coulomb, K. Madih, B. Croset und H. J. Lauter, Phys. Rev. Lett. 54, 1536 (1985) und Europhys. Lett. 8, 459 (1989)

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik der KFA-Jülich unter Anleitung von Prof. Dr. George Comsa durchgeführt. Herr Comsa hat den Fortgang der Experimente mit kritischem Interesse in zahlreichen Diskussionen verfolgt. Seine Förderung hat entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Rudolf David und Dr. Klaus Kern sowie Ulrich Becher und Klaus Kuhnke für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Zu Dank verpflichtet fühle ich mich Herrn Prof. Dr. Michel Bienfait. Er ermöglichte mir die Teilnahme an den Neutronen-Streuexperimenten am "Institut Laue Langevin" in Grenoble und am "Laboratoire Léon Brillouin" in Paris. Darüber hinaus möchte ich mich ganz herzlich bei ihm und seinen Mitarbeitern für die Gastfreundschaft bedanken, die mir im "Centre de la Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline" in Marseille während meines zweimonatigen Gastaufenthalts entgegengebracht wurde.

Herrn Dr. Georges Armand und den Herren Dr. Burl M. Hall und Prof. Dr. Doug L. Mills danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit zwischen "Theorie" und "Experiment".

Dr. B. Poelsema und Dr. Laurens K. Verheij sowie den Diplomanden und Doktoranden des IGV verdanke ich zahlreiche Anregungen, Hinweise und Diskussionen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts, deren Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken - insbesondere bei Herrn Udo Linke für die Präparation der Kristalle, den Institutswerkstätten und der Magnetlager-Gruppe für Reparatur- und Konstruktionsarbeiten an der Apparatur und bei Herrn Karl Veltmann für die technische Hilfe im Labor.

Schließlich danke ich meinen Eltern und Ulrike Monter für ihre kontinuierliche Unterstützung und Ermunterung. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

