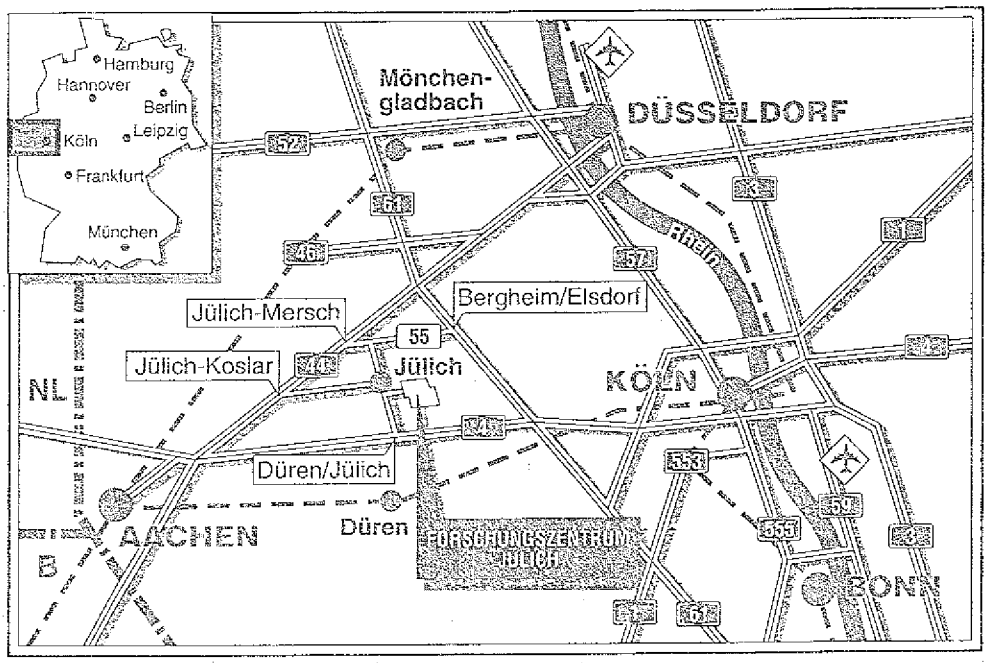
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Temperaturabhängige Eigenschaften von Festkörperoberflächen: Oberflächenstruktur und Anisotropie der Oberflächenenergie

Ulrich Breuer



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2480
ISSN 0366-0885
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2480
D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Temperaturabhängige Eigenschaften von Festkörperoberflächen: Oberflächenstruktur und Anisotropie der Oberflächenenergie

Ulrich Breuer

Abstract

The thermal behavior of surface structures of single crystals and the relation between the surface structure and the directional and temperature dependent anisotropy of the surface free energy $\gamma(\theta, T)$ (θ: angle of orientation in a particular cristallographic zone, T: temperature) has been investigated. The shape of one dimensional periodic surface profiles with periodicities of 5-7 μm and amplitudes of 0.05-0.2 μm on low index single crystals of Au has been measured by laser beam diffraction, optical interference-, scanning electron- and tunneling-microscopy to study the anisotropy of γ, while x-ray photoelectron diffraction has been used to investigate the thermal behavior of Pb(110) up to the melting point.

Au(111) profiles in the $<112>$ zone show extended flat regions with (111) orientation in the temperature range 1023-1073 K resulting from a cusp in $\gamma(\theta)$ at this orientation. In addition, one finds a flat region on the sloping part of the profile, $\simeq 2°$ from the (111) orientation. This additional flat region corresponds to a vicinal surface with terraces of 22-23 atoms in width and monoatomic steps. This terrace width fits well with the longer side of the unit cell of the $(23 \times \sqrt{3})$ reconstruction of Au(111). Thus, the reconstruction of Au(111) stabilizes this particular vicinal surface. As a result, $\gamma(\theta)$ should have a local minimum within $\simeq 2°$ of the (111) orientation in the $<112>$ zone.

Au(100) profiles in the $<110>$ zone show extended flat regions with (100) orientation between 1023 and 1173 K resulting from a cusp in $\gamma(\theta)$ at this orientation. In addition the profiles reveal several flat sections in the sloped region indicating the predominance of an orientation of $\simeq 4.8°$ inclined relative to (100). This particular stable orientation in the vicinity of (100) could be the (17,1,1) orientation, also stabilized by reconstruction of the Au(100) surface which shows a periodicity of 5 atoms along the $<110>$ direction. Thus a stepped (100) surface would easily accomodate the reconstruction when the terrace width exceeded 6 atomic rows holding, e.g., for the (17,1,1) surface.

Determing the profile shape by laser beam diffraction yields maximum anisotropies of $\gamma(\theta)$ in the investigated temperature range of 6-8 % for Au(111) in the $<112>$ zone and 0.5-1 % for Au(100) in the $<110>$ zone, respectively. In both cases γ decreases approximately linearly with increasing temperature. The magnitude of the anisotropy of γ clearly demonstrates that the Au(111) and Au(100) surfaces are far below their roughening temperatures in the investigated temperature range.

The shape of Au(110) profiles in the $<100>$ zone is approximately sinusoidal above 973 K indicating an almost isotropic $\gamma(\theta)$ in the vicinity of the (110) orientation. Profiles on Au(110) along the $<110>$ zone show no flat regions with (110) orientation, but a flat region with (111) orientation in the sloping part of the profile. The almost isotropic $\gamma(\theta)$ in the vicinity of the (110) orientation indicates that Au(110) is close to or slightly above its roughening temperature above 973 K.

The polar angle distributions of $Pb4f_{7/2}$ core-level photelectrons at 1345 eV kinetic energy reveal enhanced intensity modulations for Pb(110) along the $[1\bar{1}0]$, [001] and $[1\bar{1}2]$ azimuths in the temperature range of 208-599.3 K, resulting from forward-scattering events along the particular bulk crystallographic directions. The forward scattering enhancement peaks, as a measure of crystalline order near the surface, decrease slowly up to about 500 K. Above this temperature a much more pronounced decrease is observed, indicative of a disordering of the Pb(110) surface. In addition the off-normal forward-scattering intensities along the $[1\bar{1}0]$ athimuth already reveal a small intensity drop above $\simeq$350 K.

Relating the decrease in the forward-scattering intensity above 500 K to the order-parameter function in a Landau theory indicates anisotropic surface melting of Pb(110) above $\simeq$580 K with a quasi-liquid surface layer growing logarithmically with increasing temperature. The anisotropy of surface melting results in a faster decrease of surface order in the $[1\bar{1}0]$ than in the [001] direction.

In the quasi-liquid layer, the forward-scattering intensities are predominantly attenuated by elastic multiple scattering events, which is demonstrated in an additional experiment with deposited K overlayers on Pb(110).

In connection with other experiments and a theory for anisotropic surface roughening of fcc(110) surfaces, the features of the forward-scattering intensities in the temperature range of 350-570 K can be explained. The small drop in intensity for the off-normal emission along the $<110>$ azimuth above $\simeq$350 K is indicative of an enhanced thermal generation of steps parallel to this azimuth. In addition, above $\simeq$500 K an enhanced thermal generation of steps parallel to the $<100>$ azimuth occurs. In experiments determing the equilibrium shape of small Pb crystals, a roughening transition of Pb(110) is found at $\simeq$570 K.

Inhaltsverzeichnis

1.0 Einleitung

Die Oberfläche eines dreidimensionalen Festkörpers wird in der "klassischen" Festkörperphysik meist vernachlässigt, da sie eine Brechung der idealen Symmetrie darstellt, was die theoretische Beschreibung erheblich komplizierter gestaltet.[1] Jedoch führt gerade die Störung der Symmetrie senkrecht zur Oberfläche[2] zu einer Fülle von interessanten Änderungen der dynamischen, elektronischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften der Oberfläche gegenüber dem Festkörperinneren, dem sog. Volumen des Festkörpers. Neben dem Interesse am grundlegenden Verständnis von Oberflächeneigenschaften erhielt die Oberflächenphysik in den letzten Jahrzehnten auch starke Impulse durch die technologische Entwicklung. Technologische Probleme wie heterogene Katalyse, Korrosion, Sintervorgänge oder Kristallwachstum lassen sich nur durch die genaue Beschreibung der an Oberflächen ablaufenden Prozesse verstehen und damit auch beherrschen. Dies gilt in besonderem Maße für die Mikroelektronik im Zuge der Miniaturisierung der Bauelemente (Dimensionen im Submikronbereich), bei denen die elektrischen Transporteigenschaften entscheidend durch elektronische Oberflächenzustände beeinflußt werden.

Die experimentelle Bestimmung der Eigenschaften von *reinen* Oberflächen stellt ganz besondere präparative und apparative Anforderungen. Es werden hochreine Einkristalle des Materials benötigt und für längere Zeiträume muß die Adsorption von Fremdatomen oder -molekülen auf der Oberfläche verhindert werden, da diese die Oberflächeneigenschaften beeinflussen können. Deshalb werden die Untersuchungen im allgemeinen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt,[3] wobei zur Bestimmung von Oberflächeneigenschaften UHV-kompatible oberflächensensitive Methoden verwendet werden.

---

1 Das gleiche gilt auch für innere Grenzflächen im Festkörper.

2 Die Atome in der Oberfläche haben eine niedrigere Koordinationszahl, d.h. ihnen fehlt ein Teil ihrer nächsten Nachbarn senkrecht zur Oberfläche.

3 Es hat sich mittlerweile eine UHV-Technik entwickelt und in kommerziellen UHV-Apparaturen wird heutzutage ein Basisdruck von besser als 10^{-10} *mbar* standardmäßig erreicht.

Die Oberflächeneigenschaften hängen im allgemeinen von der *atomaren Struktur* der Oberfläche ab, da diese die atomaren Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilungen widerspiegelt. Deshalb ist die Bestimmung der Oberflächenstruktur eine Voraussetzung für das Verständnis der elektronischen, chemischen und dynamischen Oberflächeneigenschaften. Gerade die Oberflächen der Metalle, die eine kubisch-flächenzentrierte (face centered cubic: fcc) Kristallstruktur besitzen, zeigen dabei eine Fülle von orientierungsspezifischen strukturellen Eigenschaften.

Die Bindungsverhältnisse, d.h. die Kräfte zwischen den Atomen, drücken sich nicht nur in der Oberflächenstruktur auf atomarer Skala aus, sondern auch z.B. in der Gleichgewichtsform von kleinen kristallinen "Teilchen" mit Größen im Mikrometerbereich. Man bedient sich deshalb bei der Beschreibung auch themodynamischer Konzepte und schreibt der Oberfläche mit einer bestimmten Struktur eine *spezifische freie Oberflächenenergie* zu. Diese nimmt für verschiedene Kristalloberflächen unterschiedliche Werte an, und es besteht deshalb eine *Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie bei Kristallen.*

Die gegenüber dem Volumen geänderten strukturellen Eigenschaften von Oberflächen drücken sich auch in einem unterschiedlichen Temperaturverhalten bestimmter Oberflächen aus, wobei sich die Oberflächenstruktur als Funktion der Temperatur in charakterischer Weise ändert, während die Volumenkristallstruktur in der Regel unverändert bleibt. In diesem Fall spricht man von temperaturabhängigen strukturellen Phasenübergängen an Oberflächen. Zwei Beispiele dafür sind der *Rauhigkeitsübergang* und das *Oberflächenschmelzen*. Der Rauhigkeitsübergang zeigt sich dabei im Temperaturverhalten der Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie. Oberflächenschmelzen, ein Phänomen, das in der Nähe des Schmelzpunktes des Kristalls auftritt, wird nur bei Oberflächen mit relativ hohen spezifischen freien Oberflächenenergien beobachtet.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen der Struktur von einkristallinen Oberflächen und der Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie experimentell zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Messungen an Oberflächen der fcc-Metalle Au und Pb durchgeführt. Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie von Au (Kapitel 3), speziell von Au(111), Au(100) und Au(110), wurde in Anlehnung an die Bestimmung der Gleichgewichtskristallform von kleinen Teilchen eine neue Methode verwendet. Es wurde die quasi-stationäre Form von eindimensionalen periodischen

Oberflächenprofilen entlang einer bestimmten kristallographischen Zone mit Laserbeugung, Interferenz-, Rasterelektronen- und Rastertunnelmikroskopie beobachtet. Untersuchungen in der Nähe des Schmelzpunktes von Au sind im UHV wegen des hohen Dampfdrucks von Au ($\simeq 1 \times 10^{-5}$ *mbar* am Schmelzpunkt) nicht möglich. Dies gelingt jedoch bei Pb (Dampfdruck $\simeq 7 \times 10^{-8}$ *mbar* am Schmelzpunkt), wobei hier speziell das Temperaturverhalten der Pb(110)-Oberfläche mit der Methode der Röntgen-Photoelektronenbeugung untersucht wurde (Kapitel 5). Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß diese Oberfläche einen Rauhigkeitsübergang und ein anisotropes Oberflächenschmelzen zeigt. Gerade die Anisotropie des Oberflächenschmelzens, die vorher nur in einem sehr begrenzten Temperaturbereich beobachtet worden war, stand hier im Vordergrund. Es ergeben sich jedoch gleichzeitig auch auf der Basis hier erzielter und früherer Ergebnisse neue Aspekte der Rauhigkeit der Pb(110)-Oberfläche.

2.0 Spezifische freie Oberflächenenergie

Die meisten Eigenschaften von Festkörpern lassen sich durch makroskopische (phänomenologische) Größen wie innere Energie U, Entropie S, Volumen V, Teilchenzahl N, (Magnetisierung $\vec{M}$, elektrische Polarisation $\vec{P}$),[4] usw. charakterisieren. Dabei enthalten die Eigenschaften eines realen Festkörpers auch immer Beiträge seiner Oberfläche. Diese lassen sich makroskopisch durch eine *spezifische freie Oberflächenenergie* γ ausdrücken: Das ist die Arbeit, die notwendig ist, um eine Einheitsfläche der Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht zu erzeugen.

Aus dieser spezifischen freien Oberflächenenergie γ lassen sich wichtige Informationen über Struktur und Stabilität von *kristallinen* Oberflächen gewinnen. Die Beziehung zwischen γ und der Gleichgewichtsform von Oberflächen und der Einfluß von γ auf die Morphologie von Oberflächen, die auf dem Wege zum thermodynamischen Gleichgewicht sind, werden in diesem Kapitel diskutiert.

2.1 Spezifische freie Oberflächenenergie und Oberflächenspannung

Bei der Festlegung der extensiven thermodynamischen Größen für eine Oberfläche stößt man auf die Schwierigkeit der mathematischen Definition einer Oberfläche. Dabei bedient man sich des Konzepts der *teilenden Oberfläche* (dividing surface), das von GIBBS /1/ eingeführt wurde (siehe auch /2,3/). Bei dieser Methode werden die Oberflächenbeiträge zu den thermodynamischen Größen als Überschuß der Werte definiert, die diese Größen annehmen würden, wenn die Volumenphasen ihre Eigenschaften bis zu einer hypothetischen Oberfläche behielten, die beide Phasen trennt. Für dieses Konzept muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß der Radius der Krümmung dieser hypothetischen Oberfläche viel größer als die interatomaren Abstände ist. Die genaue geometrische Festlegung der *teilenden Oberfläche* enthält dabei eine gewisse Willkür. Diese tritt jedoch für ein einkomponentiges System, wie wir gleich sehen werden, nicht auf.

Zur Definition der spezifischen freien Oberflächenenergie betrachten wir die Teilung eines homogenen Festkörpers, in Kontakt mit einer Flüssigkeit, in einem Behälter

---

4 Wir betrachten hier keine elektrischen oder magnetischen Eigenschaften von Festkörpern.

mit konstantem Volumen. Weiterhin ist das System in Kontakt mit einem Wärmebad mit Temperatur T und mit n chemischen Reservoirs, jedes für eine Molekülsorte, die dem System zur Erhaltung der chemischen Potentiale $\mu_1, \ldots, \mu_n$ dienen. Wir wollen nun die mechanische Arbeit $đW$ bestimmen, die notwendig ist, um den Festkörper entlang einer Ebene reversibel zu teilen. Allgemein wird sich die freie Energie F des Systems durch den Betrag $đW$ und die Energiebeiträge durch Adsorption von $\sum_{i=1}^{n} \mu_i \, dN_i$ Molekülen ändern:

$$dF = đW + \sum_{i=1}^{n} \mu_i \, dN_i \tag{2.1}$$

oder

$$f_s = \gamma + \sum_{i=1}^{n} \mu_i \Gamma_i \tag{2.2}$$

Dabei ist

$$\gamma = \frac{đW}{dA} \tag{2.3}$$

die *spezifische Arbeit*, die notwendig ist, um eine Fläche dA der neuen Oberfläche zu erzeugen,

$$f_s = \frac{dF}{dA} \tag{2.4}$$

die *spezifische freie Oberflächenenergie* und

$$\Gamma_i = \frac{dN_i}{dA} \tag{2.5}$$

der *Oberflächenüberschuß* der Molekülsorte i.

Gleichung (2.2) zeigt, daß die *spezifische Arbeit* γ *(surface tension)* im allgemeinen nicht gleich der *spezifischen freien Oberflächenenergie* f_s *(specific surface free energy)* ist. Bei einem einkomponentigen System ist der Molekülüberschuß der Oberfläche per Definition gleich Null ($\Gamma = 0$). In diesem Fall gilt $\gamma = f_s$. Da wir im weiteren nur einkomponentige Systeme betrachten, benutzen wir den Begriff *spezifische freie Oberflächenenergie* für γ.

Der Einfluß der Temperatur T und der chemischen Potentiale $\mu_1, \ldots, \mu_n$ auf γ läßt sich im gleichen Formalismus ableiten zu /4/

$$d\gamma = -s_s dT - \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i \, d\mu_i \tag{2.6}$$

wobei s_s die *spezifische Oberflächenentropie* ist. Diese Gleichung nennt man auch die *Gibbs-Gleichung.*

Häufig herrscht in der Literatur über Festkörperoberflächen eine gewisse Konfusion bei der Benutzung der Begriffe *spezifische freie Oberflächenenergie (specific surface free energy* oder *surface tension)* und *Oberflächenspannung (surface stress).* Dies ist wohl mit der Tatsache verbunden, daß sich die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet mit dem Verhalten von Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit ihrem Dampf befaßten. Bei diesen ist die Unterscheidung unwichtig, da beide Größen numerisch gleich sind. Jedoch muß man die beiden Begriffe prinzipiell unterscheiden. Die spezifische freie Oberflächenenergie ist die Arbeit, die notwendig ist, um eine Einheitsfläche der Oberfläche zu *erzeugen*, und die Oberflächenspannung ist die Arbeit, die notwendig ist, um eine Einheitsfläche der Oberfläche zu *deformieren*. Dieser Unterschied drückt sich auch darin aus, daß die spezifische freie Oberflächenenergie ein Skalar ist (siehe Gl. (2.3)) und die Oberflächenspannung ein Tensor 2. Stufe. Zwischen beiden Größen besteht folgende Beziehung /4,5,6/:

$$g_{ij} = \gamma \, \delta_{ij} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (i,j = 1,2) \tag{2.7}$$

Dabei ist g_{ij} der Oberflächen-Spannungstensor, ε_{ij} der Oberflächen-Dehnungstensor und δ_{ij} das Kronecker-Symbol ($\delta_{ij} = 1$ für $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$). Die spezifische freie Oberflächenenergie γ ist folglich nur gleich der Oberflächenspannung, wenn γ von Deformationen unbeeinflußt bleibt, d.h. $\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0$. Dies ist offensichtlich für Flüssigkeiten erfüllt, bei denen die Mobilität der Atome hoch ist und keine langreichweitigen Korrelationen der atomaren Positionen bestehen. Es treten deshalb keine Scherspannungen auf und es ist $g_{ij} = \gamma \, \delta_{ij}$. Da γ immer positiv ist, ist die Oberflächenspannung für Flüssigkeiten immer positiv, d.h. es treten nur Zugspannungen auf. Aus diesem Grund zieht sich ein kleiner Flüssigkeitstropfen zusammen und hat eine erhöhte atomare Dichte. Bei einem kristallinen Festkörper können lokale Änderungen der Konfigurationen um ein bestimmtes Atom, die aufgrund von Deformationen entstehen, beibehalten werden. Der Grund dafür ist die langreichweitige Ordnung der

Atome und ihre geringe Mobilität. Folglich wird sich γ ändern und es ist allgemein $\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \neq 0$. Wie aus Gl. (2.7) folgt, kann die Oberflächenspannung für einen kristallinen Festkörper positiv (Zugspannung), negativ (Kompressionsspannung) oder auch Null sein.

2.2 Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie und Gleichgewichtsform von Kristallen

2.2.1 Makroskopische Beschreibung

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, hängt die spezifische freie Oberflächenenergie γ für Kristalle von der Orientierung der Oberfläche ab. Ist diese Änderung von γ mit der Orientierung genügend groß, so wird die Gleichgewichtsform von Kristallen *polyedrisch* und ebene Oberflächen bestimmter Orientierungen brechen spontan in eine Oberfläche auf, die aus Segmenten zweier oder mehrerer Orientierungen besteht. In dem letzteren Fall spricht man von *Facettierung* der Oberfläche. In diesem Abschnitt wird die Verbindung zwischen der Form von Kristallen und der Variation von γ mit der Orientierung besprochen. Dabei wird zunächst angenommen, daß die Variation von γ mit der Orientierung bekannt sei. Betrachten wir wiederum, wie in Abschnitt 2.1, einen kristallinen Festkörper in Kontakt mit einer Flüssigkeit, in einem konstanten Volumen V und bei einer konstanten Temperatur T. Dies ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Wir vernachlässigen dabei externe Kräfte, wie z.B. die Gravitation und nehmen an, daß beide Phasen (fest, flüssig) ihr Gleichgewichtsvolumen annehmen. Es werden deshalb nur Formänderungen der Oberfläche des Festkörpers berücksichtigt. Die Gleichgewichtsbedingung wird durch ein Minimum der freien Energie F gegeben:

$$F = \int_S dA\, \gamma(\vec{n}) \stackrel{!}{=} \min \tag{2.8}$$

Dabei ist S die Oberfläche des Festkörpers, dA ein Flächenelement der Oberfläche und $\gamma(\vec{n})$ die orientierungsabhängige spezifische freie Oberflächenenergie des Flächenelements dA mit Flächennormale $\vec{n}$. Dieses Problem wurde schon sehr früh 1878 von GIBBS /1/ und unabhängig davon 1885 von CURIE /7/ formuliert. Eine Lösung

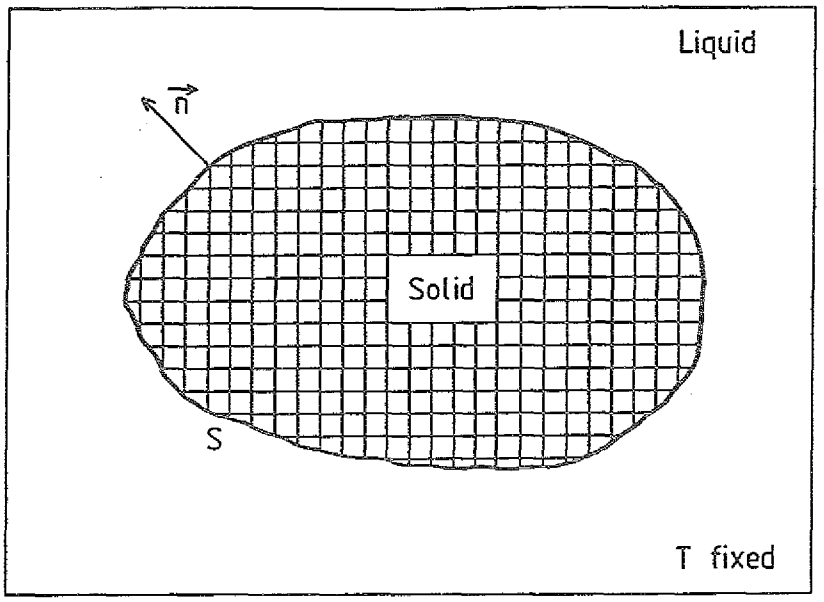


Abb. 2.1

Imaginäres Experiment: kristalliner Festkörper (Solid) in Kontakt mit einer Flüssigkeit (Liquid) bei konstanter Temperatur T und konstantem Volumen V. S bezeichnet die Oberfläche des Festkörpers und $\vec{n}$ die nach außen zeigende Flächennormale eines Flächenelements dA der Oberfläche.

dafür wurde 1901 von WULFF /8/ gegeben (siehe unten), jedoch war sein Beweis inkorrekt /3/. Die Minimierung von F bei vorgegebenem Volumen V stellt eine Variationsaufgabe dar, die für Körper mit beliebiger konvexer Form eindeutig lösbar ist. Der Radiusvektor r der Oberfläche in Richtung $\vec{h}$ im Polardiagramm ist dabei bestimmt durch /3,9,10,11/

$$r(\vec{h}) = \min_{\vec{n}} \left[\frac{\gamma(\vec{n})}{\vec{n} \cdot \vec{h}} \right] \tag{2.9}$$

Dabei wurde der thermodynamische Limes $V \rightarrow \infty$ gesetzt. Diese Gleichung hat eine elegante geometrische Interpretation, die sog. *Wulff-Konstruktion*, welche in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist. Dabei gilt folgende Konstruktionsvorschrift:
Trägt man die spezifische freie Oberflächenenergie $\gamma(\vec{n})$ in einem Polardiagramm, dem sog. *γ-Plot* oder *Wulff-Plot* auf, so wird die Kristallform $r(\vec{h})$ durch die innere Einhüllende der Menge der senkrechten Ebenen, der sog. *Wulff-Ebenen (Wulff-planes)*, gegeben, die durch das Ende des Radiusvektors $\gamma(\vec{n})$ laufen.

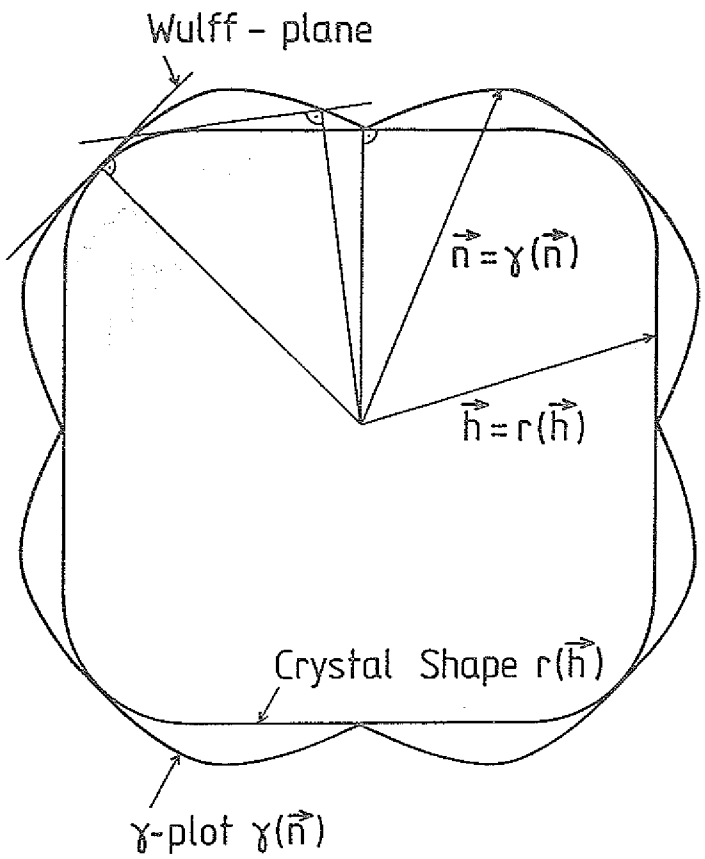


Abb. 2.2

Wulff-Konstruktion (Erläuterungen im Text)

Es läßt sich weiter zeigen, daß die Wulff-Konstruktion die geometrische Version einer zweidimensionalen (2D) Legendre-Transformation zwischen spezifischer freier Oberflächenenergie $\gamma(\vec{n})$ und Kristallform $r(\vec{h})$ ist /10,11,12/ und umgekehrt.[5] Damit ist die Gleichgewichtskristallform auch eine "freie Energie".

Betrachten wir nun einige wichtige Eigenschaften der Wulff-Konstruktion und die daraus resultierenden Gleichgewichtsformen der Kristalle. Aus Abb. 2.2 wird ersichtlich, daß der γ-Plot die gleichen Symmetrieeigenschaften wie der Kristall hat. Das bedeutet z.B. für kubische Kristalle, daß man nur einen Oktanden des γ-Plots betrachten muß. Daher läßt sich für kubische Kristalle der γ-Plot alternativ auch durch Linien konstanter spezifischer freier Oberflächenenergie im stereographischen Drei-

5 Diese Umkehrung gilt jedoch nur dann, wenn alle Orientierungen in der Wulff-Konstruktion auftreten (siehe unten).

eck darstellen (siehe Abb. 2.6). Dies ist ebenfalls die bequemste Methode für die Darstellung von experimentellen Daten.

Wie aus Abb. 2.2 folgt, existieren im γ-Plot für einige Orientierungen lokale Minima, sog. *Cusps*. Bei diesen Orientierungen ist die Ableitung von γ unstetig. Diese zum Ursprung des γ-Plots weisenden Cusps sind auch die Ursache für Facetten (flache Bereiche) in der Gleichgewichtsform /4,9/. Man kann zeigen, daß nur nach innen zeigende Cusps Facetten erzeugen /13./. In Abb. 2.3 ist die Entstehung einer Facette durch einen Cusp im γ-Plot schematisch dargestellt (wir betrachten zur Vereinfachung nur eine Winkelvariable). In dieser Abbildung liegt bei $\theta = 0$ ein Cusp. Für kleine Winkel läßt sich $\gamma(\theta)$ um $\theta = 0$ entwickeln:

$$\gamma(\theta) \;=\; \gamma(\theta = 0) \;+\; \frac{\partial \gamma}{\partial \theta}\bigg|_{\theta = 0} \theta \;+\; \ldots \tag{2.10}$$

Weiter erkennt man aus Abb. 2.3, daß

$$\sin\theta \;=\; \frac{\gamma(\theta = 0) \;+\; \frac{\partial \gamma}{\partial \theta}\Big|_{\theta = 0} \sin\theta \;-\; \frac{\gamma(\theta = 0)}{\cos\theta}}{d(\theta)} \tag{2.11}$$

und deshalb für den Grenzfall $\theta \to 0$

$$d(\theta = 0) \;=\; \frac{\partial \gamma}{\partial \theta}\bigg|_{\theta = 0} \tag{2.12}$$

Damit ist die Ausdehnung der Facette $d(\theta = 0)$ durch den Grenzwert der Steigung bei $\theta = 0$ gegeben.

In der ursprünglichen, von HERRING /9/ abgeleiteten Form, lautet die Bedingung für das Auftreten einer Facette (siehe Abb. 2.3):
Die notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten einer endlichen Facette mit Orientierung $\vec{n}$ in der dreidimensionalen (3D) Gleichgewichtsform ist, daß im Punkt P ein Cusp im γ-Plot vorliegt und, daß gleichzeitig eine Kugel, die durch P und den Ursprung 0 geht, völlig innerhalb des γ-Plots liegt (natürlich mit Ausnahme bei P). Die Facette liegt im Punkt P tangential zur Kugel.
Daher nennt man diese Konstruktion auch *Tangentenkugel-Konstruktion*. Mit der gleichen Konstruktion läßt sich auch entscheiden, welche Orientierungen in der Gleichgewichtsform auftreten und welche nicht, d.h. ob die Gleichgewichtsform scharfe Kanten aufweist /3,9/ oder ob "flache" Oberflächen einer bestimmten Orien-

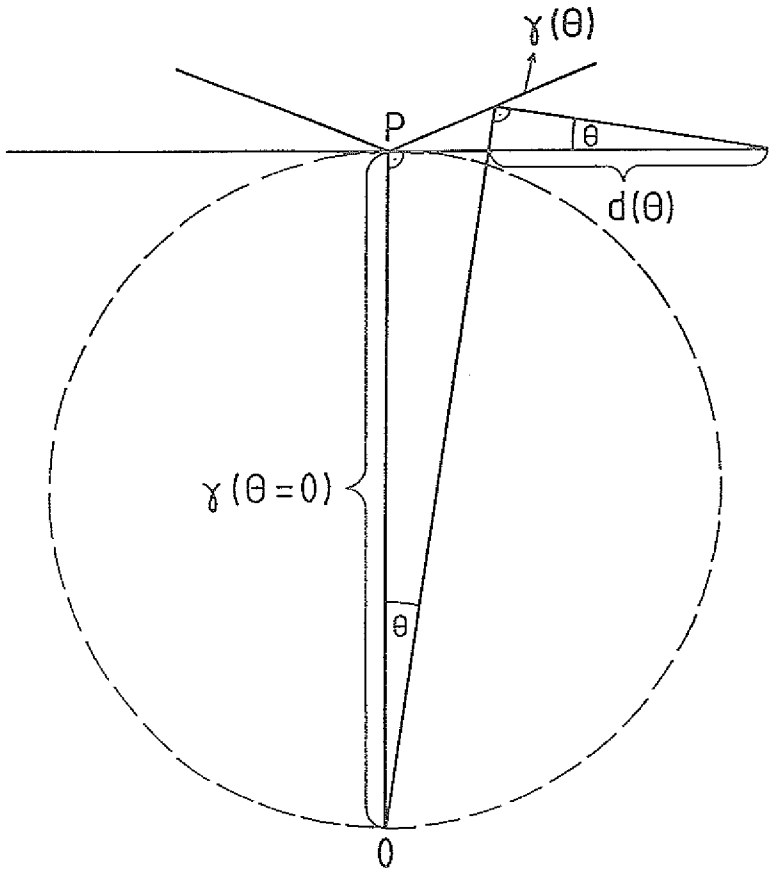


Abb. 2.3

Facette, die durch einen Cusp im γ-Plot erzeugt wird (Erläuterungen im Text)

tierung facettieren /4,9/. Betrachten wir wiederum einen 2D γ-Plot mit Cusp im Punkt P (Orientierung θ_0). Dies ist in Abb. 2.4 gezeigt. Wir fragen nach der Stabilität einer Orientierung mit Winkel θ_A und spezifischer freier Oberflächenenergie $\gamma(\theta_A)$ gegenüber Facettieung. Diese Orientierung ist stabil gegenüber Facettierung (oder tritt in der Gleichgewichtsform auf), wenn die Kugel, die durch den Punkt A und den Ursprung 0 gezogen wird, vollständig innerhalb des γ-Plots zwischen P und A liegt (siehe Abb. 2.4a). Diese Bedingung bedeutet, daß die Krümmung der Tangentenkugel im Punkt A größer als die Krümmung des γ-Plots sein muß. Im 2D Fall läßt sich dafür schreiben /4,14,15/

$$\left(\gamma(\theta=\theta_A) + \frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}\Big|_{\theta=\theta_A}\right) > 0 \tag{2.13}$$

Umgekehrt bedeutet dies, daß Facettierung auftreten kann, wenn Bedingung (2.13) nicht erfüllt ist. In der Tangentenkugel-Konstruktion ist dies der Grenzfall, wenn P auf

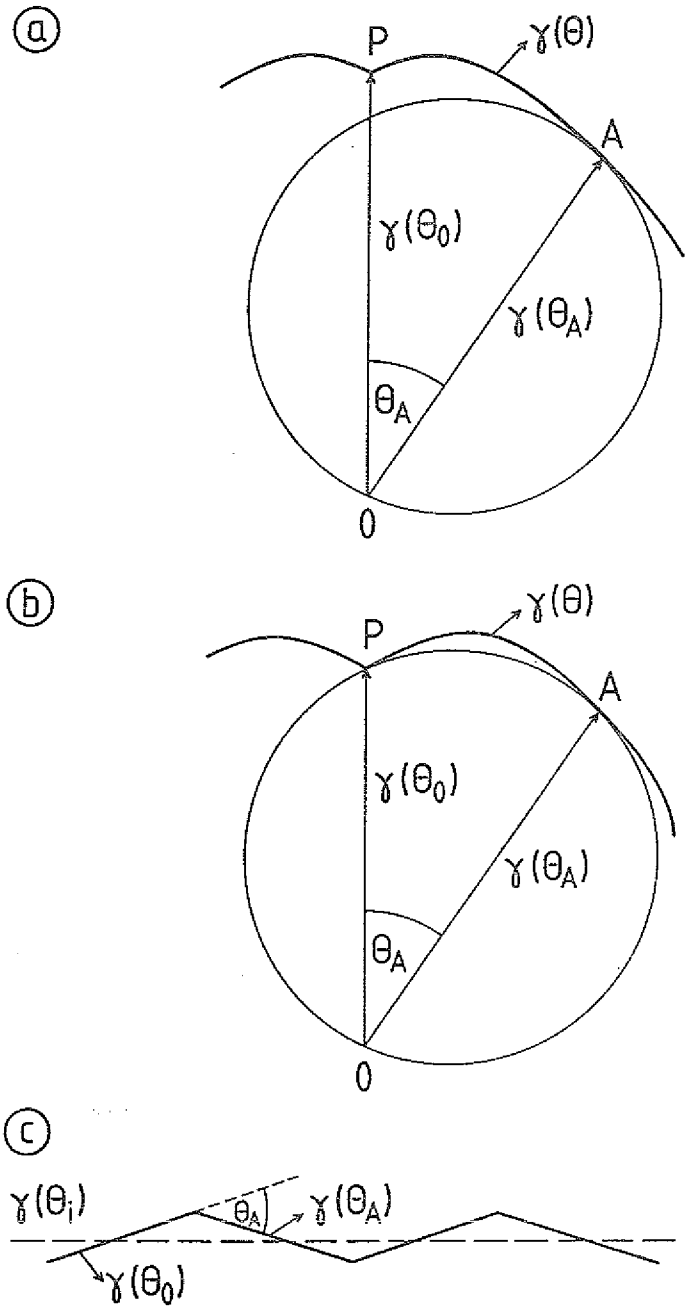


Abb. 2.4

Tangentenkreis-Konstruktion für eine bestimmte Oberfläche mit Orientierung θ_A, wenn bei θ_0 ein Cusp im γ-Plot vorliegt. a) Orientierung θ_A ist stabil gegenüber Facettierung; b) Grenzfall für Facettierung, alle Orientierungen mit $\theta_0 < \theta_i < \theta_A$ facettieren in Oberflächen mit Orientierung θ_0 und θ_A; c) schematische Darstellung einer facettierten Oberfläche mit ursprünglicher Orientierung θ_i für den Grenzfall in b)

der Kugel liegt und die Kugel und der γ-Plot in P die gleiche Tangente haben. Dies ist für den 2D Fall in Abb. 2.4b gezeigt. Dann ergibt sich für alle Oberflächen mit Orientierungen, die zwischen P und A liegen, d.h. $\theta_i < \theta_A$, eine facettierte Oberfläche mit den beiden Orientierungen θ_0 und θ_A, wie in Abb. 2.4c gezeigt. GJOSTEIN konnte diese 2D Facettierungsbedingung auch in eine analytische Form bringen /14/. Allgemein läßt sich die Facettierungsbedingung aus der von HERRING /5/ angegebenen Gleichgewichtskonfiguration für n Grenzflächen ableiten und ist der Spezialfall für $n = 2$. Aus Abb. 2.4b erkennt man weiter, daß Facettierung von Orientierungen in der Nähe eines Cusps immer dann auftritt, wenn der Cusp, d.h. $\frac{\partial \gamma}{\partial \theta} |_{\theta=\theta_0}$, sehr groß ist. Die Terme $\frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$ bezeichnet man häufig als *Drehmomente (torques)* pro Einheitsfläche senkrecht zur Oberfläche in Analogie zur Mechanik /5/.

Da sich die Gleichgewichtskristallform über eine Legendre-Transformation als freie Energie auffassen läßt (Gl. (2.9)), entsprechen die Facetten thermodynamischen Phasen /11/. Ecken (Kanten) in der Gleichgewichtsform sind dann Phasengrenzen 1.Ordnung (unstetige Steigung beim Übergang) und entstehen durch *verbotene* bzw. *instabile* Orientierungen im γ-Plot. Dies ist in Analogie zu den verbotenen Dichten beim flüssig/gas Übergang eines van der Waals-Gases (siehe z.B. /16/). Das bedeutet, daß man γ für diese instabilen Orientierungen nicht angeben kann, so daß auch keine Legendre-Transformation zwischen γ-Plot und Gleichgewichtsform existiert. Wie bei den flüssig/gas Phasenübergängen läßt sich jedoch mit Hilfe der sog. *Doppeltangenten-Konstruktion (lever rule)* oder *Maxwell-Konstruktion* (siehe z.B./16,17/) ein mittleres $\gamma_{av}(\vec{n})$ für diese Orientierungen so konstruieren, daß alle Wulff-Ebenen durch die korrrespondierende Kante in der Gleichgewichtsform gehen /11,18/. Man nennt diese Kante dann *entartet*.

Da die Gleichgewichtskristallform durch ein Minimum in der freien Energie gegeben ist, muß auch der Wert des chemischen Potentials überall auf der Gleichgewichtsform konstant sein, da sonst durch eine Umverteilung von Material die freie Energie reduziert werden könnte. Betrachten wir nun eine virtuelle Krümmung einer vorher flachen Oberfläche der Gleichgewichtsform durch Verlagerung von Atomen aus dem Volumen an die Oberfläche oder umgekehrt. In dem Bereich der gekrümmten Oberfläche hat das chemische Potential μ einen erhöhten Wert gegenüber dem Wert μ_0 der flachen Oberfläche. In einem Punkt P der gekrümmten Oberfläche gilt dann für das korrespondierende chemische Potential $\mu(P)$ /4,5/

$$\mu(p) \;=\; \mu_0 \;+\; \Omega\left[\left(\gamma+\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta_1^2}\right)K_1 \;+\; \left(\gamma+\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta_2^2}\right)K_2\right] \tag{2.14}$$

Dabei ist Ω das atomare Volumen und γ die spezifische freie Oberflächenenergie. $K_1=\frac{1}{R_1}$, $K_2=\frac{1}{R_2}$ sind die zwei Hauptkrümmungen der Oberfläche bei P (R_1, R_2 sind die entsprechenden Radien der Krümmung) und θ_1 bzw. θ_2 sind die Winkel zwischen der Normalen der Hauptebene von K_1 bzw. K_2 und der Normalen bei P. Gl. (2.14) nennt man auch die *verallgemeinerte Gibbs-Thomson-Gleichung für Kristalle*. Wenn γ isotrop ist ($\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta_i^2}=0$, $i=1,2$), dann reduziert sich Gl. (2.14) auf die klassische *Gibbs-Thomson-Formel* für eine Flüssigkeit /19/.

Da μ überall auf der Gleichgewichtsform konstant ist, muß der Ausdruck in der eckigen Klammer in Gl. (2.14) auch überall konstant sein /53/. Für Cusp-Orientierungen gilt Gl. (2.14) jedoch nicht, da dort $\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}$ nicht definiert ist (Sprung in $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}$). Man kann jedoch sagen, daß die Orientierungen mit den größten Krümmungen auch die flachsten sein müssen. Betrachtet man nun einen Cusp als den Grenzfall $\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}\rightarrow\infty$ (Steigung $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}$ ändert sich in einem Punkt), so muß die dazugehörige Oberfläche planar sein ($K=0$), damit μ in Gl. (2.14) endlich bleibt. Man erhält dann den gleichen Zusammenhang zwischen Facette und Cusp, wie er aus der Wulff-Konstruktion folgt.

2.2.2 Mikroskopische Beschreibung

Bisher wurde angenommen, daß die Orientierungsabhängigkeit von γ, also der γ-Plot, bekannt sei. Speziell wurde die Existenz von Cusps im γ-Plot, die zum Auftreten von Facetten in der Gleichgewichtskristallform führen, vorausgesetzt. Im folgenden wird nun der physikalische Ursprung dieser Cusps erläutert. Dazu müssen mikroskopische Modelle für die Kristalloberflächen betrachtet werden, wobei das einfachste, das sog. *Kosselmodell* für einen Kristall ist /20,21/. In diesem Modell bestehen die Gitterzellen aus undeformierbaren, kubischen Blöcken und der Kristall wird durch Stapelung der Blöcke erzeugt. Dabei werden Gitterschwingungen, elektronische Struktur, Versetzungen und andere wichtige Merkmale realer Kristalle vernachlässigt. Trotzdem ergibt dies ein gutes qualitatives Bild der Kristalloberfläche.[6]

---

6 Alternativ kann man statt den Blöcken auch undeformierbare Kugeln setzen und den Kri-

Betrachten wir nun in diesem Modell eine Oberfläche mit Orientierung $\vec{n}$. Dies ist in Abb. 2.5a schematisch für den 2D Fall dargestellt.

HERRING /9/ konnte zeigen, daß für γ im Kosselmodell, wenn man nur *paarweise attraktive* Wechselwirkungen zwischen den Atomen (Blöcken) annimmt, gilt:

$$\gamma(\vec{n}) = \sum_a \varepsilon_a \frac{f_a \, |\vec{n} \cdot \vec{a}|}{a} \tag{2.15}$$

$\vec{a}$ ist dabei ein Vektor, der ein Paar von Atomen mit Wechselwirkungsenergie ε_a verbindet, und f_a ist die Zahl der Bindungen vom Typ a, die in der Einheitsfläche senkrecht zu $\vec{a}$ liegen. Damit ist γ gleich der Summe der Energiebeiträge aller Bindungen, die bei der Bildung der Oberfläche gebrochen werden. Man nennt dieses Modell daher auch *Modell der gebrochenen Bindungen (broken-bond)*. Aus Gl. (2.15) erkennt man weiter, daß in Orientierungsbereichen, in denen die Größe $|\vec{n} \cdot \vec{a}|$ nicht das Vorzeichen wechselt, $\gamma(\vec{n})$ durch Kugelsegmente beschrieben wird, die durch den Ursprung gehen. Die Schnittlinie zwischen zwei Kugelsegmenten erzeugt einen spitzten Graben (*knife-edge groove*) im γ-Plot. Cusps entstehen an den Schnittpunkten zweier Gräben. Diese Cusps sind auch gleichzeitig lokale Minima in der spezifischen freien Oberflächenenergie γ. Um dies zu verdeutlichen, betrachten wir nur Wechselwirkungen zwischen *nächsten Nachbarn (NN)*. Die Anzahl der gebrochenen Bindungen ist in Abb. 2.5a durch kleine Striche angedeutet. Dann gilt

$$\gamma(\theta) = \frac{\varepsilon_a}{2a} \left(|\cos\theta| + |\sin\theta| \right) \tag{2.16}$$

Die 2 in dieser Gleichung berücksichtigt, daß zwei Oberflächen erzeugt werden. Der zugehörige γ-Plot ist in Abb. 2.5b dargestellt. Die Cusps sind deutlich zu erkennen. Gleichzeitig zeigt diese Abbildung auch die entsprechende Gleichgewichtsform eines einfach kubischen Kristalls im NN-broken-bond-Modell. Je weiter die Reichweite der Paar-Wechselwirkungen ist, d.h. Wechselwirkungen zwischen NN, übernächsten Nachbarn (2NN), usw., desto mehr Cusps entstehen im γ-Plot /4,9,11/.

---

stall durch Stapelung dieser Kugeln aufbauen (Kugelmodell). Dies ermöglicht eine bessere Beschreibung real auftretender Kristallstrukturen und deren Oberflächen (z.B. fcc-Kristall).

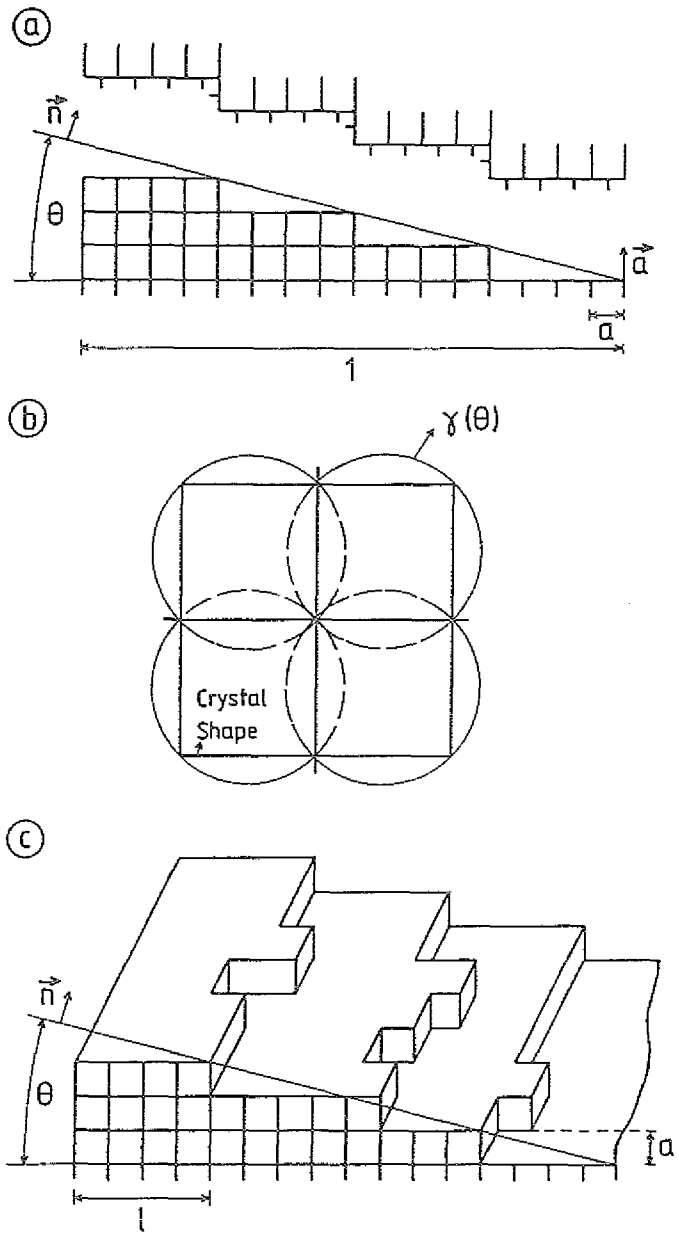


Abb. 2.5

Schematische 2D Darstellung eines *Kossel-Kristalls*: a) Oberfläche mit Orientierung $\vec{n}$, a ist die Kantenlänge eines Kubus; b) zughöriger γ-Plot und Gleichgewichtskristallform; c) 3D Darstellung der vizinalen Oberfläche aus a), l ist die Terrassenbreite und a die Terrassenhöhe.

Die im Kosselmodell erzeugte Oberfläche kann ebenfalls als Oberfläche betrachtet werden, die aus glatten Terrassen bestimmter Orientierungen besteht und eine geometrisch bedingte Anzahl von *monoatomaren* Stufen aufweist. Dies ist schematisch in Abb. 2.5c in einem 3D Bild angedeutet. Bei $T = 0$ sind die Terrassen atomar

glatt und die Stufen gerade (mit Ausnahme von Nullpunktsschwingungen). Für $T > 0$ können die Stufen Ecken aufweisen, sog. *kinks*, d.h. auf makroskopischer Skala ist die Stufe gekrümmt (siehe Abb. 2.5c). Dieses Modell ist unter dem Namen *Terrasse-Stufe-Kink- (TSK-) Modell* (Terrace-Step-Kink-Model, Terrace-Ledge-Kink-Model) bekannt /20,21/. Im TSK-Modell lassen sich *vizinale* Oberflächen gut beschreiben - das sind Oberflächen, deren Orientierung in der Nähe der Orientierung einer Terrasse, d.h. eines Cusps im γ-Plot, liegt. Diese Oberflächen bestehen aus breiten Terrassen der Cusp-Orientierung und weit voneinander entfernten monoatomaren Stufen. Jede Stufe hat eine charakteristische freie Energie pro Länge, die zur freien Oberflächenenergie der gestuften Oberfläche beiträgt /9/, d.h. die spezifische freie Oberflächenenergie der gestuften Oberfläche differiert von der der Terrassenorientierung um einen Betrag, der proportional zur Anzahl der Stufen ist. Für eine vizinale Oberfläche kann man die spezifische freie Oberflächenenergie berechnen, indem man die auf die Terrasse projizierte spezifische freie Oberflächenenergie $\frac{\gamma}{\cos\theta}$ betrachtet. Da γ nur von der Orientierung abhängt, läßt sich $\frac{\gamma}{\cos\theta}$ nach der Steigung der Oberfläche $p = \tan\theta = \frac{a}{l}$ in eine Potenzreihe entwickeln /4,22/. Dabei ist a die Höhe der monoatomaren Stufen und l die Terrassenbreite (Abb. 2.5c). Man erhält

$$\frac{\gamma(\theta)}{\cos\theta} = c_0 + c_1 p + c_2 p^2 + \cdots \tag{2.17}$$

mit den Koeffizienten $c_0 = \gamma(\theta = 0) = f_t$ und $c_1 = \frac{\partial(\gamma/\cos\theta)}{\partial p}\Big|_{\theta=0} = \frac{f_s}{a}$. Hierbei ist f_t die spezifische freie Oberflächenenergie der Terrasse und f_s die freie Stufenenergie pro Länge. Die Konstanten c_2, c_3, ... sind ein Maß für die Wechselwirkungen der Stufen. Im Fall von nicht-wechselwirkenden Stufen folgt aus Gl. (2.17)

$$\gamma(\theta) = f_t \cos\theta + \frac{f_s}{a}\sin\theta \tag{2.18}$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gl. (2.16), wenn man $f_t = \frac{\varepsilon_a}{2a}$ und $f_s = \frac{\varepsilon_a}{2}$ setzt.

Bei $T = 0$ hat jede Oberfläche mit rationalen Millerindizes eine bestimmte Stufenkonfiguration. Die dazugehörige spezifische freie Oberflächenenergie ist immer niedriger als für eine infinitisimal verschobene Orientierung /9,23/. Deshalb besteht für $T = 0$ bei jeder Orientierung mit rationalen Millerindizes ein Cusp im γ-Plot. Die zugehörige Gleichgewichtskristallform ist ein *Polyeder* /24,25/ und der γ-Plot reduziert sich auf einen Satz von diskreten Punkten für die Orientierungen, die in der Gleichgewichtsform auftreten /11/. Dieser γ-Plot kann mit Hilfe der schon erwähnten Maxwell-Konstruktion kontinuierlich gemacht werden /11,18/.

Die Beschreibung der Oberfläche in einem mikroskopischen Modell bietet die Möglichkeit der Berechnung der spezifischen Oberflächenenergie γ für $T = 0$.[7] Man muß dazu geeignete Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Kristalls annehmen. Es lassen sich ebenfalls absolute Werte für γ angeben, wenn man geeignete Materialparameter einsetzt. Für das NN-broken-bond-Modell eines einfach kubischen Kristalls erhält man die schon in Gl. (2.16) ermittelte γ-Funktion und die in Abb. 2.5b dargestellte Gleichgewichtskristallform. Für einen kubisch-flächenzentrierten (fcc), kubisch-raumzentrierten (bcc) und hexagonal-dichtegepacktesten (hcp) Kristall sind γ-Plot und zugehörige Gleichgewichtsform in diesem Modell ebenfalls schon lange bekannt /26,27,28,29/ (siehe auch /30/). Abb. 2.6 zeigt den γ-Plot für einen fcc-Kristall in stereographischer Projektion nach Berechnungen von MACKENZIE et al. /29/. Die γ-Werte in dieser Abbildung sind auf den Wert für die (210)-Fläche normiert, das ist die Oberfläche mit den meisten gebrochenen NN-Bindungen. Gleiche γ- Werte liegen auf Kreissegmenten (vgl. Gl. (2.15)). Bei der (111)- und (100)-Orientierung liegen Cusps und bei der (110)-Orientierung ein Sattelpunkt. In der Gleichgewichtsform sind nur (111)- und (100)-Flächen enthalten (siehe z.B. /31/). Weiter gilt

$$\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)} \tag{2.19}$$

Darin spiegelt sich die von (111) bis (110) zunehmende Anzahl der gebrochenen Bindungen bzw. die Abnahme der Koordinationszahl der Oberflächenatome wider. In einem fcc-Kristall haben die Atome im Volumen 12 NN, in der (111)-Oberfläche 9 (6 davon in der obersten Lage), in der (100)-Oberfläche 8 (4 davon in der obersten Lage) und in der (110)-Oberfläche 7 (2 davon in der obersten Lage).

Im broken-bond Modell läßt sich auch der γ-Plot bei NN- und 2NN-Wechselwirkungen ermitteln /29/, wobei für die 2NN-Wechselwirkungsenergie $E_2 = R\,E_1$ gesetzt wird. R ist ein Faktor mit $0 < R < 1$ und E_1 die NN-Wechselwirkungsenergie. Bei dieser Erweiterung tritt auch die (110)-Fläche in der Gleichgewichtskristallform auf /31/.

Neben diesen einfachen Wechselwirkungsenergien lassen sich auch Paarpotentiale mit endlicher Reichweite für die Wechselwirkungen zwischen den Atomen, wie z.B. Lennard-Jones- (LJ-), Mie- oder Morse-Potentiale, einsetzen. Damit werden dann paarweise Wechselwirkungen zwischen allen Atomen in einem endlichen Kristall

---

7 Bei $T = 0$ besteht kein Unterschied zwischen (innerer) Oberflächenenergie und freier Energie (siehe Gl. (2.22) in Abs. 2.3)

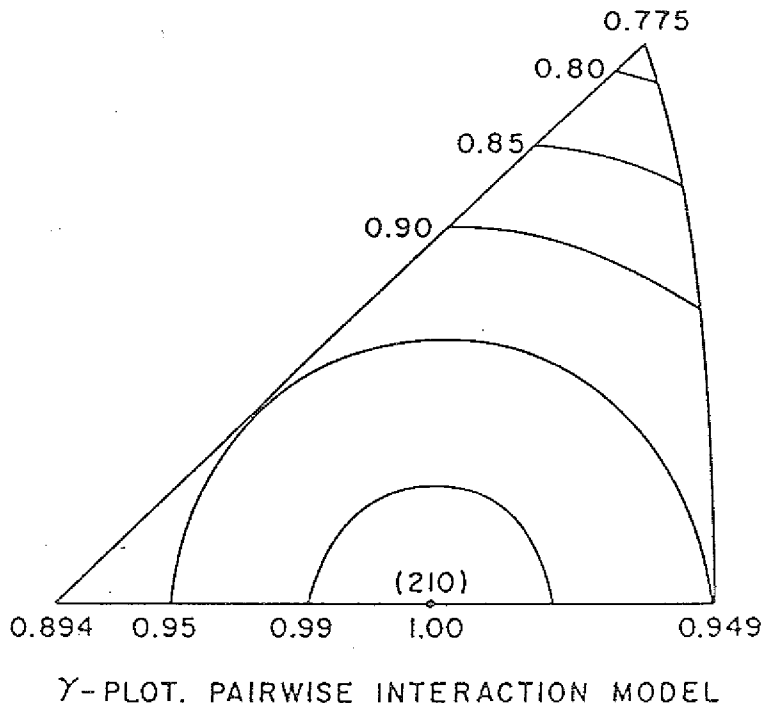


Abb. 2.6

γ-Plot für einen fcc-Kristall in sterographischer Projektion im NN-broken-bond-Modell /29/; Zahlen geben die γ-Werte der entsprechenden Oberfläche an, die auf 1 für die (210)-Fläche normiert sind; speziell ist $\gamma_{(111)} = 0.775$, $\gamma_{(100)} = 0.894$ und $\gamma_{(110)} = 0.949$.

betrachtet (Überblick in /32,33,34/). Die zugehörigen γ-Plots weisen mehr Cusps auf, da die Reichweite der Potentiale größer ist als bei 2NN-Wechselwirkungen.

Nicht alle Eigenschaften des γ-Plots, die von Modellen mit *paarweisen* Wechselwirkungen vorhergesagt werden, treten in realen Kristallen auf. So konnte HERRING /9/ zeigen, daß in diesen Modellen die spezifische freie Oberflächenenergie einer atomar glatten Oberfläche gleich der für eine facettierte ist, so daß eine Facettierung keine Energie-Erniedrigung hervorruft. Dies liegt daran, daß die in Realität auftretenden Vielteicheneffekte an Oberflächen, wie z.B. Rekonstruktion und Relaxation, in den Paar-Wechselwirkungsmodellen nicht richtig beschrieben werden. Unter der Rekonstruktion einer Oberfläche versteht man die Änderung der 2D Oberflächenstruktur gegenüber der Volumenstruktur *parallel* zur Oberfläche und unter Relaxation die Änderung des Abstands zwischen benachbarten Atomlagen *senkrecht* zur Oberfläche, wobei die laterale 2D Oberflächenstruktur erhalten bleibt. Rechnungen mit LJ-Potentialen ergeben z.B. eine Expansion zwischen der obersten und der darunterliegenden Atomlage bei fcc-Metallen /35,36/, experimentell wird jedoch eine

Kontraktion beobachtet (siehe z.B. /37,38/). Eine bessere Beschreibung der spezifischen Oberflächenenergie gelingt durch Einsetzen von Vielteilchenpotentialen für die atomaren Wechselwirkungen. Ein Verfahren, in dem dies geleistet wird, ist die sog. *Methode des eingebetteten Atoms (Embedded-Atom-Method: EAM)* /39/. Mit dieser Methode wurden spezifische Oberflächenenergien für bcc- /40/ und fcc-Metalle /36,41/ berechnet, auch unter der Annahme einer Oberflächenrelaxation /36/. Der allgemeine Unterschied für die spezifischen Oberflächenenergien, z.B. der drei niedrig indizierten Oberflächen eines fcc-Kristalls, der durch Gl. (2.19) ausgedrückt wird, bleibt jedoch auch bei Betrachtung von Vielteilcheneffekten erhalten.

Es ist leicht einzusehen, daß ein Kristall mit einer rekonstruierten Oberfläche eine niedrigere spezifische Oberflächenenergie γ hat als derselbe Kristall mit nichtrekonstruierter Oberfläche.[8] Man kann nun zeigen, daß eine Rekonstruktion nur dann auftreten sollte, wenn die Anisotropie von γ in der kristallographischen Zone, die alle an der Rekonstruktion beteiligten Orientierungen enthält, groß ist /34/. Dies sollte z.B. für Au und Pt gelten (siehe auch Kap. 3). ERCOLESSI et al. /42/ haben im Rahmen des sog. "Glue"-Modells, welches ebenfalls Vielteilcheneffekte berücksichtigt, für die drei niedrig indizierten rekonstruierten Oberflächen von Au Werte für γ berechnet. Durch Minimierung von γ der einzelnen Oberflächen, wobei die Rekonstruktion der Oberfläche durch Veränderung der lateralen Dichte der Atome einbezogen wurde, konnten die *Au*(111) $(11 \times \sqrt{3})$, *Au*(100) (1×5) und *Au*(110) (1×2) Rekonstruktionen ermittelt werden. Dies steht in recht guter Übereinstimmung mit experimentell beobachteten Rekonstruktionen dieser Oberflächen (siehe Kap. 3). Für Au(110) wurde die (1×2) *missing row* Rekonstruktion als energetisch günstigste Struktur ebenfalls in einer Rechnung nach *ersten Prinzipien* bestätigt /43,44/.

Die Rechnungen im "Glue"-Modell wurden kürzlich von BARTOLINI et al. /45/ auf der Basis der ermittelten Rekonstruktionen auch auf vizinale Oberflächen von Au(111) und Au(100) erweitert. Dabei wurde gefunden, daß die vizinalen Oberflächen von Au(111), deren Terrassenbreite gleich dem Vielfachen der Elementarzelle der rekonstruierten Fläche ist, stabiler als benachbarte Orientierungen sind, d.h. die spezifische Oberflächenenergie weist Cusps bei diesen Orientierungen auf. Dies gilt

---

8 Eigentlich erniedrigt der Kristall seine gesamte (freie) Energie durch die rekonstruierte Oberfläche, aber da die Rekonstruktion im wesentlichen ein Oberflächeneffekt ist, ist dies annähernd gleich der Erniedrigung der Oberflächenenergie.

z.B. für die vizinalen $(M+1, M-1, M)$-Oberflächen von Au(111) in der $<112>$-Zone (vgl. Abb. 3.4) mit $M \sim 11, 22, \ldots$. Für Au(100) wurde gefunden, daß von den vizinalen (M11)-Oberflächen in der $<110>$-Zone mit $M = 3, 5, \ldots, 45$ (vgl. Abb. 3.4) z.B. die (11,1,1)-Oberfläche besonders stabil ist, da sie bei einer Terassenbreite von 5.5 Atomen die (5x1)-Elementarzelle der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche aufnehmen kann. Auf das Verhalten der vizinalen Au(111)- und Au(100)-Oberflächen werden wir in Kap. 3 noch näher eingehen.

2.3 Temperaturabhängigkeit der spezifischen freien Oberflächenenergie und Rauhigkeit von Oberflächen

Wir haben im letzten Abschnitt mikroskopische Modelle für kristalline Oberflächen besprochen. Diese Modelle führen uns auch zu einem Verständnis des Temperaturverhaltens der spezifischen freien Oberflächenenergie γ und der kristallinen Oberflächen. Jede kristalline Oberfläche ist nämlich nur in einem gewissen Temperaturintervall stabil, oberhalb wird sie *rauh* (siehe z.B. /18) oder sie *schmilzt* (siehe z.B. /46/ oder Kap. 4). Mit der Rauhigkeit von Oberflächen wollen wir uns in diesem Abschnitt näher beschäftigen.

Betrachten wir das TSK-Modell für eine vizinale Oberfläche. Dann ist die spezifische freie Oberflächenenergie γ gegeben durch

$$\gamma(\theta, \phi, T) = f_t(T) \cos\theta + \frac{f_s(\phi, T)}{a} \sin\theta \tag{2.20}$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gl. (2.18), wir haben nur die explizite Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen γ und f_s berücksichtigt und betrachten den 3D Fall einer beliebigen Orientierung (θ, ϕ) im γ-Plot, wobei der Azimutalwinkel ϕ auf eine Symmetrierichtung des Kristalls bezogen ist. Für eine beliebige Orientierung ϕ sind die Stufen der vizinalen Oberflächen auch bei $T = 0$ regelmäßig *gekinkt* (zick-zack Form) und nur für spezielle Orientierungen gerade (z.B. $\phi = 0$) /18/. Ein Vergleich von Gl. (2.20) mit Gl. (2.12) zeigt weiter, daß für $\theta \to 0$

$$d(\theta = 0, \phi, T) = \left.\frac{\partial\gamma(\theta, \phi, T)}{\partial\theta}\right|_{\theta=0} = \frac{f_s(\phi, T)}{a} \tag{2.21}$$

ist. Wenn ϕ eine Symmetrierichtung angibt, dann ist $d(\theta = 0, \phi, T)$ einfach der Facettenradius $r(\phi, T)$. Allgemein ist $r(\phi, T) \leq d(\theta = 0, \phi, T)$ und man findet die Facettenform

aus einer 2D Wulff-Konstruktion für die Cusp-Amplitude $f_s(\phi,T)$ /18,47/. Die Größe der Facette bei $\theta = 0$ ist somit von der freien Stufenenergie pro Länge $f_s(\phi,T)$ der zu $\theta = 0$ vizinalen Oberfläche abhängig. Da $f_s(\phi,T)$ temperaturabhängig ist, wird auch $d(\theta = 0, \phi,T)$ mit der Temperatur variieren.

Bei $T = 0$ sind die die Stufen der vizinalen Oberflächen gerade oder regelmäßig gekinkt. Bei $T > 0$ weisen die geraden Stufen Kinks auf und die zick-zack Stufen zusätzliche Kinks. Das bedeutet gleichzeitig, daß Stufen bei endlichen Temperaturen "wandern" können. Für die spezifische freie Stufenenergie $f_s(T)$ gilt allgemein

$$f_s(T) \quad = \quad u_s(T) \quad - \quad T\, s_s(T) \tag{2.22}$$

wobei $u_s(T)$ die spezifische innere Energie und $s_s(T)$ die spezifische Entropie der Stufe sind. Dabei trägt jede Anregung der Stufe, z.B. die Erzeugung eines Kinks, zur Änderung der inneren Energie und der Entropie bei. Wenn die Temperatur steigt, werden die Kinks häufiger auftreten und die Stufen stärker wandern, so daß die Entropie $s_s(T)$ steigt und damit $f_s(T)$ abnimmt. Deshalb schrumpft die entsprechende Facette mit steigender Temperatur. Wie wir im folgenden sehen werden, geht $f_s(\phi,T) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow T_R$, wobei T_R die sog. *Rauhigkeitstemperatur* ist. Da bei dieser Temperatur $f_s(\phi,T)$ verschwindet, d.h. die Energie zur Erzeugung einer Stufe, können große Inseln (Inseln auf Inseln, usw) entstehen und die Oberfläche wird thermodynamisch *rauh*. Den Übergang bei T_R nennt man daher auch den *Rauhigkeitsübergang*. Man kann weiter zeigen, daß die freie Stufenenergie $f_s(\phi,T)$ für alle Orientierungen ϕ bei der gleichen Temperatur T_R verschwindet /18/. Das bedeutet gemäß Gl (2.21) auch, daß die zugehörige Facette bei T_R und damit auch der Cusp im γ-Plot verschwindet /9,11,18/. Damit ist der Wert von γ bei der Cusp-Orientierung gleich dem für benachbarte gestufte Oberflächen, so daß der Kristall seine freie Energie nicht mehr durch Ausbilden einer Facette absenken kann. Die Gleichgewichtskristallform ist daher in diesem Bereich abgerundet. Allgemein folgt daraus, daß die Anisotropie von γ in der Nähe eines Cusps mit steigender Temperatur abnimmt bis γ bei T_R in diesem Bereich isotrop wird. Da verschiedene Facetten mit Millerindizes $\{hkl\}$ im allgemeinen verschiedene vizinale Oberflächen mit unterschiedlichen Stufentypen besitzen, wird jede Facette auch bei einer unterschiedlichen Rauhigkeitstemperatur $T_R\{hkl\}$ verschwinden.

Betrachten wir auf dieser Basis die thermische Entwicklung der Gleichgewichtskristallform. Dabei lassen sich grundsätzlich zwei Typen unterscheiden /11,48,49/. Diese sind in Abb. 2.7 schematisch dargestellt. Für $T = 0$ ist die Kristallform poly-

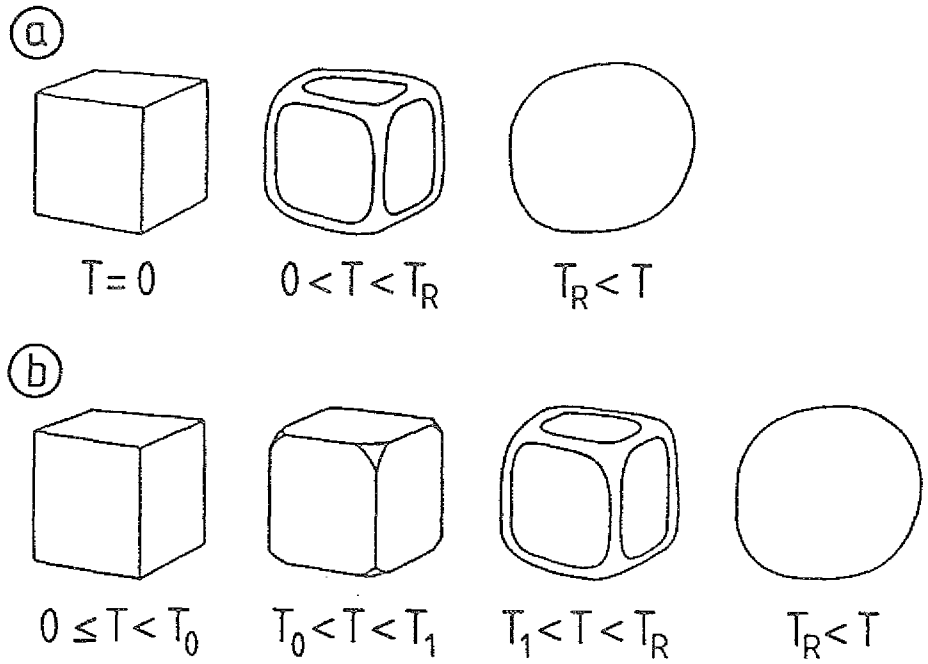


Abb. 2.7
Thermische Entwicklung der Gleichgewichtsform a) *Typ-A*-Verhalten, b) *Typ-B*-Verhalten (Erläuterungen im Text)

edrisch. Beim *Typ-A* (Abb. 2.7a) entstehen für beliebig kleine $T > 0$ abgerundete Ecken (Kanten). Diese runden Bereiche wachsen mit steigender Temperatur bis bei $T_R\{hkl\}$ die Facette $\{hkl\}$ verschwindet, so daß der Kristall schließlich, wenn alle Facetten verschwunden sind, vollständig abgerundet ist. Beim *Typ-B* bleibt die polyedrische Form auch bei endlichen Temperaturen bis T_0 erhalten - oberhalb davon wachsen die runden Bereiche, aber es existieren immer noch scharfe Ecken (Kanten) bis zu einer Temperatur T_1. Oberhalb dieser zeigt der Kristall dann *Typ-A*-Verhalten.

Beim Typ-A-Verhalten ist jede Ecke (Kante) bei $T = 0$ entartet. Wie schon in Abs. 2.2.2 erläutert wurde, bedeutet *Entartung* von Ecken (Kanten), daß eine gewisse Anzahl von Wulff-Ebenen durch eine Ecke (Kante) geht. Für $T > 0$ heben thermische Fluktuationen diese Entartung auf und jede Wulff-Ebene ist verschieden tangential zur Kristallform, was zu abgerundeten Ecken (Kanten) führt /11/. Physikalisch kann man dies folgendermaßen erklären. γ ist nicht nur durch die beiden Terme in Gl. (2.20) bestimmt, sondern auch durch höhere Ordnungen (vgl. Gl. 2.17), die die Wechselwirkungen zwischen den Stufen beschreiben /15,18/. Für $T = 0$ gibt es auf vizinalen Oberflächen keine Wechselwirkungen zwischen Stufen, da die atomaren Kräfte eine endliche Reichweite haben und die Stufen weit voneinander entfernt sind. Für $T > 0$

können die Stufen jedoch wandern (thermische Fluktuationen, Entropieeffekte), so daß sie nahe zusammenkommen und eine Wechselwirkung stattfindet. GRUBER und MULLINS /15,18/ haben gezeigt, daß die Annahme, daß sich Stufen nicht kreuzen, d.h. keine Überhänge bilden (Überhänge kosten zuviel Energie), gleichbedeutend mit einer schwachen repulsiven Wechselwirkung zwischen den Stufen ist. Dadurch wird verhindert, daß Stufen durch Zusammenlaufen ihre Entropie erniedrigen und deshalb wird ihre freie Energie kleiner (siehe Gl. (2.22)). Damit haben diese Orientierungen für kleine $T > 0$ eine etwas niedrigere spezifische freie Oberflächenenergie und die Entartung wird aufgehoben. Neben diesen repulsiven Wechselwirkungen zwischen Stufen durch Entropieeffekte gibt es auch noch langreichweitige repulsive Wechselwirkungen infolge Dipol-Dipol-Kräfte der lokalen Ladungsverteilungen /50/ Sind die Wechselwirkungen zwischen Stufen für $T > 0$ attraktiv, so können sie zusammenlaufen und dies führt über die Erniedrigung der Entropie zu einem erhöhten $\gamma(\theta, \phi, T)$. Diese Orientierungen bleiben auch bei $T > 0$ über einen gewissen Temperaturbereich instabil, bis bei höheren Temperaturen schließlich die Entropieeffekte überwiegen /11,48/. Dies entspricht dem *Typ-B*-Verhalten.

Der genaue Temperaturverlauf der spezifischen freien Stufenenergie $f_s(\phi,T)$ - und damit auch von $\gamma(\theta, \phi,T)$ - kann nur in mikroskopischen Modellen für die Oberfläche mit Hilfe der statistischen Mechanik ermittelt werden. Es wird eine Hamiltonfunktion, d.h. eine Gesamtenergie, für eine makroskopische Konfiguration der Oberfläche aufgestellt und aus der Zustandsfunktion $f_s(\phi,T)$ ermittelt (siehe z.B. /18,51/). Die meisten Ergebnisse sind dabei bisher mit dem sog. *solid-on-solid-* (SOS-) Modell erzielt worden, insbesondere die genaue Charakterisierung des Rauhigkeitsübergangs /18/ und die Beschreibung von Wachstumsprozessen /52/. Dieses Modell ist eine Erweiterung des Kosselmodells für die Beschreibung eines Kristalls im Gleichgewicht mit seinem Dampf. Dabei werden die "Blöcke" des Kosselmodells durch Gitterzellen ersetzt, die entweder leer oder mit einem Teilchen besetzt sind. In einem typischen Zwei-Phasengleichgewicht gibt es eine "dichte" Phase mit einer kleinen Konzentration von Leerstellen (kristalline Phase) und eine "verdünnte" Phase, die vornehmlich aus Leerstellen besteht (Dampf). Die Oberfläche ist die Fläche, die Kristall und Dampf trennt. Das bis jetzt beschriebene Modell ist eigentlich das *3D-Ising-Modell*, da es Überhänge in der Oberflächenform zuläßt. Führt man weiter die physikalische Randbedingung des Verbots von Überhängen ein, so gelangt man zum SOS-Modell. Man wählt nun eine Ebene, d.h. ein 2D Gitter, als Referenzebene aus und ermittelt die Höhen h_{ij} bis zur Oberfläche für jeden Gitterpunkt *(ij)*. Häufig macht man weiter die plausible Einschränkung, daß benachbarte Gitterplätze nur eine bestimmte Hö-

hendifferenz haben dürfen. Diese Modelle nennt man *restricted-solid-on-solid-* (RSOS-) Modelle.

Zur Behandlung im Rahmen der statistischen Mechanik wird jeder Oberflächenkonfiguration $\{h_{ij}\}$ eine Energie $E\{h_{ij}\}$ zugeschrieben. Für die spezifische Wahl des SOS-Modells auf der Basis eines einfach kubischen Gitters,[9] wobei $\{h_{ij}\}$ nur ganze Zahlen annimmt, ist die Energie der Konfiguration proportional zur Gesamtzahl der ungesättigten NN-Bindungen, d.h.

$$E\{h_{ij}\} = \varepsilon \sum_{i,j} (|h_{i,j} - h_{i+1,j}| + |h_{i,j} - h_{i,j+1}|) \tag{2.23}$$

wobei ε die Wechselwirkungsenergie zwischen NN ist.

Die Basis für das SOS-Modell wurde bereits 1951 von BURTON, CABRERA und FRANK in ihrer grundlegenden Arbeit über das Wachstum von Kristallen gelegt /53/. Sie fanden, daß glatte Oberflächen im Gleichgewicht mit ihrem Dampf oberhalb einer gewissen Temperatur *rauh* werden. In ihrem Modell wachsen unterhalb der Rauhigkeitstemperatur perfekte Flächen auf. Dies geschieht aufgrund eines Wachstumsmechanismus, bei dem die Ausbildung von stabilen Nukleationskeimen eine hohe Aktivierungsenergie kostet. Oberhalb der Rauhigkeitstemperatur verschwindet diese Energiebarriere und es besteht kein Widerstand mehr gegen die Bildung von 3D Inseln. BURTON et al. machten jedoch eine wichtige Vereinfachung, nämlich die Vernachlässigung der Möglichkeit, daß sich ein neue Schicht bildet bevor die vorherige vollendet ist. Unter dieser Annahme ließ sich der Rauhigkeitsübergang im 2D-Ising Modell beschreiben. Diese Annahme ist jedoch in der Nähe des Rauhigkeitsübergang nicht richtig, da dort mehrere Schichten gleichzeitig aufwachsen. Die entscheidende Verbesserung bei der Beschreibung des Rauhigkeitsübergangs gelang dann CHUI und WEEKS /54/, indem sie zeigten, daß das SOS-Modell mit quadratischen Wechselwirkungen, das sog. *diskrete Gauß-Modell*, isomorph zum 2D Coulomb-Gas ist. Für dieses letztere System hatten BEREZINSKII /55/, KOSTERLITZ und THOULESS /56,57/ einen kontinuierlichen Phasenübergang gefunden. Vollständig wurde das Kosterlitz-Thouless Bild des Rauhigkeitsübergangs durch VAN BEIJEREN /18,58/ bestätigt. Er zeigte, daß das *body-centered-solid-on-solid* (BCSOS)

9 Dies ist auch das bisher am häufigsten benutzte Modell.

Modell, welches exakt lösbar ist, einen Phasenübergang dieses Typs aufweist. Das BCSOS-Modell ist eine Variante des SOS-Modells, bestehend aus zwei quadratischen Untergittern, wobei das eine nur ganzzahlige $(0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$ und das andere nur halbzahlige $(0, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots)$ Werte annimmt. Zusätzlich ist die Höhendifferenz auf $\pm\frac{1}{2}$ beschränkt. Dieses Modell ist isomorph zum sog. *6-vertex*-Modell, das von LIEB /59/ entwickelt wurde und exakt lösbar ist. Durch die sechs *Vertices* (Scheitelpunkte) werden Wechselwirkungen zwischen den Höhenvariablen eingeführt, so daß das Modell einem bcc-Kristall mit starken attraktiven NN- und schwächeren (attraktiven oder repulsiven) 2NN-Wechselwirkungen entspricht.

Aus dem BCSOS-Modell folgt, daß der Rauhigkeitsübergang ein *Phasenübergang unendlicher Ordnung* ist, mit einer extrem schwachen Singularität in $\gamma(\theta, \phi, T)$ bei der Rauhigkeitstemperatur T_R. Für die spezifische freie Stufenenergie $f_s(\phi,T)$ in der Nähe der Rauhigkeitstemperatur gilt /18,56/

$$\begin{aligned} f_s(\phi,T) &\simeq f_0(\phi)\exp\left(-\frac{a}{\sqrt{T_R-T}}\right) && ,T<T_R \\ &= 0 && ,T>T_R \end{aligned} \tag{2.24}$$

wobei a eine Konstante ist und die azimutale Abhängigkeit von $f_s(\phi,T)$ in dem temperaturunabhängigen Faktor $f_0(\phi)$ steckt. Dieses Temperaturverhalten von $f_s(\phi,T)$ wurde auch kürzlich für das 3D NN-Ising-Modell mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen gezeigt /60/. Der Rauhigkeitsübergang ist außerdem auch durch eine schwache logarithmische Divergenz in der *Höhenkorrelationsfunktion* $G(r)$ charakterisiert:

$$G(r) \sim \ln\frac{r}{a_{\parallel}} \quad ,T>T_R \tag{2.25}$$

wobei r einen Abstand auf der Oberfläche angibt und $a_{\parallel}$ die Gitterkonstante parallel zur betrachteten Oberfläche ist. Alternativ läßt sich dafür auch schreiben /18/

$$\begin{aligned} \lim_{R_{ij,kl}\to\infty} <(h_{ij}-h_{kl})^2> &= \infty && ,T>T_R \\ &= const && ,T<T_R \end{aligned} \tag{2.26}$$

wobei $R_{ij,kl}$ der Abstand zwischen den Gitterpunkten (ij) und (kl) ist. Die Divergenz der Höhenkorrelationsfunktion wird auch in Monte-Carlo-Simulationen des Rauhigkeitsübergangs deutlich, wie in Abb. 2.8 z.B. für eine (001)-Oberfläche eines einfach kubischen Kristalls im SOS-Modell mit NN-Wechselwirkungen gezeigt ist /51,52/. Aus dieser Abbildung erkennt man auch, daß es experimentell schwierig

sein wird, T_R genau zu bestimmen, da sich die Stufendichten knapp unterhalb und oberhalb von T_R nur unmerklich unterscheiden (Phasenübergang unendlicher Ordnung). Aus dem Verhalten der Höhenkorrelationsfunktion unterhalb und oberhalb von T_R konnten FRÖHLICH und SPENCER auch den Beweis für das Kosterlitz-Thouless-Verhalten des Rauhigkeitsübergangs im gewöhnlichen SOS-Modell erbringen /61/. Durch Modifikation des BCSOS-Modells konnten JAYAPRAKASH und SAAM /31/ das thermische Verhalten der Gleichgewichtsform eines fcc-Kristalls untersuchen. Dabei nahmen sie attraktive NN- und 2NN-Wechselwirkungen an, so daß die $T = 0$ Gleichgewichtsform die (111)-, (100)- *und* (110)-Facetten enthält.

Man kann auch das TSK-Modell als SOS-Modell für vizinale Oberflächen betrachten. Dies ist exakt lösbar, wenn man als einzig erlaubte thermische Anregung die Kink-Bildung in den schon vorhandenen Stufen zuläßt. Für jede Stufenkonfiguration wird eine Energie angegeben. Die einzelne Konfiguration läßt sich durch einen Satz $\{\Delta_{ij}\}$ beschreiben, wobei Δ_{ij} die Auslenkung des j-ten Segments der i-ten Stufe aus der $T = 0$ Position angibt. Die Energie ist dann gegeben durch

$$E = \sum_{i,j} V(|\Delta_{i,j} - \Delta_{i,j+1}|) + \sum_{ij,kl} U(\Delta_{ij}, \Delta_{kl}) \tag{2.27}$$

Dabei ist $V(\Delta)$ die Energie eines Kinks der Länge Δ und $U(\Delta_{ij}, \Delta_{kl})$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den Stufenelementen (ij) und (kl). Dieses Modell ergibt ebenfalls einen Rauhigkeitsübergang vom Kosterlitz-Thouless-Typ /50,62/. Aus diesem Modell folgt auch, daß die runden Bereiche in der Gleichgewichtskristallform Oberflächen mit aufgerauhten Stufen sind (Typ-A-Verhalten) /48,49,62,63/. Bei Einführung von attraktiven langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Stufen läßt sich auch das Typ-B-Verhalten beschreiben /62/.

Die zur Zeit existierenden Modelle zur Beschreibung der Rauhigkeit von Oberflächen können die Frage nicht klären, ob der Rauhigkeitsübergang unterhalb des Volumenschmelzpunktes T_m auftritt. Aus den SOS-Modellen läßt sich jedoch entscheiden, welche Oberfläche die niedrigste Rauhigkeitstemperatur T_R haben sollte. Von den drei niedrig indizierten Oberflächen eines fcc-Kristalls hat die (110)-Oberfläche das kleinste T_R /31/. Daher sollte experimentell auf dieser Fläche am ehesten ein Rauhigkeitsübergang unterhalb von T_m beobachtbar sein. Dies wurde auch experimentell bestätigt, wie in Kap. 3 und 5 noch näher besprochen wird. Das Temperaturverhalten dieser Oberfläche haben TRAYANOV et al. /64/ im SOS-Modell untersucht und dafür

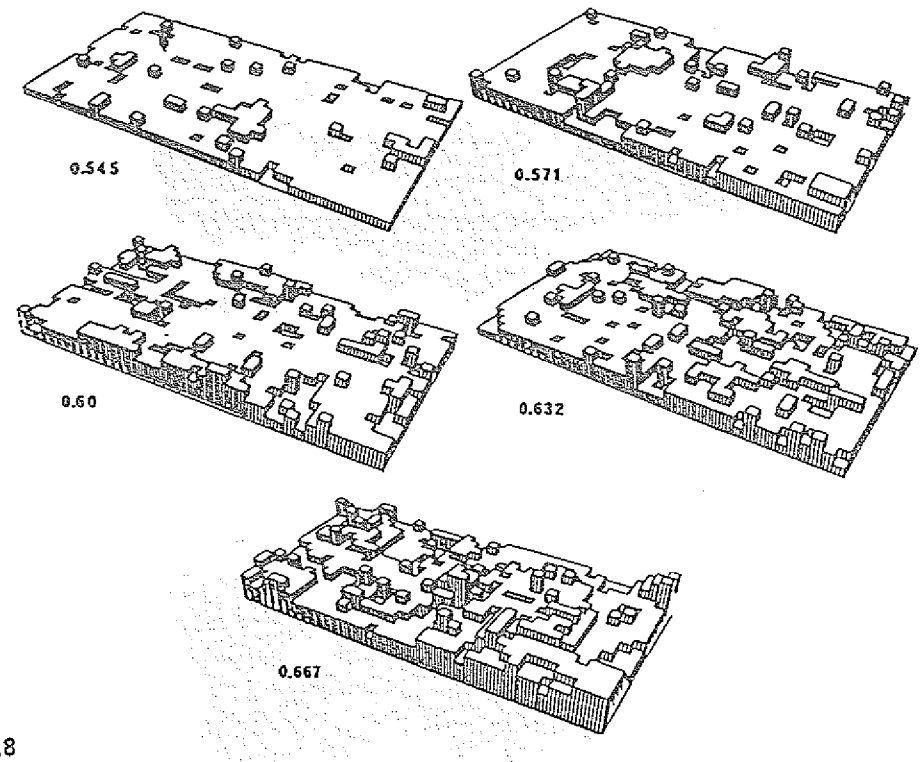


Abb. 2.8

Monte-Carlo Simulation des Rauhigkeitsübergangs einer einfach kubischen (001)-Oberfläche im SOS-Modell mit NN-Wechselwirkungen /52/. Die Zahlen entsprechen dimensionslosen Temperaturen: $0.91T_R$ (0.545), $0.95T_R$ (0.571), $1.0T_R$ (0.60), $1.05T_R$ (0.632), $1.11T_R$ (0.667)

eine *anisotrope Rauhigkeitstheorie* aufgestellt. Die fcc(110)-Oberfläche besitzt eine zweifache Symmetrie und zwei verschiedene monoatomare Stufentypen entlang des (110)- und (001)-Azimuts, die in Abb. 2.9 schematisch dargestellt sind. Im Teil a) ist eine monoatomare Stufe mit Stufenkante parallel zur [001]-Richtung gezeigt. Dies ist eine {100}-artige Stufe, wie aus dem Winkel folgt, den sie im $[1\bar{1}0]$-Azimut mit der [110]-Richtung senkrecht zur Oberfläche bildet (Winkel 45°). Dieser Stufentyp wird im folgenden *<001>-Stufe* genannt. Teil b) zeigt eine monoatomare Stufe parallel zum $[\bar{1}10]$-Azimut, die eine {111}-artige Struktur aufweist (Winkel 35.3°) und im folgenden mit *<110>-Stufe* bezeichnet wird.

TRAYANOV et al. ermittelten den Temperaturverlauf von $f_s(\phi,T)$ und fanden über einen großen Temperaturbereich weit unterhalb von T_R. Dabei fanden sie für f_s der beiden Stufentypen merklich verschiedene Werte. Abb. 2.10a zeigt ihre Ergebnisse für das Bsp. Cu(110). Für die <001>-Stufen ist die freie Stufenenergie in einem großen Temperaturbereich wesentlich größer als für die <110>-Stufen. Bei T_R ver-

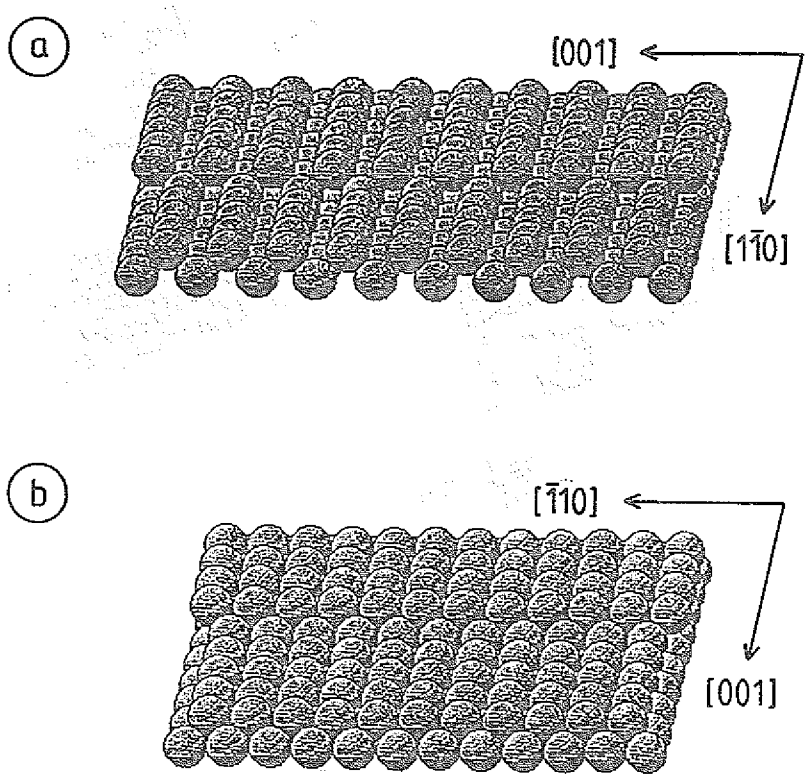


Abb. 2.9

a) Monoatomare Stufe mit Stufenkante entlang der [001]-Richtung; die Struktur der Stufe ist {100}-artig und im folgenden wird diese Stufe mit <001>-Stufe bezeichnet. b) Monoatomare Stufe mit Stufenkante entlang der [1$\bar{1}$0]-Richtung; die Struktur der Stufe ist {111}-artig und im folgenden wird diese Stufe mit <110>-Stufe bezeichnet.

schwindet die freie Stufenenergie für beide gleichzeitig. Bei tieferen Temperaturen kann man die Unterschiede dadurch erklären, daß Entropieeffekte keine Rolle spielen und f_s annähernd gleich der inneren Energie der geraden Stufe ist (vgl. Gl. (2.22) für $T \simeq 0$). Da die innere Energie der Stufe Ausdruck der Bindungsverhältnisse ist, kann man annehmen, daß die <110>-Stufen mit {111}-artiger Struktur in Analogie zur glatten Oberfläche eine niedrigere Energie als {100}-artige Stufen haben. Aus Abb. 2.10a folgt weiter, daß diese Aussage über einen größeren Temperaturbereich Bestand hat.

Die freie Stufenenergie $f_s(\theta, \phi, T)$ ist über Gl. (2.21) direkt mit der Form der Facette in der Gleichgewichtskristallform verbunden. Für die fcc(110)-Facette mit zweifacher Symmetrie verhalten sich die Hauptachsen der Facette gerade wie

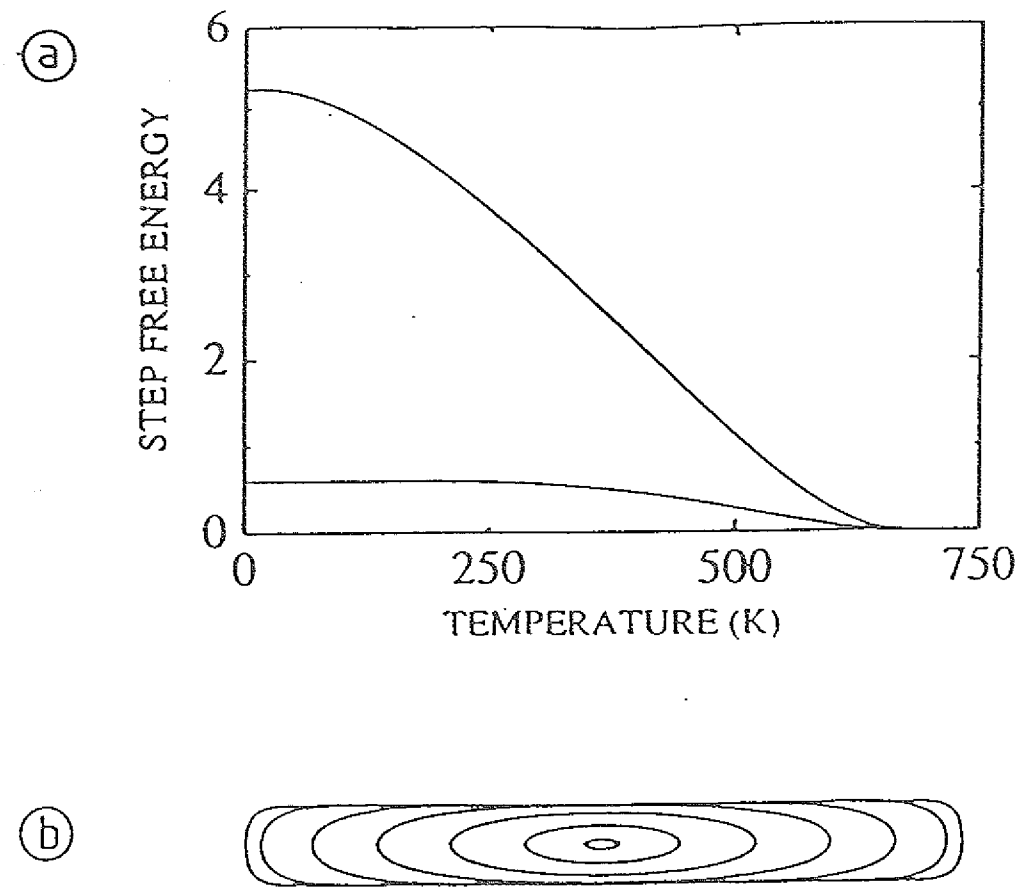


Abb. 2.10

a) Freie Stufenenergie pro Länge (in Einheiten von $10^{-11}\frac{J}{m}$) für Cu(110) als Funktion der Temperatur in K; untere Kurve: <110>-Stufen; obere Kurve: <001>-Stufen; bei T_R verschwinden beide Stufenenergien; b) Form der Cu(110)-Facette in der Gleichgewichtskristallform, die längere Seite entspricht der (110)-Richtung; die konzentrischen Kurven deuten steigende Temperaturen nach innen an, ab 100 K in Schritten von 100 K (Abbildungen aus /64/).

$f_s(\phi = 0,T)/f_s(\phi = \frac{\pi}{2},T)$ /31,65/. Aus Abb. 2.10a folgt damit sofort, daß die fcc(110)-Facette bei niedrigen Temperaturen stark elliptisch ist mit der längeren Hauptachse in <110>-Richtung /31,64/. Dies ist in Abb. 2.10b wiederum für das Beispiel Cu(110) dargestellt. Die elliptische Form bleibt über einen größeren Temperaturbereich bestehen, jedoch nahe bei T_R wird die Facette immer runder, wie sich aus Abb. 2.10a ergibt. Aus rein topologischen Gründen folgt weiter, daß sich die elliptische Form der Facette auf makroskopischer Skala auch mikroskopisch in den Stufendichten der entsprechenden Stufentypen widerspiegeln muß /65/. Das bedeu-

tet, daß weit unterhalb von T_R, wo Entropieeffekte keine große Rolle spielen, die fcc(110)-Facette wesentlich mehr <110>-Stufen als <001>-Stufen aufweist. Als Folge davon besitzt die Oberfläche in diesem Temperaturbereich eine Struktur, die einer *missing-row* Struktur (1x2, 1x3, ..., 1xn) ähnelt und lokal aus (111)-Mikrofacetten besteht /64,66,67/.

2.4 Einfluß der spezifischen freien Oberflächenenergie auf die Änderung der Morphologie von Oberflächen

Bei Oberflächen, die sich *nicht* im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung (Dampf oder Flüssigkeit) befinden, werden Gradienten des chemischen Potentials versuchen Material so zu bewegen, daß Gleichgewicht erreicht wird. Wir hatten die Form des chemischen Potentials μ für eine gekrümmte Oberfläche außerhalb des Gleichgewichts bereits in Abs. 2.2.1 besprochen. Die resultierenden Kapillarkräfte sind zwar klein, aber auf genügend kleiner Skala, wenn das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen genügend groß ist, bestimmen sie z.B. die Form von kleinen Teilchen. Für beliebige Geometrien der Teilchen ist eine theoretische Beschreibung sehr kompliziert, so daß wir uns im folgenden auf einfache Geometrien beschränken werden, die sich jedoch auch in Experimenten verwirklichen lassen (siehe Kap. 3).

Die Transportmechanismen, bei denen Material infolge des Unterschieds des chemischen Potentials bewegt wird, sind Oberflächendiffusion, Volumendiffusion, Verdampfung-Kondensation und plastischer bzw. viskoser Teilchenfluß. Daran erkennt man sogleich, daß die Prozesse nur bei höheren Temperaturen effektiv sind, da es sich bei den drei erstgenannten Mechanismen um *aktivierte* Vorgänge handelt, d.h. es muß erst eine bestimmte Aktivierungsenergie aufgebracht werden, damit die Prozesse ablaufen /68,69,70/. Diese Aktivierungsenergie wird durch thermische Energie der Atome aufgebracht. Für kristalline Materialien, die wir hier nur betrachten wollen, ist viskoser Fluß vernachlässigbar /5/.

Betrachten wir zuerst als einzigen Transportmechanismus die Oberflächendiffusion von Atomen. Dann ist die Teilchenstromdichte $\vec{j}$ (das bedeutet für Oberflächen Teilchenstrom pro Länge) gegeben durch die *Nernst-Einstein-Gleichung* (siehe z.B. /71,72/)

$$\vec{j} = -\frac{vD_s}{k_B T} \nabla\mu \tag{2.28}$$

wobei v die Konzentration der diffundierenden Atome, D_s der *intrinsische* Oberflächen-Selbstdiffusions-Koeffizient, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist. Der Gradient ∇ wirkt auf zwei Richtungen in der Oberfläche und μ ist gegeben durch Gl. (2.14). Für den Diffusionsstrom in der Oberfläche gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial r(t)}{\partial t} = -\Omega \nabla \cdot \vec{j} \tag{2.29}$$

Dabei ist r ein Koordinatenpunkt auf der Oberfläche und Ω das atomare Volumen der diffundierenden Spezies. Gl. (2.29) ist allgemein nicht anlaytisch lösbar. Deshalb beschränken wir uns im folgenden auf einige Spezialfälle. Zur Vereinfachung betrachten wir ein eindimensionales (1D) Oberflächenprofil $z = f(x)$. Dann läßt sich Gl. (2.29) schreiben als (Einsetzen von Gl.(2.14) und (2.29))

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{vD_s\Omega^2}{k_B T} \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \left[\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2}\right] K(x) \tag{2.30}$$

mit $K(x) = -\frac{d^2 z}{dx^2}\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}}$, $ds = \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} dx$ und $\theta = arctan\left(\frac{dz}{dx}\right)$ /73/. Diese Gleichung kann nicht gelten, wenn $\gamma(\theta)$ bei einer Orientierung einen Cusp aufweist, da dort $\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2}$ nicht definiert ist (vgl. Abs. 2.2.1). Betrachten wir deshalb zunächst den Fall, daß $\gamma(\theta)$ keinen Cusp aufweist, d.h. die Oberfläche ist oberhalb ihres Rauhigkeitsübergangs: $T > T_R$. Dann ist γ eine anlaytische Funktion von θ und läßt sich in eine Potenzreihe um eine beliebige Stelle z.B. $\theta = 0$, entwickeln /4,74/. Wir machen nun eine weitere Annahme, die sog. *Näherung der kleinen Steigungen*, d.h. $\frac{dz}{dx} \ll 1$ /4,68,72/. Damit wird

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -c_4 \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} \quad , \; c_4 = v \frac{\left[\gamma(\theta = 0) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2}\Big|_{\theta=0}\right] D_s \Omega^2}{k_B T} \tag{2.31}$$

Diese Gleichung ist *linear*, so daß sich sofort eine Lösung der Form

$$z(x,t) = z_0 \sin(kx)\, e^{-c_4 k^4 t} \tag{2.32}$$

angeben läßt, wobei z_0 die Anfangshöhe des Profils ist und $k = \frac{2\pi}{L}$ (L: Periode des Profils). Dabei haben wir angenommen, daß $\left[\gamma(\theta = 0) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2}\Big|_{\theta=0}\right] > 0$ ist. Wählt man

daher für das Oberflächenprofil ein periodisches Sinusprofil, so nimmt dieses unter Einfluß der Oberflächen-Selbstdiffusion exponentiell mit der Zeit ab, die Profilform bleibt dabei aber erhalten. Weil Gl. (2.31) linear ist, gilt die Lösung Gl. (2.32) unter den gemachten Annahmen für *jedes* beliebige periodische Profil, da sich jedes periodische Profil in eine Fourier-Reihe entwickeln läßt und die höheren Ordnungen sehr schnell gegen Null gehen /4,68,72/. Ein anfänglich beliebiges, periodisches Profil wird deshalb nach kurzer Zeit eine Sinusform annehmen. Auch ein lokalisiertes, nicht-periodisches Profil läßt sich mit Gl. (2.31) beschreiben, wenn man für $z(x,t)$ ein Fourier- Integral ansetzt /4,75/. Betrachtet man in Gl. (2.31) den Fall $[\gamma(\theta=0)+\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}\,|_{\theta=0}]<0$, so ergibt dies eine Lösung, bei der das Profil exponentiell mit der Zeit wächst. Dies ist gleichbedeutend mit der in Abs. 2.2.1 besprochenen *Instabilität* der Orientierung $\theta=0$, d.h. sie tritt in der Gleichgewichtskristallform nicht auf (vgl. Gl. (2.13)).

Analog zu dem bisher aufgezeigten Formalismus für die Oberflächendiffusion kann man auch die anderen drei Transportmechanismen bei gleichen Näherungen betrachten /4,68,76/. Man findet dann als gesamte Lösung für alle Mechanismen

$$z(x,t) \quad = \quad z_0 \sin(kx) \exp-(c_1k+c_2k^2+c_3k^3+c_4k^4)t \tag{2.33}$$

wobei der Term $c_1 k$ den viskosen Fluß, der Term mit $c_2 k^2$ die Verdampfung-Kondensation und der Term mit $c_3 k^3$ die Volumendiffusion beschreibt (die explizite Form der Konstanten c_1, c_2, c_3 wird in /68/ angegeben). Man kann in Experimenten die Periode L des Oberflächenprofils daher immer so klein wählen, daß die Oberflächendiffusion der dominierende Prozeß ist /69,70,77/ (siehe auch Kap. 3).

Betrachten wir nun den weitaus komplizierteren Fall, daß $\gamma(\theta)$ einen Cusp, z.B. bei $\theta=0$ (Orientierung der glatten Oberfläche), aufweist, d.h. bei dieser Orientierung liegt in der Gleichgewichtskristallform eine Facette, und es ist $T<T_R$ für diese Orientierung. Wir wollen nun das zeitliche Verhalten eines anfänglich sinusförmigen Profils unter dem Einfluß der Oberflächendiffusion untersuchen. Das chemische Potential μ läßt sich dann nicht über Gl. (2.14) definieren, da $\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}\,|_{\theta=0}$ nicht definiert ist, und für μ gilt ebenfalls kein Minimalprinzip, da sich die Oberfläche nicht im Gleichgewicht befindet. Jedoch existieren Möglichkeiten diese Schwierigkeit bei der dynamischen Behandlung des Problems zu umgehen. MULLINS /4,78/ hat gezeigt, daß μ in der Form Gl. (2.14) existiert, wenn sich schon eine Facette gebildet hat, die kontinuierlich (kein Sprung in der Steigung) in den abgerundeten Bereich des Profils übergeht. Dies bedeutet

$$[\,\gamma(\theta) + \frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}\,] > 0 \tag{2.34}$$

für alle $\theta > 0$ (keine scharfen Kanten: vgl. Abs. 2.2.1, Gl. (2.13)). Im abgerundeten Bereich ist μ definiert, also auch am Rand der Facette. Außerdem kann μ auf der Facette nicht divergieren, da diese flach ist, und damit existiert μ überall. Dann läßt sich die weitere Kinetik des Profils mit Gl. (2.30) beschreiben. Jedoch läßt sich mit dieser Begründung nicht das anfängliche Zeitverhalten des Profils behandeln, wenn noch keine Facette existiert. Dieses haben CAHN /79/ und BRAILSFORD und GJOSTEIN /80/ versucht, indem sie für γ eine funktionelle Abhängigkeit von θ annahmen und γ in eine Fourier-Reihe entwickelten. Da sie nur endlich viele Harmonische in der Entwicklung berücksichtigen, konnten die Singularitäten in der γ-Funktion vermieden werden. Mit diesem Ansatz läßt sich das zeitliche Verhalten mit Gl. (2.30) beschreiben, jedoch wiederum nur unter der Berücksichtigung von Gl. (2.34) /80/. Eine ähnliche Methode haben BONZEL et al. /73,81,82,83/ angewendet, indem sie für $\gamma(\theta)$ eine Funktion angaben und den Cusp von γ durch eine sehr große, aber endliche Krümmung beschrieben (siehe Abs. 3.1), so daß $\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}$ überall existiert. Mit dieser Näherung berechneten sie das zeitliche Verhalten eines anfänglich sinusförmigen Profils numerisch aus Gl. (2.30). Dies gelang nur numerisch, da sie beliebige Steigungen $\frac{dz}{dx}$ für das Profil zuließen. Im zeitlichen Verlauf zeigten sich annähernd flache Bereiche bei der Cusp-Orientierung. Jedoch unterlag dieses Verfahren ebenfalls der Beschränkung aus Gl. (2.34).

RETTORI und VILLAIN /84,85/ konnten einen analytischen Ausdruck für μ bei der Cusp-Orietnierung angeben, indem sie annahmen, daß das Profil aus Terrassen besteht, die von Stufen begrenzt werden und repulsive Wechselwirkungen zwischen den Stufen bestehen. Damit wird die zeitliche Veränderung des Profils durch das "Wandern" von Stufen beschrieben. Der gewonnene Ausdruck für μ führte auf eine *lineare* Gleichung für das zeitliche Verhalten des Profils /85/. Das bedeutet analog zu Gl. (2.32), daß ein anfängliches Sinusprofil auch sinusförmig bleibt. Physikalisch kann man das folgendermaßen verstehen. Wenn sich flache Bereiche ausbilden, dann werden diese von den Stufen am Rand der Bereiche sofort wieder zusammengedrückt, da zwischen den Stufen am Rand und darunter liegenden Stufen eine repulsive Wechselwirkung besteht, die auf den flachen Bereichen fehlt /84,85/. Diese Erklärung wurde auch kürzlich von OZDEMIR und ZANGWILL /86/ in einer mikroskopischen Betrachtung der Morphologie einer korrugierten Oberfläche bestätigt. LANÇON und VILLAIN /85/ konnten weiter zeigen, daß eine kleine Fehlorientie-

rung der glatten Oberfläche (d.h. der Cusp-Orientierung) senkrecht zu den Stufen des Profils in ihrem Modell zur Ausbildung einer Facette führt, so daß im zeitlichen Verlauf des Profils Facetten der Cusp-Orientierung entstehen.

In Experimenten werden bei der zeitlichen Entwicklung von periodischen Profilen flache Bereiche bei einer Orientierung im Profil beobachtet (siehe Kap. 3). Auf der Basis dieser Beobachtung haben BONZEL et al. /81/ eine *quasi-stationäre Lösung* von Gl. (2.30) gefunden, d.h. sie konnten den zeitabhängigen und ortsabhängigen Teil separieren, analog zu Gl. (2.32). Das bedeutet, daß für jeden Zeitpunkt die Profilform erhalten bleibt. Daher läßt sich bei Vorgabe einer γ-Funktion zu jedem Zeitpunkt die Profilform berechnen oder umgekehrt lassen sich bei Kenntnis der Profilform Aussagen über die γ-Funktion machen. Dies werden wir in Kap. 3 noch weiter vertiefen.

Zum Abschluß sei noch erwähnt, daß dieser Typ der Facettierung, d.h. die flachen Bereiche in der Profilform, keine Gleichgewichts-Facettierung ist, wie sie in der Gleichgewichtskristallform auftritt (Abs. 2.2). Bei den auftretenden flachen Bereichen handelt es sich um einen Zwischenzustand, der abhängig ist von der Zeit und durch die Anisotropie in der γ-Funktion entsteht. Die Ursache dafür ist die wesentlich schnellere Änderung der Form der Profile unter dem Einfluß von γ im Vergleich zur Amplitude, da sich die höheren Fourier-Komponenten des Profils, die die Form entscheidend mitbestimmen, schneller ändern /4/ (ähnlich zu einem anfänglich nichtsinusförmigen Profil unter dem Einfluß eines isotropen γ). Die Gleichgewichtsform des Profils ist auf jeden Fall eine makroskopisch flache Oberfläche, da bei dieser μ minimal ist.

3.0 Temperaturabhängige Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie von Au

Die Methoden zur Messung der kristallographischen Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie γ unterscheiden sich grundsätzlich dadurch, daß sie absolute oder relative Werte dieser Größe liefern. Eine absolute Messung wird so durchgeführt, daß die Kapillarkräfte, die bestimmt werden sollen, durch äußere Kräfte kompensiert werden (z.B. Spaltungs- oder Kriech- (zero creep-) Experimente; Überblick in /6/). Außerdem schätzt man häufig, gerade für Metalle, bei denen die lokale Koordination der Atome und die atomaren Bindungen in der Flüssigkeit denen im Festkörper ähnlich sind, die absoluten Werte für γ des Festkörpers aus denen der Flüssigkeit am Schmelzpunkt ab /87/. Diese lassen sich experimentell wesentlich leichter bestimmen (siehe z.B. /88/). Daraus erkennt man jedoch, daß diese Methode die Orientierungsabhängigkeit von γ nicht liefern kann. Bis heute existiert auch keine absolute Messung des γ-Plots für Kristalle.

Im Gegensatz dazu gibt es relative Methoden, die Aufschluß über die Orientierungsabhängigkeit von γ eines Kristalls geben. Diese Methoden basieren alle auf dem Gleichgewicht der unbekannten Kapillarkräfte im System, die sich in der Geometrie des Kristalls ausdrücken (siehe Kap. 2). Die Grundlage für die Experimente, mit denen sich der gesamte γ-Plot ermitteln läßt, ist ein Theorem von HERRING /5/ für die Gleichgewichtskonfiguration von Grenzflächen. In diesen Experimenten wird der Flächenwinkel (dihedral angle) von Zwillings- oder Korngrenzen in einem polykristallinen Material mit dem Inteferenz- oder Elektronenmikroskop ausgemessen. Die Zwillingsgrenzen-Methode wurde von MYKURA /89/ entwickelt und die Datenauswertung später von WINTERBOTTOM und GJOSTEIN /90/ verbessert. Zwillingsgrenzen treten besonders häufig in dünnen polykristallinen Folien der fcc-Metalle auf, wenn diese für längere Zeit bis nahe an den Schmelzpunkt aufgeheizt werden. Mit dieser Methode wurde deshalb vornehmlich der γ-Plot von fcc-Metallen wie z.B. Pt /91/ und Au /92/ bestimmt. Bei Materialien, in denen Zwillingsgrenzen weniger häufig auftreten, läßt sich der γ-Plot auch über Korngrenzen im Material, z.B. in polykristallinen dünnen Drähten, ermitteln. Diese Methode wurde von McLEAN und GALE /93/ eingeführt und damit wurde auch der γ-Plot des fcc-Metalls Cu /94,95/ bestimmt. Um die Zwillings- oder Korngrenzen ins thermische Gleichgewicht zu bringen, wurden die Materialien für längere Zeit (meist Tage) bei höheren Temperaturen ($\gtrsim 0.8\ T_m$) in einer Gasatmosphäre (z.B. H_2) geheizt.

Die Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie γ läßt sich auch über die Gleichgewichtsform von Kristallen mit Hilfe der Wulff-Konstruktion bestimmen. Bei diesem Verfahren, das experimentell von SUNDQUIST /96/ eingeführt wurde, wird ein dünner Film eines Materials auf einem "inerten" Substrat (z.B. BeO oder Graphit) so lange bei hohen Temperaturen geheizt, bis er in kleine *Teilchen* (Durchmesser von einigen μm) aufbricht und diese ihre Gleichgewichtsform angenommen haben. Daraus läßt sich natürlich nur das Verhältnis von γ für Flächen, die bei diesen hohen Temperaturen in der Gleichgewichtsform auftreten (d.h. unterhalb von T_R sind), aus dem Größenverhältnis der entsprechenden Facetten ermitteln. Diese Methode wurde in den letzten Jahren von HEYRAUD und MÉTOIS intensiv verfolgt und bei verschiedenen Metallen wie Au /97,98/, In /99,100/ und Pb /101/ angewendet. Die Form der kleinen Teilchen wurde dabei mit dem Rasterelektronenmikroskop ausgemessen. Auch mit ähnlichen Methoden, wie z.B. die Beobachtung der Form von Gaseinschlüssen (Blasen) in Materialien (siehe z.B. /6,102/) oder die Untersuchung der thermischen Facettierung von Oberflächen (siehe z.B. /103,104/), wurden Anisotropien von γ bestimmt. In einer neueren Untersuchung wurden Bereiche des γ-Plots von Ni /105/ aus der Form einer Feldelektronenmikroskop-Spitze ermittelt. Für die fcc-Metalle liegen die aus den Experimenten ermittelten Differenzen von γ für die (110)- und die (111)-Orientierung, bei denen man den größten Unterschied erwartet (vgl. Abb.2.6), zwischen 1.4% (Cu) und 7.8% (Pt) bei den untersuchten Temperaturen.

Bei den älteren Experimenten zur Bestimmung der Anisotropie von γ bestand die Schwierigkeit, daß sie nicht im UHV durchgeführt wurden. Jedoch hat gerade die Adsorption von Fremdatomen oder -molekülen einen entscheidenden Einfluß auf die spezifische freie Oberflächenenergie bestimmter Flächen (siehe z.B. /34,106,107/). Es ist heute in der Oberflächenphysik wohl bekannt, daß auf Oberflächen adsorbierte Fremdatome- oder moleküle die lokalen Bindungsverhältnisse der Substratatome beeinflussen, wobei die Beeinflussung so weit gehen kann, daß die Oberfläche unter dem Einfluß der Adsorption ihre Struktur ändert (*Adsorbatinduzierte Rekonstruktion*, siehe z.B. /108/). Die Zahl der zuverlässigen Untersuchungen des γ-Plots von "reinen" Metallen reduziert sich daher in etwa auf die hier explizit angegebenen Beispiele.

Die meisten Untersuchungen der Orientierungsabhängigkeit von γ wurden bei einer festen Temperatur durchgeführt, und daher existieren nur wenige Daten über die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie von γ, insbesondere auch in Verbindung mit

der Rauhigkeit von Oberflächen. Das Temperaturverhalten von γ für bestimmte Orientierungen wurde z.B. in den schon erwähnten Messungen von Pt /91/, Cu /95/ und Pb /101/ untersucht. Gerade die temperaturabhängigen Messungen der Pb-Gleichgewichtskristallform von HEYRAUD und MÉTOIS geben wichtige Hinweise über die Rauhigkeit der Pb(110)-Oberfläche, worauf wir in Kap. 5 noch näher eingehen werden. Für Au existieren nur Messungen der Anisotropie von γ für hohe Temperaturen nahe am Schmelzpunkt und keine Daten über das Temperaturverhalten von γ Dieses Temperaturverhalten sollte in der hier vorgestellten Untersuchung bestimmt werden. Au wurde darüber hinaus auch gewählt, weil merklich unterschiedliche Ergebnisse aus früheren Messungen existieren. So wurde mit Hilfe der Zwillingsgrenzen-Methode eine Differenz für γ zwischen der (100)- und (111)-Orientierung von 7% /92/ gefunden und in der Messung der Gleichgewichtskristallform ein wesentlich kleinerer Wert von 1.9% /98/. In der Messung der Gleichgewichtskristallform wurden außerdem scharfe Ecken (Kanten) beim Übergang der (111)- und (100)-Facetten in die abgerundeten Bereiche beobachtet, die bei der anderen Messung nicht festgestellt wurden.

Die hier im Experiment verwendete Methode wurde vorher erfolgreich bei der Messung von Oberflächen-Selbstdiffusions-Koeffizienten verwendet und ist im Rahmen dieser Thematik unter dem Namen *Sinusprofil-Zerfalls-Methode (Sinus-Profil-Decay-Technique)* bekannt. Die Grundlage dafür ist das schon in Abs. 2.4 besprochene zeitliche Verhalten von 1D periodischen Oberflächenprofilen unter dem Einfluß der Oberflächen-Selbstdiffusion. MAIYA und BLAKELY /109/ konnten als erste 1D periodische Oberflächenprofile mit Wellenlängen von einigen μm und Amplituden von etwa 0.5 μm herstellen, bei denen die Oberlächenselbstdiffusion der dominierende Transportmechanismus ist (siehe auch /69/). Durch Heizen der Proben auf hohe Temperaturen wurden die Profile für bestimmte Oberflächenorientierungen sinusförmig (z.B. Ni(110)), und die Veränderung der Amplituden wurde dann nach bestimmten Zeiten mit einem Interferenzmikroskop ausgemessen. Die Verbesserung einer in-situ Messung der Amplituden gelang BONZEL und GJOSTEIN /110,111/ durch Verwendung eines Lasers. Aus den Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen eines am Oberflächenprofil gebeugten Laserstrahls konnten sie unter der Voraussetzung eines Sinusprofils die Amplituden dieses Profils analytisch ermitteln (siehe auch /69/). Mit dieser Methode wurden Oberflächen-Selbstdiffusions-Koeffizienten als Funktion der Temperatur und der Richtung parallel zur Oberfläche bestimmt (Überblick in /112/).

MAIYA und BLAKELY /109/ hatten auch festgestellt, daß die Oberflächenprofile bei bestimmten Orientierungen ausgeprägte Facetten bilden und keine Sinusprofile. Dies wurde später von YAMASHITA et al. /113/ systematisch für Ni untersucht. In nachfolgenden Rechnungen von BONZEL et al. /73/ für das zeitliche Verhalten von periodischen Oberflächenprofilen wurde die Facettenbildung in den Profilen als Einfluß der Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie γ interpretiert. Analoge Rechnungen wurden auch bei der Erklärung des Verhaltens der Oberflächen-Selbstdiffusion auf Pt(110) benutzt /82,83/. Bei diesen Untersuchungen wurden Abschätzungen über die Größenordnung der Anisotropie von γ in bestimmten kristallographischen Zonen gemacht /82,83,114/. Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchung war nun die quantitative Bestimmung der temperaturabhängigen Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie von Au aus der Beobachtung von 1D periodischen Oberflächenprofilen. Bevor diese Ergebnisse erläutert werden, wird in den beiden nun folgenden Abschnitten die numerische Ermittlung der Anisotropie von γ aus den Laserbeugungs-Intensitäten kurz skizziert.

3.1 Berechnung der Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie für periodische Oberflächenprofile

In Abs. 2.4 wurde schon besprochen, daß sich für das zeitliche Verhalten eines 1D periodischen Oberflächenprofils eine quasi-stationäre Lösung finden läßt, wobei das 1D Oberflächenprofil $z(x)$ durch den ortsabhängigen Teil der rechten Seite von Gl. (2.30) gegeben ist. Um für $z(x)$ eine Lösung zu finden, muß die $\gamma(\theta)$-Funktion in Gl. (2.30) eine analytische Funktion sein, deren 2.Ableitung $\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}$ für jeden Winkel θ existiert. Das bedeutet jedoch, daß die Funktion $\gamma(\theta)$ einen Cusp bei einer bestimmten Orientierung nur näherungsweise beschreiben kann. Eine Möglichkeit der näherungsweisen Beschreibung ist die Annahme einer großen, aber endlichen Krümmung der γ-Funktion bei der Cusp-Orientierung /73/. Da für γ allgemein keine analytische Abhängigkeit von der Orientierung θ existiert, wurde in dieser Untersuchung eine Funktion gewählt, die bestehende experimentelle Werte qualitativ wiedergibt und die allgemeinen Symmetrieeigenschaften von kubischen Kristallen erfüllt. Für $\gamma(\theta)$ wurde /83/

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 (1 + \alpha [\frac{1}{2} - \{[1 - \cos 4\theta^*]/D\}^{\beta}])$$

$$mit\ \theta^* = a - \{[(\theta \frac{a}{b})^2 + \frac{1}{G^2}]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{G}\} \tag{3.1}$$

$$und\ D = 1 - \cos 4a$$

gesetzt. θ läuft von 0 bis $b \leq 45°$, und für $\theta = 0°$ liegt ein Cusp vor, da $\gamma(\theta) = \gamma(-\theta)$ ist. Eine Entwicklung von $\gamma(\theta)$ um die Stelle $\theta = 0°$ (Cusp-Orientierung) analog zu Gl. (2.10) unter Vernachlässigung der Terme mit dem Faktor G, liefert dann

$$\gamma(\theta) \simeq \gamma_0 (1 - \frac{\alpha}{2}) + [4\alpha\beta\gamma_0 \frac{a}{b} \frac{1}{D} \sin 4a]\,\theta \tag{3.2}$$

so daß der Term in der eckigen Klammer der *Anfangssteigung* $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}\,|_{\theta=0°}$ entspricht.

Die Konstanten in Gl. (3.1) und (3.2) haben folgende Bedeutungen:
γ_0 ist eine Normierungskonstante mit $\gamma(\theta) = \gamma_0$ für $\alpha = 0$.
α und β sind variable Parameter, die an die experimentellen Profile angepaßt werden (siehe unten). Dabei gibt α in guter Näherung (wenn der Faktor G sehr groß ist) die maximale Anisotropie von γ, d.h. die Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert im Winkelbereich $0 \leq \theta \leq b$ an, und $\alpha\beta$ ist proportional zur Anfangssteigung.
Der Faktor b mit $b \leq 45°$ beschreibt den maximalen Winkel, für den die γ-Funktion berechnet wird ($0 \leq \theta \leq b$). b ist gleichzeitig der Winkel, bei dem das Maximum von $\gamma(\theta)$ liegt, wobei $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}\,|_{\theta=b} = 0$ ist.
a garantiert, daß $\gamma(\theta)$ im berechneten Winkelbereich $0 \leq \theta \leq b$ keinen Wendepunkt besitzt, wenn $\beta > 1$ vorausgesetzt wird. Hier wurde $a = 22.4°$ gewählt.
Der Faktor G sorgt dafür, daß die Funktion $\gamma(\theta)$ im Cusp bei $\theta = 0°$ analytisch bleibt. Er bestimmt die Krümmung der γ-Funktion in der Nähe von $\theta = 0°$, wobei große Werte von G eine große positive Krümmung (Linkskrümmung) bedeuten. Somit beschreiben große Werte für G den Cusp am besten. In den früheren Rechnungen wurde festgestellt, daß die Profilformen für große Werte von G ($G \gtrsim 5000$) gegen eine konstante Form konvergieren /81/. In dieser Untersuchung wurde $G = 9000$ gewählt. Abb. 3.1a zeigt den Verlauf dieser γ Funktion für typische Werte. Dabei wurde $\alpha = 0.05$, $\beta = 1.5$ und $b = 39.2°$ gewählt.

Mit der γ-Funktion aus Gl. (3.1) läßt sich das korrespondierende Oberflächenprofil $z(x)$ bei Vorgabe der Amplitude A und der Periode L ermitteln. Für $z(x)$ ergibt sich eine nicht-lineare Differentialgleichung, die sich nach Transformation auf ein Anfangswertproblem numerisch lösen läßt /83/. Abb. 3.1b zeigt das resultierende

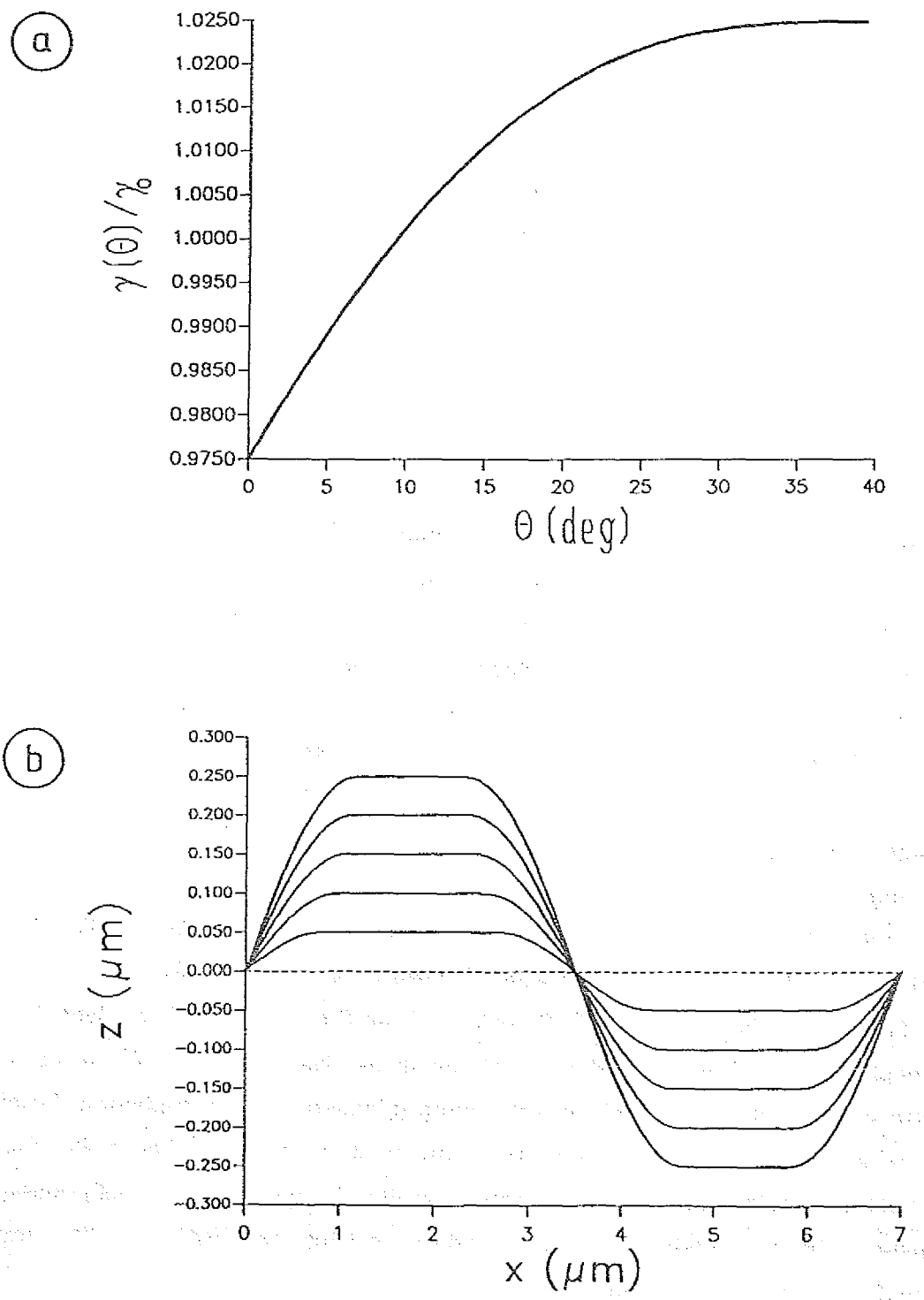


Abb. 3.1

a) Verlauf der $\gamma(\theta)$-Funktion aus Gl. (3.1) für $\alpha = 0.05$, $\beta = 1.5$ und $b = 39.2°$; b) Mit der $\gamma(\theta)$-Funktion aus a) berechnete Profile mit Periode 7 μm und verschiedenen Amplituden von 0.05 - 0.25 μm in Schritten von 0.05 μm.

Oberflächenprofil mit Periode $L = 7\,\mu m$ für die in Abb. 3.1a gewählte γ-Funktion bei verschiedenen Amplituden A zwischen 0.05 und $0.25\,\mu m$.[10] Diese Profile zeigen deutlich einen flachen Bereich parallel zur glatten Oberfläche, ähnlich einer Facette in der Gleichgewichtskristallform. Dieser flache Bereich entsteht durch den Cusp bei $\theta = 0°$ in der γ-Funktion. Jedoch sind diese Bereiche nicht ideal flach, da im Cusp eine endliche Krümmung angenommen wird.

Wie schon in Abs. 2.4 erwähnt wurde, gelingt eine Berechnung des Profils $z(x)$ nur dann, wenn die Bedingung Gl. (2.34), d.h. $[\gamma(\theta) + \frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}] > 0$ für *alle* Winkel θ, erfüllt ist. Dies schränkt die γ-Funktion auf nicht zu große Werte für α und β ein /83/, was einem kleinen Cusp in der γ-Funktion entspricht. Das läßt sich daran erkennen, daß große α und β eine große Anfangssteigung erzeugen und gleichzeitig die Steigung Null bei $\theta = b$ vorliegt. Dann weist die γ-Funktion in einem gewissen Bereich eine große negative Krümmung (Rechtskrümmung) auf, so daß die Bedingung Gl. (2.34) nicht erfüllt ist.

Bei Vorgabe einer γ-Funktion (α, β), der Amplitude A und Periode L des Profils läßt sich also die Profilform berechnen. Umgekehrt bedeutet dies auch, daß man bei Kenntnis eines experimentellen Profils die Parameter α und β der γ-Funktion so lange variieren kann, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Profilen erreicht ist. Man erhält dann die Anisotropie der γ-Funktion, die zu dieser experimentellen Profilform führt. Eine Bestimmung der experimentellen Profilform kann mit Hilfe der Laserbeugung durchgeführt werden, wie im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

3.2 Bestimmung von periodischen Oberflächenprofilen mittels Laserbeugung

Die Laserbeugung ist ein empfindliches Instrument zur Messung der Amplitude und Form eines periodischen Oberflächenprofils im μm-Bereich. Das optische Grundproblem dazu, nämlich die Beugung einer einfallenden ebenen Welle an einem periodischen Oberflächenprofil, das als ideal reflektierendes Gitter wirkt, wurde schon von Lord RAYLEIGH /115/ formuliert. Bei nachfolgenden Beschreibungen dieses

---

10 Die Einheit μm ist natürlich für die Berechnung bedeutungslos.

Problems der physikalischen Optik in vektorieller /116/ und skalarer Form /117,118,119/ wurde festgestellt, daß sich aus dem Beugungsmuster nicht beliebige periodische Profile analytisch ermitteln lassen. In analytischer Form gelingt dies nur für einfache Profilgeometrien, wie z.B. ein Sinusprofil /111,120/. Von AAS /121/ wurde deshalb ein Näherungsverfahren vorgeschlagen, das hier kurz skizziert wird. An einem periodischen Oberflächenprofil mit

$$z(x) \quad = \quad z(x+L) \tag{3.3}$$

werden ebene Wellen gestreut, wobei die Richtungen der gebeugten Wellen durch die *Gittergleichung*

$$\sin\phi_i \; + \; \sin\phi_n \quad = \quad \frac{n\lambda}{L} \quad , \; n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{3.4}$$

gegeben sind. Hierbei ist ϕ_i der Einfallswinkel der einfallenden und ϕ_n der Streuwinkel der n-ten gebeugten Welle, beide bezogen auf die Oberflächennormale. λ ist die Wellenlänge des Lichts. Aus der Oberfläche treten nur die Wellen aus, die die Bedingung $|\sin\phi_n| < 1$ erfüllen. Die kleinste bzw. größte Beugungsordnung, die diese Bedingung erfüllt, wird mit n_{min} bzw. n_{max} bezeichnet. Wird die einfallende Intensität auf eins normiert, so folgt aus der Energieerhaltung für die Intensität der gebeugten Wellen

$$\sum_{n=n_{min}}^{n_{max}} |E_n|^2 \cos\phi_n \quad = \quad \cos\phi_i \tag{3.5}$$

E_n ist die Amplitude der n-ten gebeugten ebenen Welle. In dieser Amplitude ist das Oberflächenprofil in integraler Form enthalten /116,117/, wobei der Ausdruck für E_n nicht allgemein exakt lösbar ist. Das Profil $z(x)$ wird deshalb durch eine stückweise lineare Funktion angenähert, die aus m Intervallen (typischerweise 100) mit gleicher Länge $\frac{L}{m}$ besteht und $z(x)$ dabei in jedem Intervall durch eine Gerade ersetzt wird. Für diese stückweise lineare Funktion läßt sich E_n berechnen. Dabei ist die gebeugte Intensität $I_n = |E_n|^2$ nur eine *eindeutige* Funktion des Profils $z(x)$, wenn /121,122/

$$z(x) \quad = \quad -z(x+\frac{L}{2}) \tag{3.6}$$

ist. Diese Theorie berücksichtigt außerdem keine Vielfachreflexion der Wellen an der Oberfläche, so daß nur relativ flache Profile mit

$$\frac{A}{L} \lesssim 0.1 \tag{3.7}$$

berechnet werden können /123/.

Mit diesem Näherungsverfahren wurden im Experiment aus den gemessenen Laserbeugungs-Intensitäten die experimentellen Oberflächenprofile bestimmt. Dabei wurde das berechnete Oberflächenprofil in einem Simplex-Algorithmus (siehe z.B. /124/) so lange variiert, bis die resultierenden Intensitäten $I_{n,cal}$ möglichst gut mit den gemessenen Intensitäten $I_{n,exp}$ übereinstimmten. Diese Anpassung wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt, für die hier

$$Y = \sum_{n=1}^{n_{max}} (I_{n,cal} - I_{n,exp})^2 \stackrel{!}{=} \min \tag{3.8}$$

gesetzt wurde. Es wurde $n_{min} = 1$ gewählt, da die Experimente unter senkrechtem Strahleinfall (siehe Abs. 6.2) durchgeführt wurden, so daß die 0-te Ordnung nicht gemessen werden konnte. $I_{n,cal}$ und $I_{n,exp}$ sind die auf ihr Maximum zwischen $n = 1$ und n_{max} normierten Intensitäten. Da man bei einer solchen Anpassung nicht erwarten kann, daß das *absolute* Minimum für ein beliebig vorgegebenes Profil erreicht wird, wurden für die Anpassung Startprofile ausgewählt, die schon näherungsweise den experimentellen Profilformen entsprachen. Das waren unter anderem ein Sinusprofil und ein symmetrisches Trapez, die in Abb. 3.2 für $A = 0.2\,\mu m$ und $L = 7\,\mu m$ dargestellt sind, wobei für die Breite des Plateaus beim Trapez ein typischer Wert gesetzt wurde.

In den Rechnungen wurden als Fitparameter die Amplitude A und profilspezifische Parameter, wie z.B. die Breite des Plateaus beim symmetrischen Trapez, gewählt. Mit diesen einfachen Profilformen wurde nun zuerst eine Anpassung der Amplitude an das experimentelle Profil durchgeführt. Dazu wurden deutlich verschiedene Startamplituden A vorgegeben (typischerweise zwischen 0.1 und 0.4 μm) und aus den Anpassungen aller Profilformen der Wert für A ermittelt. Dabei zeigte sich, daß diese einfachen Profile die experimentelle Amplitude A in guter Genauigkeit wiedergaben. Diese ermittelte Amplitude wurde dann als Startamplitude in die eigentliche Anpassung des aus der $\gamma(\theta)$-Funktion (siehe Abs. 3.1) berechneten Profils eingesetzt. Die Fitparameter für dieses Profil waren somit A, α und β. Der Grund für dieses Verfahren

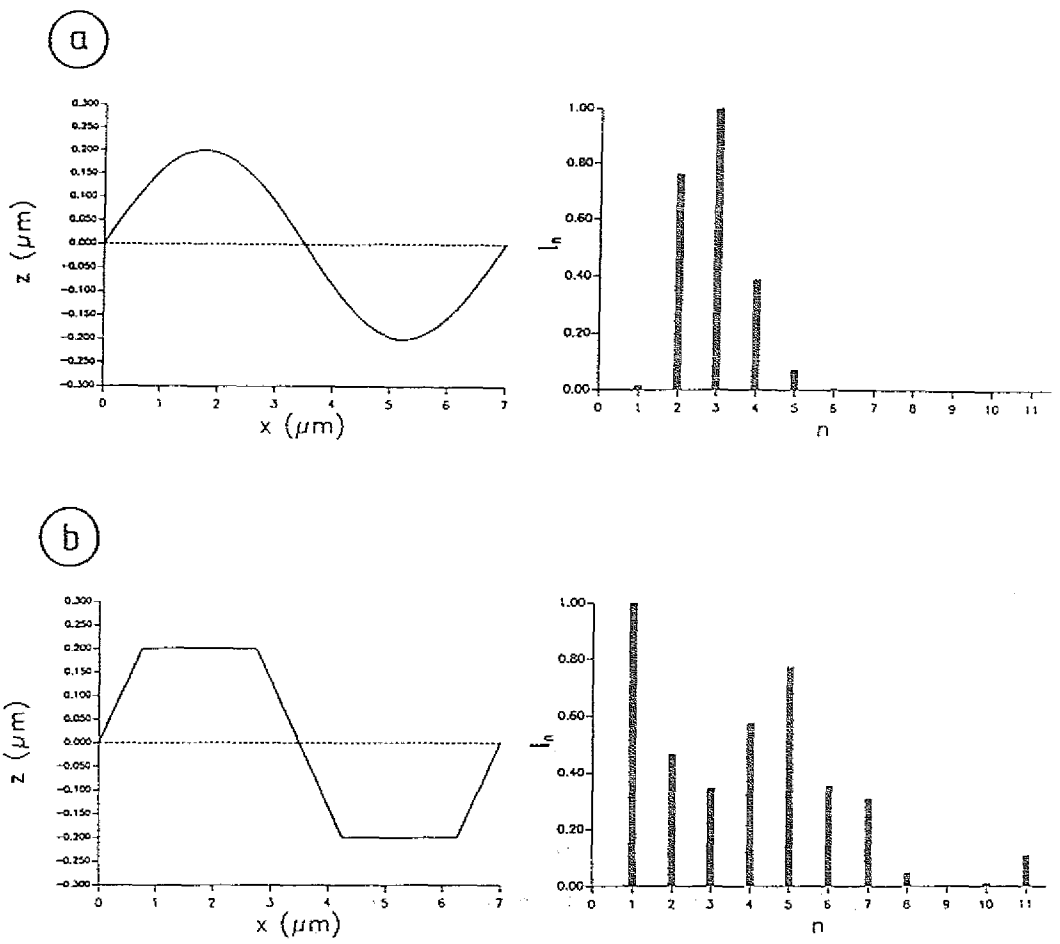


Abb. 3.2

a) Sinusprofil der Amplitude $A = 0.2\,\mu m$ und Periode $L = 7\,\mu m$ und das zugehörige normierte Intensitätsspektrum für Laserlicht mit einer Wellenlänge von $0.6328\,\mu m$; b) Symmetrisches Trapez (Breite des Plateaus $2\,\mu m$) mit gleicher Amplitude und Periode wie in a) und zugehörigem normiertem Intensitätsspektrum.

lag in der erheblich längeren Rechenzeit für die Anpassung des Profils der γ-Funktion, die somit nur für eine Amplitude durchgeführt werden mußte. Nach etwa 100-200 Iterationsschritten konnte eine Anpassung erreicht werden, bei der der prozentuale mittlere Fehler für γ in Gl. (3.8) unterhalb von 0.01 lag.

Um die Empfindlichkeit der Laserbeugungs-Intensitäten auf Änderungen der Profilform zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.2 die zugehörigen normierten Intensitätsverteilungen für das dargestellte Sinus- und Trapez-Profil eingezeichnet. Eine Bestimmung von experimentellen Profilformen ist dabei natürlich dadurch beschränkt, daß sich nur vorgegebene Profilformen an die experimentellen anpassen lassen. Das

bedeutet, daß sich die experimentellen Profile in geeigneter Weise theoretisch beschreiben lassen müssen, z.B. über die schon erwähnte $\gamma(\theta)$-Funktion.

3.3 Experimentelle Ergebnisse für Au(111), Au(100) und Au(110)

Für eine Messung der Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie γ mit dem in den letzten beiden Abschnitten beschriebenen Verfahren war eine geeignete Präparation der periodischen Oberflächenprofile von entscheidender Bedeutung. Diese wurde mit einem lithographischen Verfahren durchgeführt, das in Abs. 6.1 näher beschrieben wird. Der genaue Versuchsaufbau und die Probenpräparation im UHV werden in Abs. 6.2 erläutert. Für die Messungen wurden die Au(111)-, Au(100)- und Au(110)-Oberflächen ausgewählt, da diese Oberflächen von allen Orientierungen die größten Abweichungen vom Maximalwert von γ aufweisen sollten (vgl. Abs. 2.2.2). Abb. 3.3 zeigt schematisch die Oberflächenstruktur dieser drei fcc-Oberflächen in *nicht-rekonstruierter* Form.

Für die Periodizität der Oberflächenprofile wurden 5.4 μm und 7 μm gewählt, da sich einerseits die Profilformen bei diesen Periodizitäten schnell genug ändern, so daß eine Untersuchung von reinen Oberflächen im UHV möglich ist. Andererseits lassen sich bei den auftretenden Amplituden von 0.05-0.2 μm auch noch genügend Beugungsordnungen im Laserintensitäts-Spektrum (typischerweise 4-6 beim 5.4 μm Profil und 6-8 beim 7 μm Profil) für eine Anpassung der berechneten an die gemessenen Profile beobachten.[11]

Wie schon im letzten Abschnitt erwähnt wurde, müssen die 1D periodischen Oberflächenprofile antisymmetrisch bzgl. $x = \frac{L}{2}$ sein (vgl. Gl. (3.6)), damit die Intensitätsspektren der Laserbeugung eindeutig sind. Dies stellte bestimmte Bedingungen an die Orientierung der Profile bzgl. der kristallographischen Orientierungen parallel zur Oberfläche der Proben. Bei Au(111) wurden die Profile deshalb parallel zur $< 112 >$-Richtung aufgebracht (Stege des Profils parallel zu dieser Richtung), so daß die Diffusionsrichtung der $< 110 >$-Richtung entsprach (siehe Abb. 3.3a). Mit dieser Geometrie ließ sich die Anisotropie von γ um die (111)-Orientierung in der

---

11 Es ist $n_{max} = 8$ für das 5.4 μm Profil und $n_{max} = 11$ für das 7 μm Profil bei einer Wellenlänge des Laserlichts von 0.6328 μm.

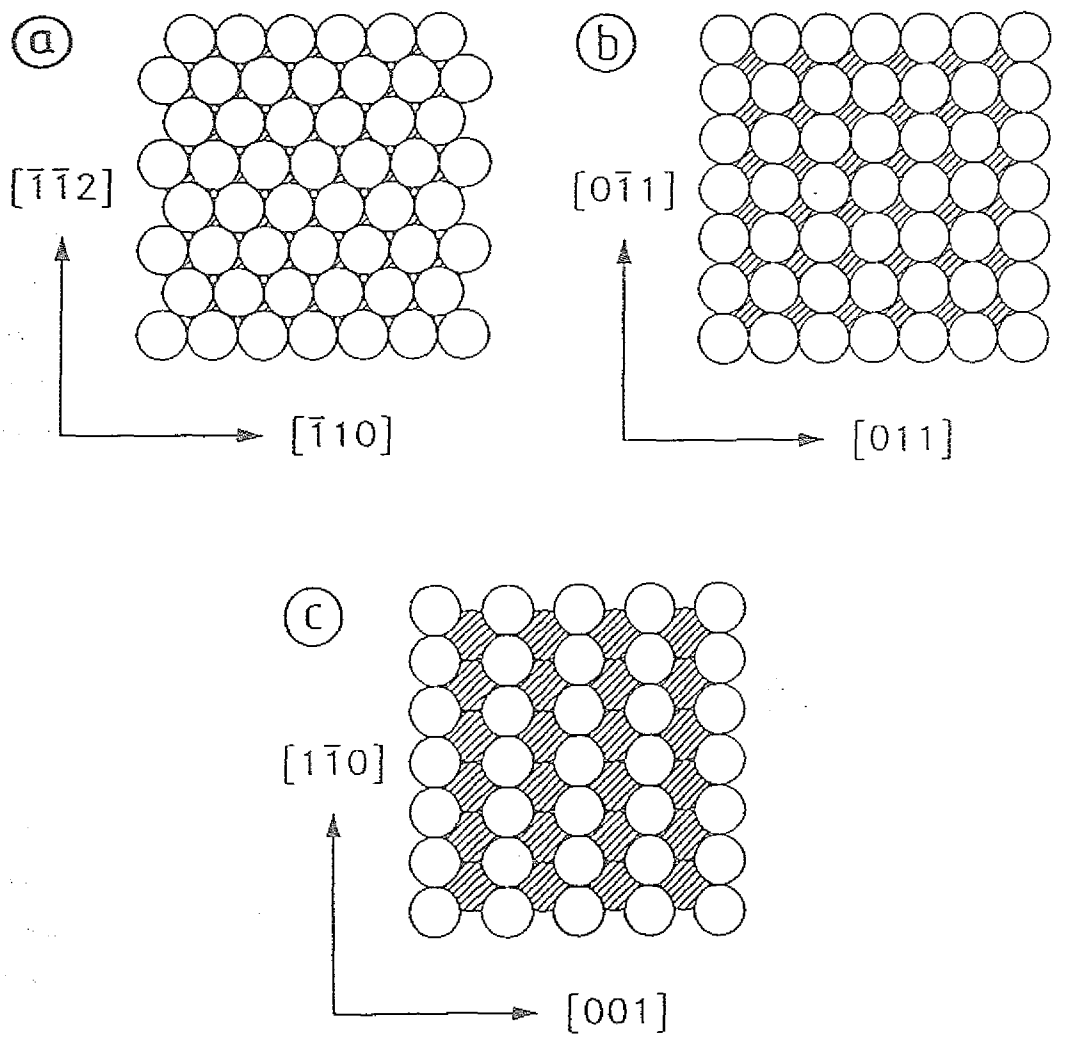


Abb. 3.3

Schematische Darstellung der *nicht-rekonstruierten* (111)- (a), (100)- (b) und (110)-Oberfläche (c) eines fcc-Kristalls in einer Aufsicht.

< 112 >-Zone bestimmen, wie aus Abb. 3.4 deutlich wird, in der das stereographische Dreieck eines fcc-Kristalls mit den entsprechenden Zonen gezeigt ist. Auf Au(100) wurden die Profile entlang der < 110 >-Richtung eingeätzt (Abb. 3.3b), so daß sich die Anisotropie von γ entlang der < 110 >-Zone bestimmen ließ (Abb. 3.4), und auf Au(110) sowohl entlang der < 110 >- als auch entlang der < 001 >-Richtung (Abb.3.3c), da man für die Anisotropie von γ entlang der < 100 >-Zone (Profile parallel zur < 110 >-Richtung) und der dazu senkrechten < 110 >-Zone unterschiedliches Verhalten erwartet. Dies wird auch schon in dem einfachen NN-broken-bond-Modell für γ in Abb. 2.6 deutlich, in dem sich bei der (110)-Orientierung ein Sattelpunkt ergibt.

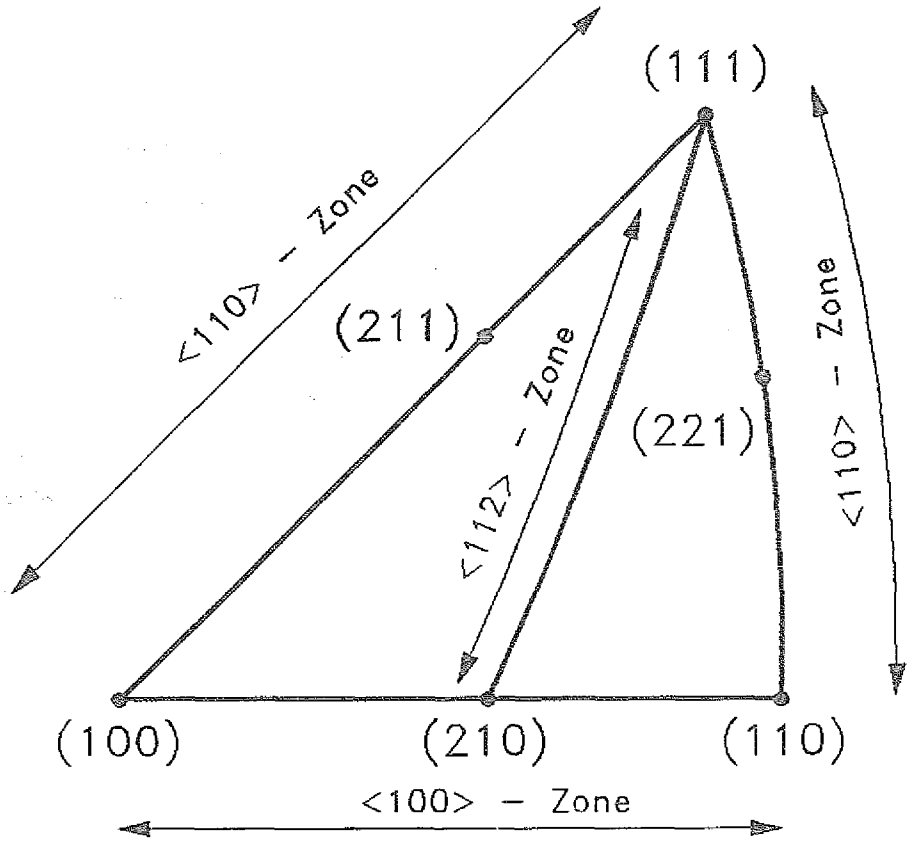


Abb. 3.4

Stereographisches Dreieck eines fcc-Kristalls mit verschiedenen Zonen.

Die Genauigkeit der Profilorientierungen, bezogen auf die kristallographischen Richtungen der Oberflächen, wurde aus einem optischen Vergleich der Orientierung der LEED-Beugungsmuster und des Laserbeugungsmusters des Profils bzgl. der Manipulatorachse kontrolliert. Dabei ergaben sich maximale Abweichungen der Orientierung des Profils von etwa 2°, die jedoch auf mikroskopischer Skala keinen merklichen Einfluß haben. Das LEED-Muster zeigte die in der Literatur zitierten (1x2) *missing row* Rekonstruktion der reinen Au(110)-Oberfläche (siehe z.B. /125/) und die "(5x20)" Rekonstruktion[12] der reinen Au(100)-Oberfläche (siehe z.B. /126/). Bei Au(111) ließ sich die $(23 \times \sqrt{3})$ Rekonstruktion (siehe z.B. /127/) aus der einfachen Beobachtung des LEED Musters nicht direkt ermitteln, sie lag jedoch ebenfalls vor,

[12] Die Elementarzelle dieser Rekonstruktion ist noch nicht eindeutig bestimmt (siehe Abs. 3.4).

wie aus dem Verhalten der Profile folgt (siehe Abs. 3.4). Im Temperaturverhalten der LEED-Intensitäten zeigte sich auch der $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$ Phasenübergang der Au(110)-Oberfläche bei etwa 650 K (siehe z.B. /128/).

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse für die Anisotropie von γ bei Au vorgestellt. Dabei werden zuerst die Profilformen, die bei Au(111) und Au(100) auftraten, erläutert. Abb. 3.5a zeigt ein typisches $7\,\mu m$ Profil für Au(111) in der $< 112 >$-Zone bei einer Probentemperatur von $1023\,K$, das durch Anpassung der γ-Funktion aus Gl. (3.1) an die gemessenen Laserbeugungs-Intensitäten ermittelt wurde. Die Anpassungsparameter sind $A = 0.125\,\mu m$, $\alpha = 0.078$ und $\beta = 1.36$. Neben diesen Parametern mußte für eine Rechnung auch der maximale Winkel $\theta = b$, bei dem das Maximum der $\gamma(\theta)$-Funktion liegt (vgl. Gl. (3.1)), festgelegt werden. Für Au(111) in der $< 112 >$-Zone wurde $b = 39.2°$ gewählt, was der Orientierung der (210)-Fläche in dieser Zone entspricht (vgl. Abb. 3.4). Dies ist eine Fläche mit großer Stufendichte, die einen großen γ-Wert haben sollte (vgl. Abb. 2.6). Bei den Rechnungen wurde auch festgestellt, daß Abweichungen von $\pm 5°$ vom gewählten Wert für b keinen großen Einfluß auf die Anpassungsparameter hatten.

Wie aus Abb. 3.5a und dem Parameter α erkennbar ist, weicht die Profilform deutlich von einer Sinusform ab und zeigt einen ausgedehnten flachen Bereich mit der (111)-Orientierung, der durch die Anisotropie von γ in diesem Orientierungsbereich hervorgerufen wird. Analoge Profilformen wurden auch für die $5.4\,\mu m$ Profile ermittelt. Um die berechnete Profilform zu überprüfen, wurden nach dem Ausbau der Proben vom Profil Interferenzmikroskop- (IM-) Bilder aufgenommen. Abb. 3.5b zeigt für das $7\,\mu m$ Profil einen repräsentativen Ausschnitt am Rand des Profils mit einer Vergrößerung von etwa 1700. Der Abstand der Interferenzlinien beträgt $0.295\,\mu m$, was der halben Wellenlänge der gelben Linie des Na-Lichts entspricht. Aus dem Vergleich der IM-Aufnahme und des berechneten Profils folgt, daß die allgemeine Profilform, insbesondere der flache Bereich bei der (111)-Orientierung, und die Amplitude des Profils in den berechneten Profilen gut wiedergegeben wird. Jedoch ist der Übergang von der (111)-Fläche in die Profilflanke nicht kontinuierlich, wie aus den berechneten Profilen folgt, sondern es tritt noch ein weiterer flacher Bereich auf, der leicht gegen die (111)-Orientierung verkippt ist. Dies erkennt auch aus einem Rasterelektronenmikroskop- (REM-) Bild (etwa 3400fache Vergrößerung) vom gleichen Profil, das in Abb. 3.5c gezeigt ist. Die unterschiedlichen hellen Streifen sind gegeneinander verkippte relativ flache Bereiche, wobei in diesem Bild der hellste Streifen der Profilflanke entspricht. An einigen Stellen auf den Profilstegen ragen "Spitzen" her-

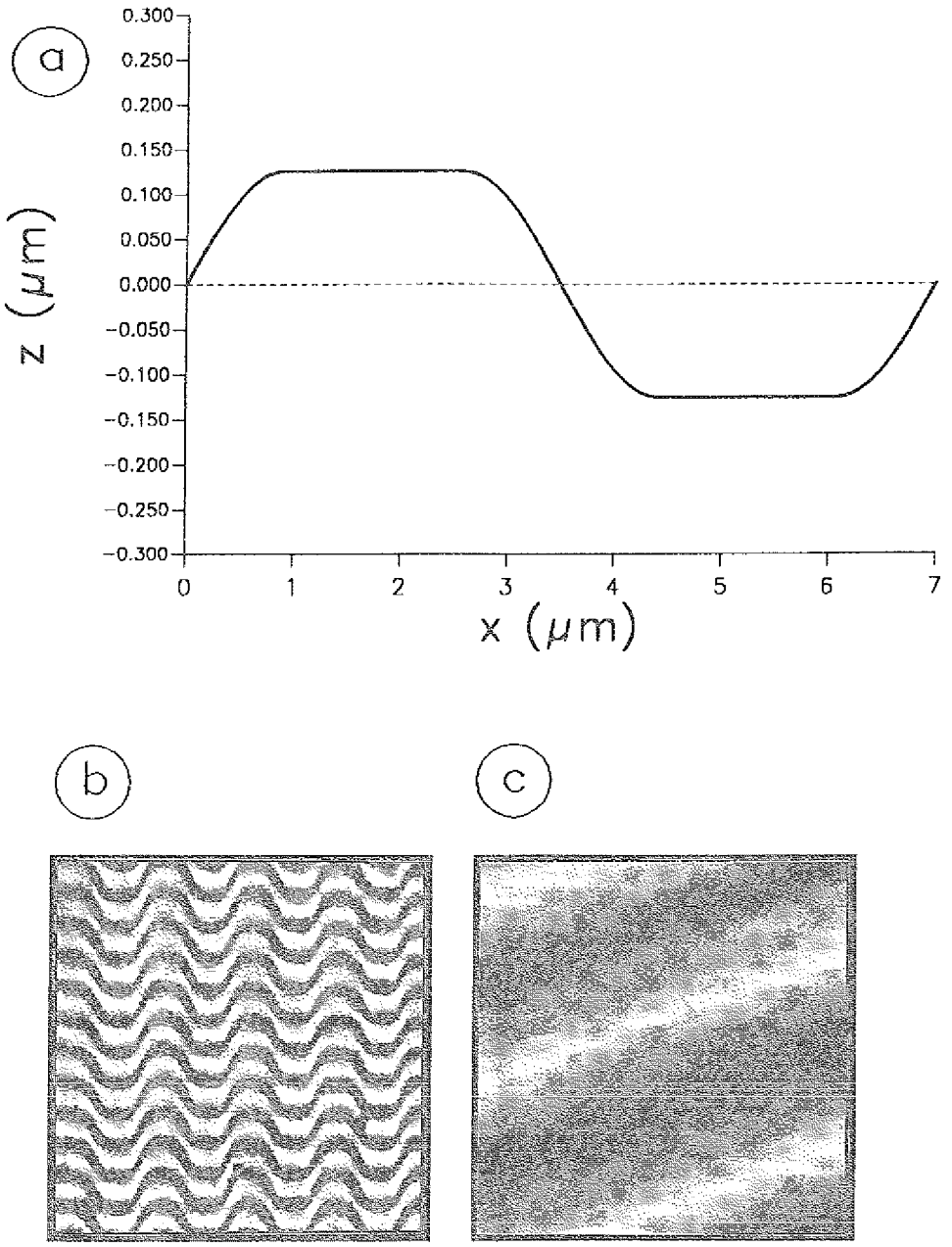


Abb. 3.5

Profil mit 7 μm Periode für Au(111) in der $< 112 >$-Zone bei $T = 1023\,K$; a) berechnete Profilform, Anpassungsparamenter: $A = 0.125\,\mu m$, $\alpha = 0.078$, $\beta = 1.36$; b) Zugehörige Interferenzmikroskop-Aufnahme (x1700), der Abstand zwischen zwei Linien beträgt 0.295 μm; c) Zugehörige Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (x3400).

aus, die durch Reste von Photolack entstehen und auch schon in früheren Experimenten beobachtet wurden /129/.

Da weder aus dem IM noch REM eine genaue Winkelbestimmung der geneigten Bereiche möglich war, wurde das Profil an Luft mit einem leicht handhabbaren Rastertunnelmikroskop (RTM) untersucht /130/.[13] Dazu wurde das RTM im Konstantstrommodus[14] betrieben und Bereiche von 4000×4000 Å^2 abgerastert. Es wurden etwa 30 nebeneinanderliegende Bereiche des Profils - mit einem Überlapp von etwa 1000Å zwischen aufeinanderfolgenden RTM-Bildern - aufgenommen, um einen großen Teil des 7 μm Profils abzutasten. Abb. 3.6a zeigt ein einzelnes RTM-Bild. Auf der rechten Seite ist eine vertikale Konturlinie eingezeichnet, die dem horizontalen Strich im Bild entspricht, wobei der Abstand zwischen zwei Höhenlinien auf dieser Skala $\simeq 12$ Å beträgt. Monoatomare Stufen lassen sich bei dieser Größe des Rasterbereichs nicht auflösen. Abb. 3.6b zeigt den aus den RTM-Bildern zusammengesetzten Teil des Profils. Dieser Bereich umfaßt etwa 4 μm, wobei jedoch aus den RTM-Bildern nicht eindeutig ermittelt werden konnte, ob die Rasterrichtung genau senkrecht zu den Profilstegen lag. In diesem Teil des Profils ist der flache Bereich mit (111)-Orientierung sichtbar und ein weiterer flacher Bereich der gegen die (111)-Orientierung um einen Winkel $\theta_1 = (2.2 \pm 0.2)^\circ$ verkippt ist. Der Fehler bei der Bestimmung des Winkels entsteht durch Unterschiede der Messungen an verschiedenen Stellen des Profils, die wahrscheinlich auf Fehler beim Zusammensetzen des Profils aus den RTM-Bildern zurückzuführen sind. Deutlich erkennbar ist der relativ scharfe Übergang zwischen der (111)- und der θ_1-Orientierung, der auch im Einzelbild in Abb. 3.6a sichtbar ist, welches genau diesen Übergangsbereich zeigt. Der Rasterbereich dieses Bildes ist in Abb. 3.6b gestrichelt markiert. Die gesamte Flanke des Profils konnte nicht abgetastet werden, da durch die großen Höhenunterschiede für den gewählten Kontrast bei den RTM-Bildern eine Sättigung auftrat.

Betrachten wir nun die Au(100)-Profile. Abb. 3.7a zeigt die mit Hilfe der $\gamma(\theta)$-Funktion ermittelte Form eines typischen Au(100)-Profils in der $< 110 >$-Zone mit 7 μm Periode bei einer Probentemperatur von 1023 K. In der γ-Funktion wurde $b = 25.2^\circ$ gewählt,

---

13 Dieses RTM wurde von K. Besocke im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums Jülich GmbH entwickelt.

14 Der Abstand Tunnelspitze-Probe wird bei der Rasterung konstant gehalten.

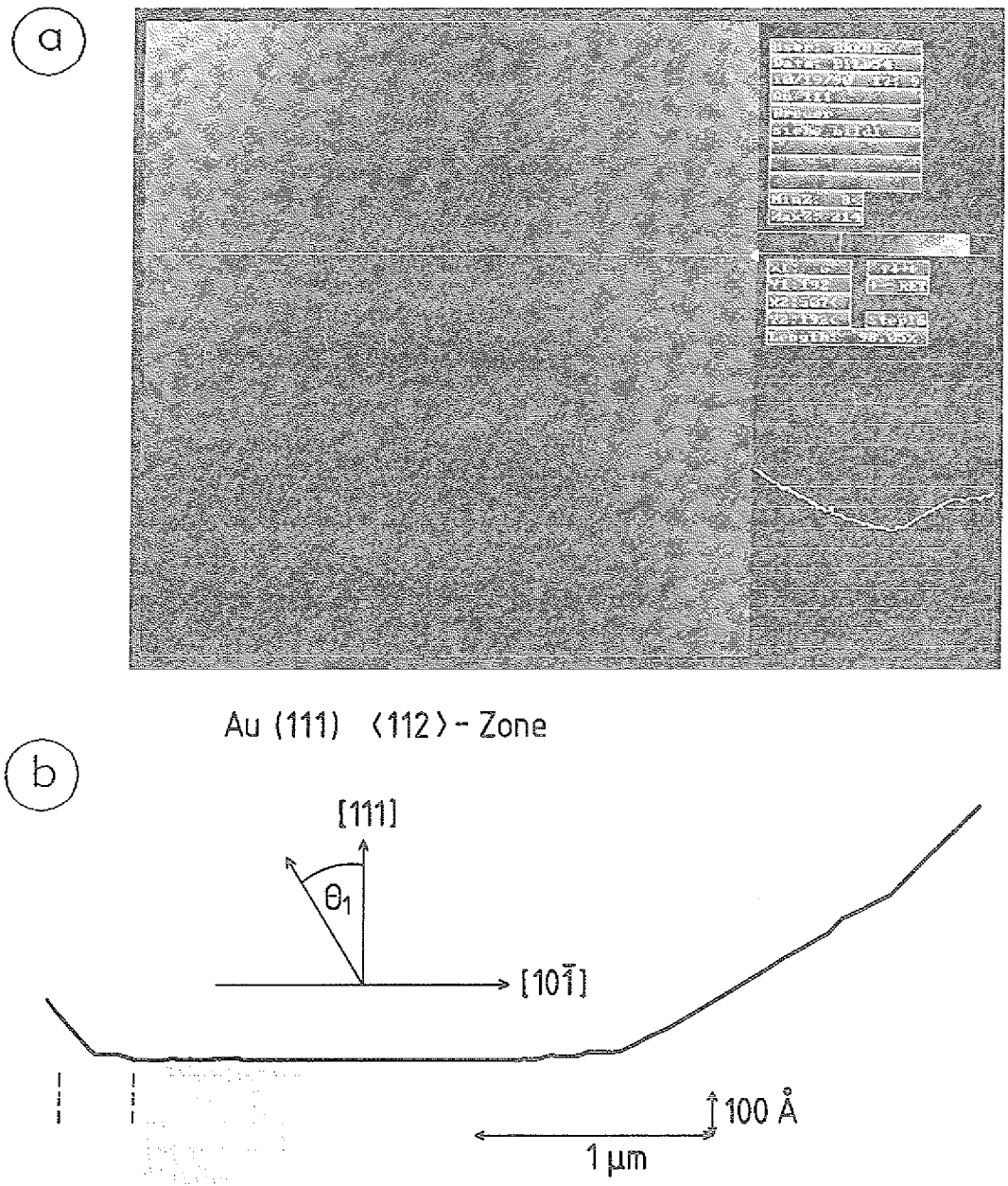
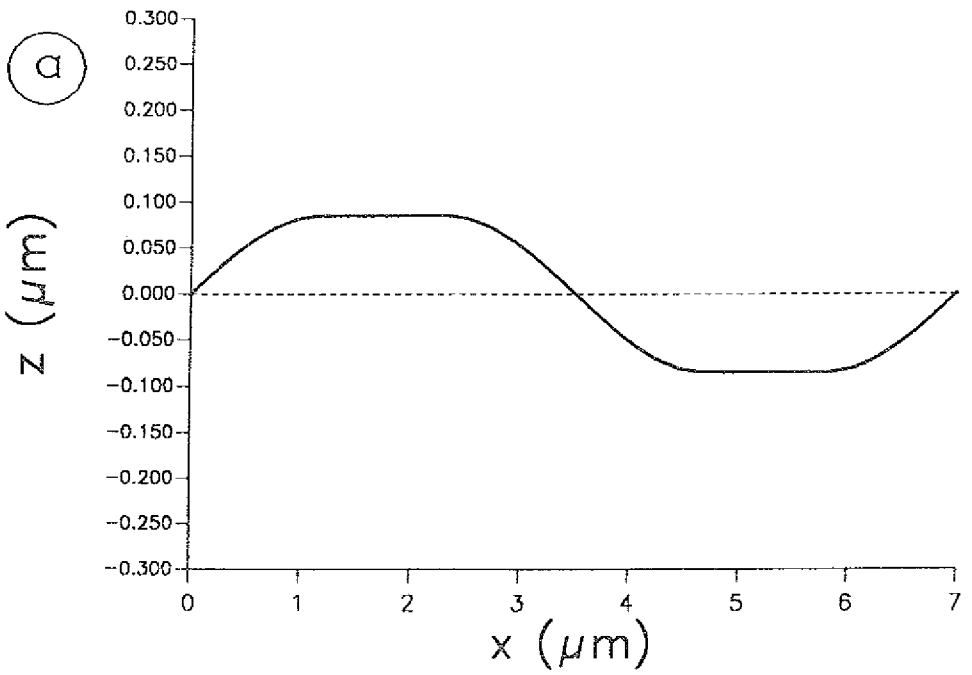


Abb. 3.6

a) RTM-Bild eines Bereichs von $4000 \times 4000\,\text{Å}^2$ des $7\,\mu m$ Au(111)-Profils in der $< 112 >$-Zone. Auf der rechten Skala ist eine vertikale Konturlinie des Bereichs eingezeichnet, die auf dem Bild durch den horizontalen Strich angedeutet wird; der Abstand zwischen zwei Höhenlinien auf der Skala beträgt $\simeq 12\,\text{Å}$; b) aus den RTM-Bildern zusammengesetzter Teil des Profils; die leicht gegen die (111)-Orientierung verkippte Fläche schließt einen Winkel θ_1 von $(2.2 \pm 0.2)°$ mit der (111)-Orientierung ein; die zwei senkrechten gestrichelten Linien geben den Bereich des RTM-Bildes aus a) an.



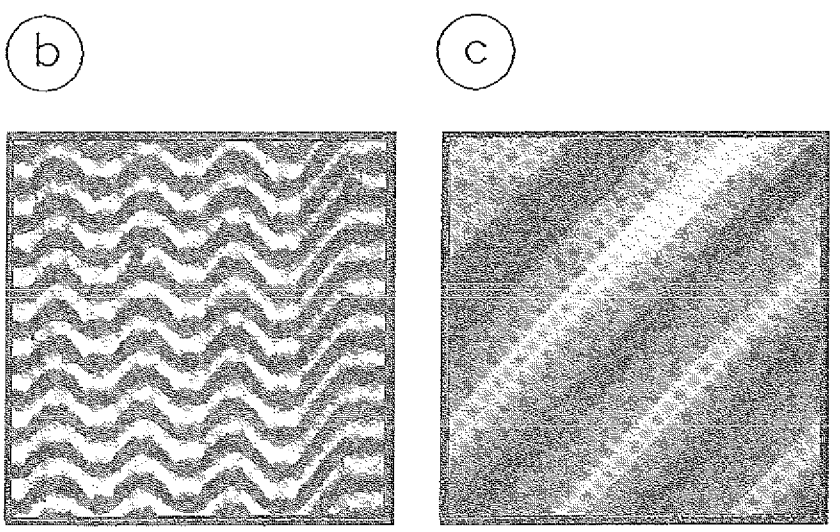


Abb. 3.7

Profil mit 7 μm Periode für Au(100) in der $< 110 >$-Zone bei $T = 1023\,K$; a) berechnete Profilform, Parameter der γ-Funktion: $A = 0.085\,\mu m$, $\alpha = 0.012$, $\beta = 1.35$; b) Zugehörige IM-Aufnahme (x1700); c) Zugehörige REM-Aufnahme (x2400).

was der Orientierung der (311)-Fläche in der $< 110 >$-Zone entspricht (vgl. Abb. 3.4). Dies ist ebenfalls eine Fläche, die in dieser Zone eine hohe Stufendichte aufweist und deshalb einen hohen Wert für γ haben sollte (vgl. Abb. 2.6). Die Anpassungsparameter in Abb. 3.7a sind $A = 0.085\,\mu m$, $\alpha = 0.012$ und $\beta = 1.35$. In diesem Profil ist ein flacher Bereich mit (100)-Orientierung erkennbar, der durch die Anisotropie α der γ-Funktion in diesem Orientierungsbereich hervorgerufen wird. Dies wird auch in den korrespondierenden IM- und REM-Aufnahmen in Abb. 3.7b und 3.7c deutlich, die repräsentative Ausschnitte des Profils zeigen. Dabei existiert ein scharfer Übergang zwischen der (100)-Fläche und der Flanke des Profils, die ebenfalls gerade erscheint. Zur genaueren Beschreibung wurden wiederum Teile des Profils aus RTM-Bildern rekonstruiert. Dies ist in Abb. 3.8 dargestellt. Im Teil b) dieser Abbildung ist die (100)-Fläche erkennbar und in der Profilflanke weitere gerade Bereiche. Für die Fläche, die in der Flanke an die (100)-Fläche anschließt wurde ein Winkel von $\theta_1 = (4.8 \pm 0.2)^\circ$ ermittelt. Diese Fläche tritt auch an weiteren Stellen in der Profilflanke auf. Der Übergang zwischen den einzelnen Flächen ist scharf, wie aus dem Einzel-RTM-Bild in Abb. 3.8a folgt, das gerade einen Übergangsbereich zeigt (in Abb. 3.8b ist dieser Bereich gestrichelt eingezeichnet). Das RTM-Bild ist "verrauscht", was wahrscheinlich durch Verunreinigungen auf der Oberfläche und besonders an Stufenkanten hervorgerufen wird. Der stufenartige Anstieg der Profilflanke wird auch im REM-Bild in Abb. 3.7c deutlich, in dem Streifen in der Flanke des Profils sichtbar sind. Die Amplitude des zusammengesetzten Profils in Abb. 3.8b ist wesentlich kleiner als die des Au(111)-Profils in Abb. 3.6b.

Die temperaturabhängigen Messungen der Anisotropie von γ wurden folgendermaßen durchgeführt. Es wurde eine feste Temperatur eingestellt und die Veränderung der Profilform mit der Laserbeugung kontrolliert. Beendet wurde eine Messung, wenn sich deutliche Änderungen im Laserintensitäts-Spektrum ergeben hatten, was gleichzeitig einer merklichen Abnahme der Amplitude des Profils entsprach. Dadurch wurde gewährleistet, daß die gemessene Profilform einem neuen quasi-stationären Zustand entsprach. Dieses Verfahren war jedoch auf ein gewisses Temperaturintervall beschränkt. Die Beschränkung ergab sich für tiefere Temperaturen dadurch, daß auch nach langem Heizen (z.B. 20 Stunden) keine merklichen Änderungen im Intensitätsspektrum auftraten. Diese untere Temperaturgrenze lag bei allen drei Oberflächen zwischen 973 und 1023 K. Die Ursache dafür ist die exponentielle Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur und wahrscheinlich auch C Verunreinigungen auf der Probe, die nach langem Heizen auftraten und die Diffusion behindern können /129/. Bei hohen Temperaturen war die Methode durch die Zeit

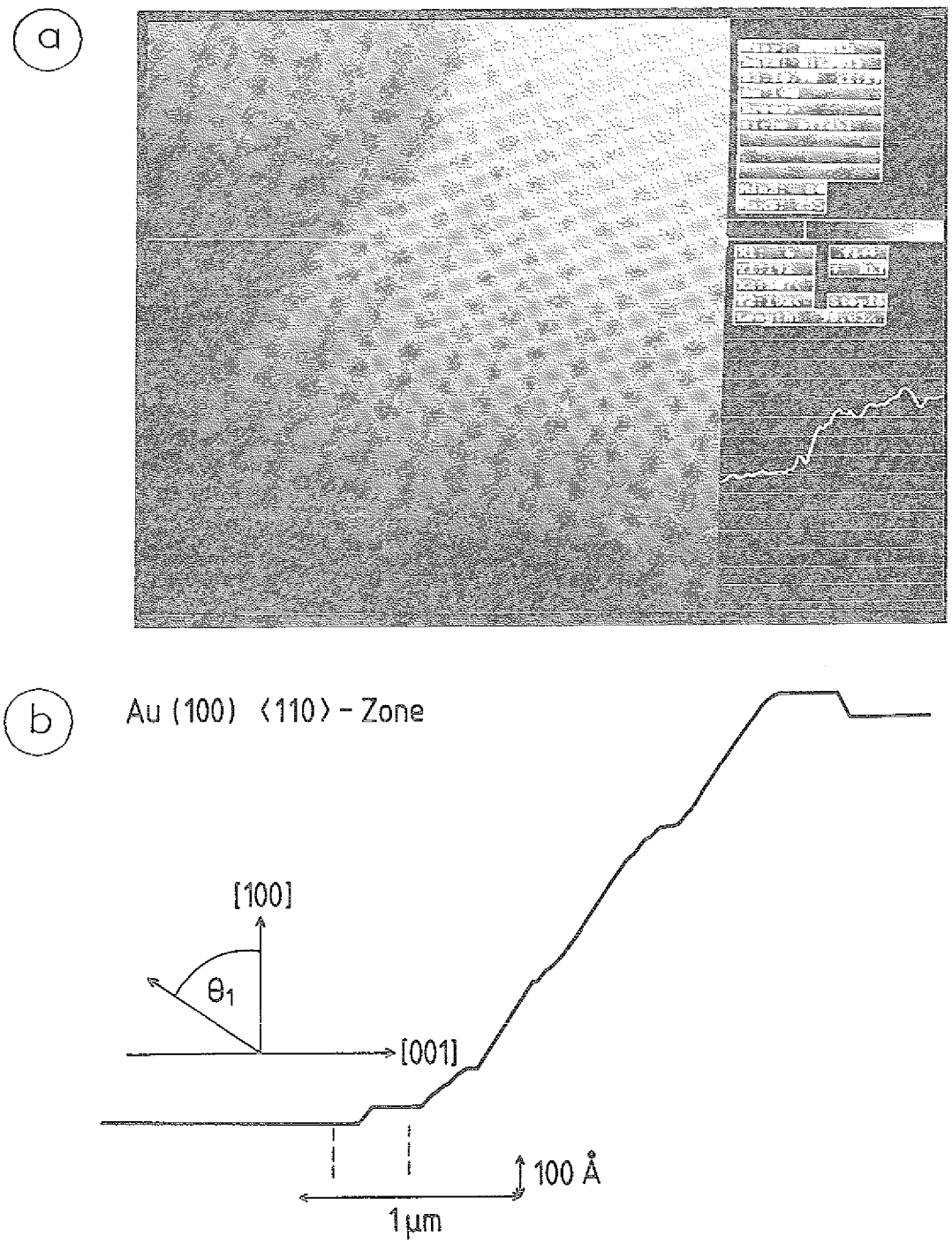


Abb. 3.8

a) RTM-Bild eines Bereichs von $4000 \times 4000\,\text{Å}^2$ des $7\,\mu m$ Au(100)-Profils in der $<110>$-Zone; die Skala auf der rechten Seite entspricht der in Abb. 3.6a; b) aus den RTM-Bildern zusammengesetzter Teil des Profils, θ_1 beträgt $(4.8 \pm 0.2)°$ und gibt die Orientierung einer Fläche in der Profilflanke an; die zwei senkrechten Linien bezeichnen den Bereich des Bildes aus a).

begrenzt, die für eine Messung der Beugungsintensitäten benötigt wurde (ca. 30 s). In dieser Zeit durfte sich das Intensitätsspektrum nicht merklich ändern. Dies war bis zu einer Temperatur von etwa 1173 K erfüllt. Daher konnte die Anisotropie von γ für Au zwischen etwa 973 bzw. 1023 und 1173 K bestimmt werden. In Abb. 3.9 ist im Teil a) die ermittelte maximale Anisotropie der γ-Funktion in Prozent für Au(111) in der $< 112 >$-Zone, d.h. $\Delta\gamma/\gamma_{(111)} = (\gamma_{(210)} - \gamma_{(111)})/\gamma_{(111)}$ $(= \alpha/\gamma_{(111)})$, und für Au(100) in der $< 110 >$-Zone, d.h. $\Delta\gamma/\gamma_{(100)} = (\gamma_{(311)} - \gamma_{(100)})/\gamma_{(100)}$ $(= \alpha/\gamma_{(100)})$ als Funktion der Temperatur (in K) aufgetragen. Die in Abb. 3.5a und Abb. 3.7a angegebenen Werte der γ-Funktion entsprechen jeweils den Werten bei 1023 K in dieser Abbildung. Zusätzlich zu den hier im Experiment bestimmten Werten sind expermentelle Ergebnisse von HEYRAUD und MÉTOIS /98/ (Meßwerte (1) für 1273 K) und von WINTERBOTTOM und GJOSTEIN /92/ (Meßwerte (2) für 1303 K) für die gleiche Zone eingezeichnet. Die Fehlerbalken der Meßwerte resultieren aus der Mittelung über verschiedene Messungen der 5.4 und 7 μm Profile, wobei die Werte für das 5.4 μm Profil im allgemeinen etwas kleiner waren als für das 7 μm Profil. Dies liegt wahrscheinlich an der niedrigeren Zahl der Beugungsordnungen beim 5.4 μm Profil bei diesen Profilamplituden, so daß weniger Stützpunkte für eine Anpassung existieren. Gerade die höheren Beugungsordnungen sind bei trapez-artigen Profilen von Bedeutung (vgl. Abb. 3.2b). Im Teil b) der Abb. 3.9 ist die zugehörige Anfangssteigung der γ-Funktion aus Gl. (3.1) als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Das Verhalten der Au(110)-Oberfläche wich von dem der beiden bisher betrachteten Oberflächen stark ab. Abb. 3.10a zeigt ein typisches berechnetes Profil für das 7 μm Au(110)-Profil in der $< 100 >$-Zone. Dies ist ein Sinusprofil mit einer Amplitude von $A = 0.10\,\mu m$. Auch die über die γ-Funktion ermittelten Profilformen waren annähernd sinusförmig mit einem Wert für α von $\simeq 0.002$, wobei diese Anpassung einen etwas geringeren Fehler aufwies als für das Sinusprofil. Die annähernde Sinusform der Profile wurde auch durch die IM-Bilder bestätigt. Abb. 3.10b zeigt einen repräsentativen Ausschnitt für das 7 μm Au(110)-Profil in der $< 100 >$-Zone. Dabei sind keine flachen Bereiche mit (110)-Orientierung erkennbar. Abb. 3.10a und b entsprechen der Profilform bei einer Temperatur von 973 K, d.h. der niedrigsten gemessenen Temperatur. Der Grund für den etwas geringeren Fehler der über die γ-Funktion ermittelten Profilform könnte auch darin liegen, daß die Profile nicht überall gleichmäßig sind (z.B. leicht unterschiedliche Tiefen an verschiedenen Stellen). Daher würde die γ-Funktion mit 3 Fitparametern prinzipiell eine bessere Anpassung liefern als die Sinusfunktion mit nur 1 Fitparameter.

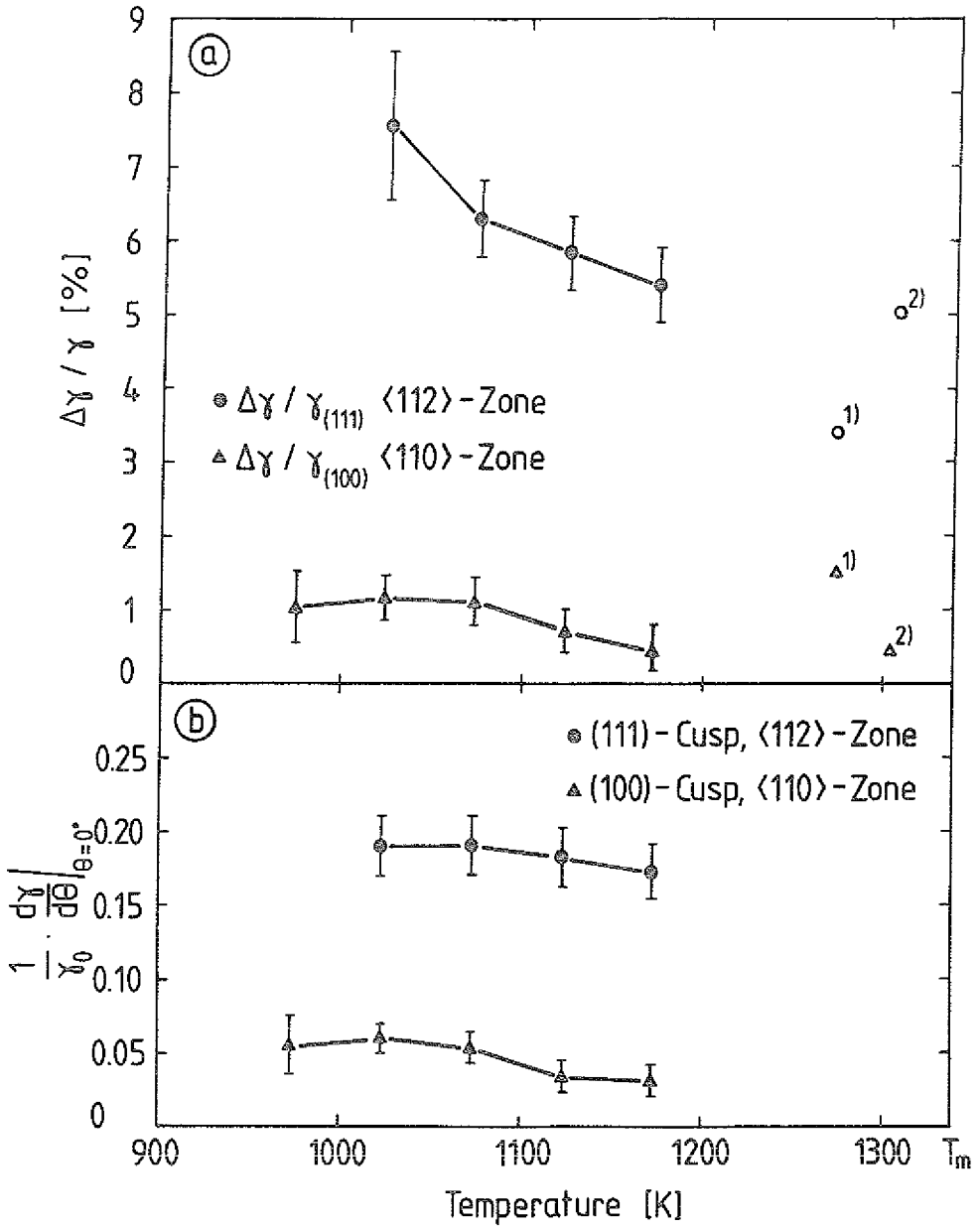
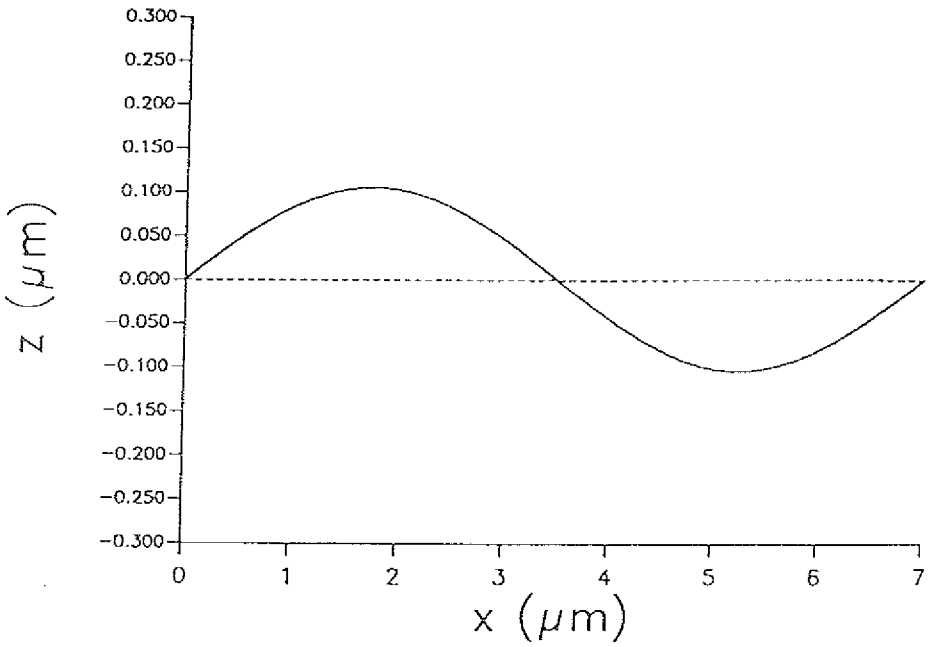


Abb. 3.9

a) Auftragung der max. Anisotropie in % für Au(111) in der $<112>$-Zone (•), $\Delta\gamma/\gamma_{(111)} = (\gamma_{(210)} - \gamma_{(111)})/\gamma_{(111)}$ $(= \alpha/\gamma_{(111)})$, und Au(100) in der $<110>$-Zone (▲), $\Delta\gamma/\gamma_{(100)} = (\gamma_{(311)} - \gamma_{(100)})/\gamma_{(100)}$ $(= \alpha/\gamma_{(100)})$, als Funktion der Temperatur in K; T_m bezeichnet die Schmelztemperatur von Au: $T_m = 1338\,K$ /131/; zum Vergleich sind experimentelle Werte von HEYRAUD und MÉTOIS /98/ (1) und WINTERBOTTOM und GJOSTEIN /92/ (2) eingezeichnet; b) Zugehörige Anfangssteigung $\frac{1}{\gamma_0}\,\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}\,|_{\theta=0°}$ der γ-Funktion aus Gl. (3.1) als Funktion der Temperatur.



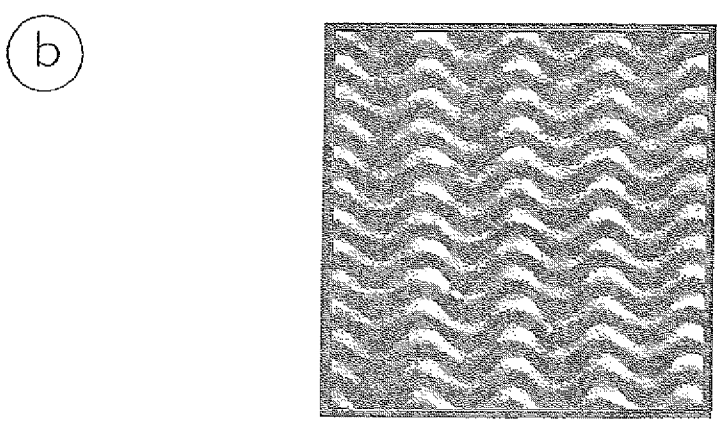


Abb. 3.10

Profil mit 7 μm Periode für Au(110) in der $< 100 >$-Zone bei $T = 973\,K$; a) berechnetes Sinusprofil mit Amplitude $A = 0.1\,\mu m$; b) Zugehörige IM-Aufnahme (x1700).

Auf der gleichen Probe wurden danach Profile in der $< 110 >$-Richtung aufgebracht, so daß die (110)-Orientierung in der $< 110 >$-Zone untersucht werden konnte. Dabei wurde jedoch mit keiner der Versuchsfunktionen, die einen Cusp in der γ-Funktion bei $\theta = 0°$ simulieren, eine gute Anpassung erreicht. Gleichzeitig nahm auch die Amplitude der Profile bei gleichen Temperaturen wesentlich langsamer ab als bei den Au(110)-Profilen in der $< 100 >$-Zone. Abb. 3.11a zeigt ein repräsentatives IM-Bild am Rand des 7 μm Au(110)-Profils in der $< 110 >$-Zone nach Heizen auf

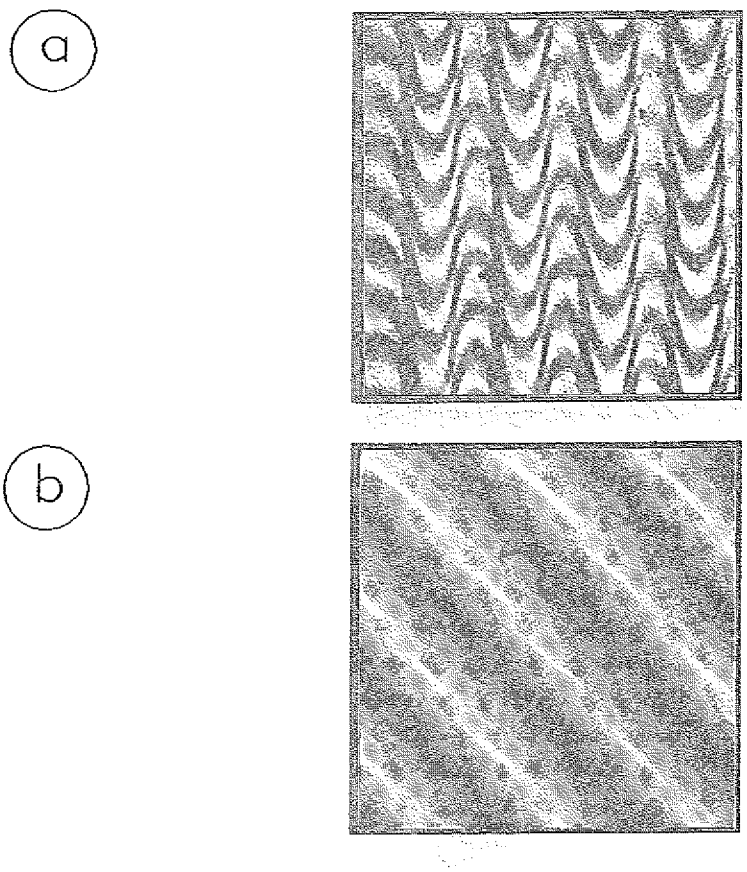


Abb. 3.11
Profil mit 7 μm Periode für Au(110) in der $<110>$-Zone nach Heizen auf $T = 1173\,K$; a) IM-Bild (x1700); b) REM-Bild (x2000).

1173 K. In der Flanke des Profils ist deutlich ein gerader Bereich erkennbar, der mit der (110)-Orientierung einen Winkel von etwa 35° einschließt. Damit läßt sich dieser Bereich als (111)-Fläche identifizieren, die unter 35.3° bezogen auf die (110) Orientierung in der $<110>$-Zone liegt (vgl. Abb. 3.4). Weiterhin ist erkennbar, daß der Übergang von dieser (111)-Fläche in den abgerundeten Bereich des Profils nicht kontinuierlich ist, sondern eine Kante aufweist, wie aus dem entsprechenden REM-Bild in Abb. 3.11b sichtbar wird. Um dieses Profil näher zu charakterisieren, wurden ebenfalls RTM-Bilder aufgenommen. Abb. 3.12 zeigt ein Bild, daß in dem Übergangsbereich von der (111)-Fläche zum abgerundeten Profilteil aufgenommen wurde. In den übrigen RTM-Bildern waren keine besonderen Merkmale erkennbar. Insbesondere konnte die steile Flanke des Profils nicht abgerastert werden, da die

Steigung zu groß war. IM-Bilder des 5.4 μm Profils zeigten, daß die (111)-Fläche auch bei kleinen Amplituden von etwa 0.05 μm noch in der Flanke des Profils auftritt.

Es wurde nun versucht, das Profil mit einer γ-Funktion zu beschreiben, die bei $\theta = 35.3°$ einen Cusp aufweist und bei $\theta = 0°$ ihren Maximalwert annimmt /82,83/. Jedoch konnten die hier auftretenden Profilformen mit dieser γ-Funktion nicht angepaßt werden. Der Grund dafür ist die relativ große Ausdehnung der (111)-Fläche in der Flanke der Au(110)-Profile (vgl. Abb. 3.11a) und die Kante beim Übergang von der (111)-Fläche in den abgerundeten Bereich. Damit ist eine Voraussetzung für die Beschreibung der Profile mit Hilfe der γ-Funktion, nämlich, daß alle Orientierungen im Profil auftreten, nicht erfüllt (vgl. Gl. (2.34)). Weiter gelang auch keine näherungsweise Beschreibung wie bei den Au(111)- und Au(100)-Profilen, weil hier der gesamte Winkelbereich in der $< 110 >$-Zone von 0 bis 35.3° für eine Anpassung wichtig war.

3.4 Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie von Au(111) und Au(100)

Betrachten wir zunächst die maximalen Anisotropien von γ für Au(111) und Au(100) in den betrachteten Zonen, die aus den berechneten Profilformen ermittelt wurden. Diese Werte in Abb. 3.9a können nur näherungsweise gelten, da die $\gamma(\theta)$-Funktion, die zur Anpassung verwendet wurde, gemäß der Voraussetzung eine kontinuierliche Funktion des Winkels θ ist. Wie in den IM-, REM- und RTM-Bildern in den Abbn. 3.5-3.8 sichtbar wird, zeigen die Profile jedoch scharfe Kanten, d.h. nach der in Abs. 2.2.1 besprochenen Theorie kann für Orientierungen, die in der Profilform fehlen, kein γ-Wert angegeben werden. Dies wird jedoch in der benutzten γ-Funktion nicht berücksichtigt und läßt sich bisher auch nicht in geeigneter Weise in dem verwendeten Formalismus beschreiben. Vergleicht man unter diesem Aspekt die berechneten und die gemessenen Profilformen, so läßt sich daraus abschätzen, daß die berechnete maximale γ-Anisotropie für Au(111) in der $< 112 >$-Zone von etwa 6-8% in dem hier betrachteten Temperaturbereich gegenüber der realen zu groß ist, da der um 2° verkippte flache Bereich in den Profilen bei der Berechnung im wesentlichen als (111)-Orientierung gewertet wird (vgl. Abb. 3.5). Umgekehrt ist es bei Au(100). Infolge der kontinuierlichen $\gamma(\theta)$-Funktion ist auch der Übergang von der (100)-Fläche in die Flanke des Profils kontinuierlich abgerundet, was jedoch mit den experimentellen

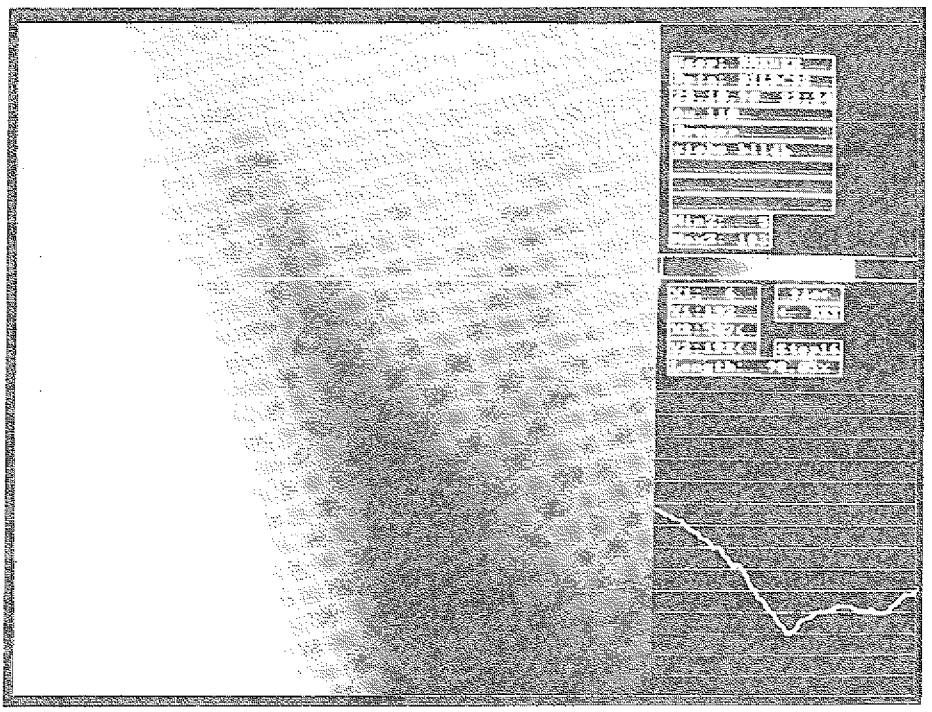


Abb. 3.12

RTM-Bild eines Bereichs von 4000 × 4000 Å² des 7 μm Au(110)-Profils in der < 110 >-Zone, die Skala auf der rechten Seite entspricht der in Abb. 3.6a.

Profilen nicht übereinstimmt (vgl. Abb. 3.7). Daher ist die berechnete maximale γ-Anisotropie für Au(100) in der < 110 >-Zone von etwa 0.5-1% eher kleiner als die reale. An den berechneten Werten läßt sich jedoch eindeutig ablesen, daß der Cusp von γ bei der (111)-Orientierung wesentlich größer ist als bei der (100)-Orientierung, wie dies auch von der Theorie vorhergesagt wird (vgl. Abb. 2.6).

In Abb. 3.9a ist weiter erkennbar, daß die γ-Anisotropie mit steigender Temperatur abnimmt. Extrapoliert man den hier bestimmten Temperaturverlauf der Werte auf höhere Temperaturen, für die aus den Experimenten von HEYRAUD und MÉTOIS /98/ (Meßwerte (1) für 1273 K) und WINTERBOTTOM und GJOSTEIN /92/ (Meßwerte (2) für 1303 K) existieren, und berücksichtigt weiter die in diesem Experiment vorliegende Tendenz der Werte (zu groß für Au(111), zu klein für Au(100)), so stellt man eine etwas bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten 1) fest.

In Abb. 3.9b ist die Anfangssteigung der hier verwendeten γ-Funktion (Gl. (3.2)), die, wie schon erläutert wurde, proportional zur freien Stufenenergie $f_s(T)$ der vizinalen Oberflächen ist (vgl. Gl. (2.20) u. (2.21)), gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Anfangssteigung nimmt für beide Flächen im Rahmen der Fehlergrenzen annähernd linear mit steigender Temperatur ab. Dies stimmt unter der Annahme, daß sich die betrachtete Fläche weit unterhalb ihrer Rauhigkeitstemperatur T_R befindet, gut mit der in Abs. 2.3 besprochenen Theorie überein. Für Temperaturen weit unterhalb von T_R ändert sich die innere Energie und die Entropie der makroskopischen Stufen der vizinalen Oberflächen kaum, so daß $f_s(T)$ in Gl. (2.22) linear mit steigender Temperatur abnimmt. Aus Abb. 3.9b erkennt man weiter, daß $f_s(T)$ bei der (111)-Orientierung in der <112>-Zone wesentlich größer ist als bei der (100)-Orientierung in der <110>-Zone. Dies kann man qualitativ verstehen, wenn man die beiden zugehörigen Stufentypen betrachtet. Die zu (111) vizinalen Oberflächen in der <112>-Zone besitzen monoatomare {210}-artige Stufen, während bei den zu (100) vizinalen Oberflächen in der <110>-Zone {111}-artige Stufen auftreten. Da sich die Flächen weit unterhalb von T_R befinden, kann man annehmen, daß die Entropie der Stufen klein ist und die freie Stufenenergie durch die innere Energie der Stufe bestimmt ist. Wie schon in Abs. 2.3 erwähnt wurde, sollte sich die innere Energie der Stufen analog zur Oberflächenenergie der zugehörigen glatten Oberfläche verhalten, so daß eine {210}-artige Stufe eine wesentlich höhere innere Energie als eine {111}-artige Stufe hat.

Da $f_s(T)$ linear mit steigender Temperatur abnimmt, nimmt ebenfalls die Anisotropie von γ für die Cusp-Orientierung linear mit steigender Temperatur ab. Dies wurde auch in den früheren Untersuchungen der (111)- und (100)-Flächen der fcc-Metalle Pt /91/, Cu /95/ und Pb /101/ beobachtet. Weiter zeigen die hier ermittelten Ergebnisse für Au in Verbindung mit den früheren auch, daß die Au(111)- und Au(100)-Oberflächen bis nahe an den Schmelzpunkt (bis 35 K unterhalb T_m) *nicht* thermodynamisch rauh werden.

Die Form der Au(111)-Profile in der <112>-Zone weist einige besondere Merkmale auf, die jetzt näher diskutiert werden. Wie schon besprochen, entsteht der ausgedehnte flache Bereich mit (111)-Orientierung durch den relativ großen Cusp in der γ-Funktion bei dieser Orientierung. Wendet man diese Interpretation auf den flachen Bereich an, der etwa 2° gegen die (111)-Orientierung verkippt ist (Abbn. 3.5 u. 3.6), so liegt bei dieser Orientierung ebenfalls ein Cusp in der γ-Funktion vor. Damit ist diese Oberfläche stabiler als Oberflächen benachbarter Orientierungen. Erste Hin-

weise, daß die γ-Funktion in der Nähe der (111)-Orientierung eine Anomalie aufweist, wurden schon in der früheren Zwillingsgrenzen-Untersuchung von Au /92/ gefunden. Dabei wurde etwa 4° entfernt neben der (111)-Orientierung in Richtung (100)-Orientierung in der <110>-Zone ein lokales Minimum im Drehmoment $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}$ festgestellt, d.h. zwei Wendepunkte in der γ-Funktion in diesem Winkelbereich. Zwischen diesen beiden Wendepunkten besteht eine positive Krümmung der γ-Funktion und nur außerhalb die von der Theorie vorhergesagte negative Krümmung. Von den Autoren wurde diese positive Krümmung als ein "flacherer" Bereich in der Gleichgewichtskristallform interpretiert. Dies läßt sich aus Gl. (2.14) für das chemische Potential μ auf der Gleichgewichtsform erklären. Da μ überall konstant sein muß, bedeutet eine positive Krümmung in einem Winkelbereich der γ-Funktion gleichzeitig eine kleinere Krümmung der Gleichgewichtsform im entsprechenden Orientierungsbereich. Die Autoren betonten jedoch, daß *kein* Cusp in der γ-Funktion beim Wendepunkt vorliegt, da nur kleine Krümmungen in der γ-Funktion auftraten (Gl. (2.34) ist überall erfüllt).

Um zu testen, welchen Einfluß zwei Wendepunkte in der γ-Funktion auf die hier im Experiment beobachteten Profilformen haben, wurde eine γ-Funktion gewählt, die bei $\theta = 4°$ ein lokales Minimum in $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}$ besaß. Dies wurde durch Subtraktion einer geeigneten Gaußfunktion (Maximum bei 4°) von der ursprünglichen γ-Funktion erreicht. Die resultierende γ-Funktion ist in Abb. 3.13a gezeigt, wobei die gleichen Werte für α und β eingesetzt wurden, die auch bei der Berechnung der Profilform in Abb. 3.5a benutzt wurden. Im Teil b) dieser Abbildung ist das zugehörige Drehmoment $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}$ und in c) die resultierende Profilform aufgetragen. In dieser Form sind deutlich flachere Bereiche neben der (111)-Orientierung sichtbar. Daraus erkennt man, daß die in der früheren Untersuchung gefundene Anomalie der γ-Funktion einen ähnlichen Einfluß auf die Profile hat, wie hier im Experiment beobachtet.

Zwei Wendepunkte mit kleinen Krümmungen in der γ-Funktion bedeuten weiter, daß alle Orientierungen im Profil auftreten, d.h. es existieren kontinuierliche Übergänge zwischen der (111)-Orientierung und der Profilflanke. Aus den RTM-Bildern in Abb. 3.6 folgt jedoch, daß dieser Übergang scharf und der um etwa 2° verkippte Bereich flach ist. Man kann daher annehmen, daß bei dieser Orientierung ein *Cusp* in der γ-Funktion liegt. Die Begründung für diesen Cusp folgt aus der von BARTOLINI et al. /45/ durchgeführten theoretischen Betrachtung der vizinalen Oberfläche der *rekonstruierten* Au(111)- und Au(100)-Oberflächen, die schon in Abs. 2.2.2 erwähnt wurde. Daraus folgt, daß vizinale Oberflächen, deren Terrassenbreiten einem Viel-

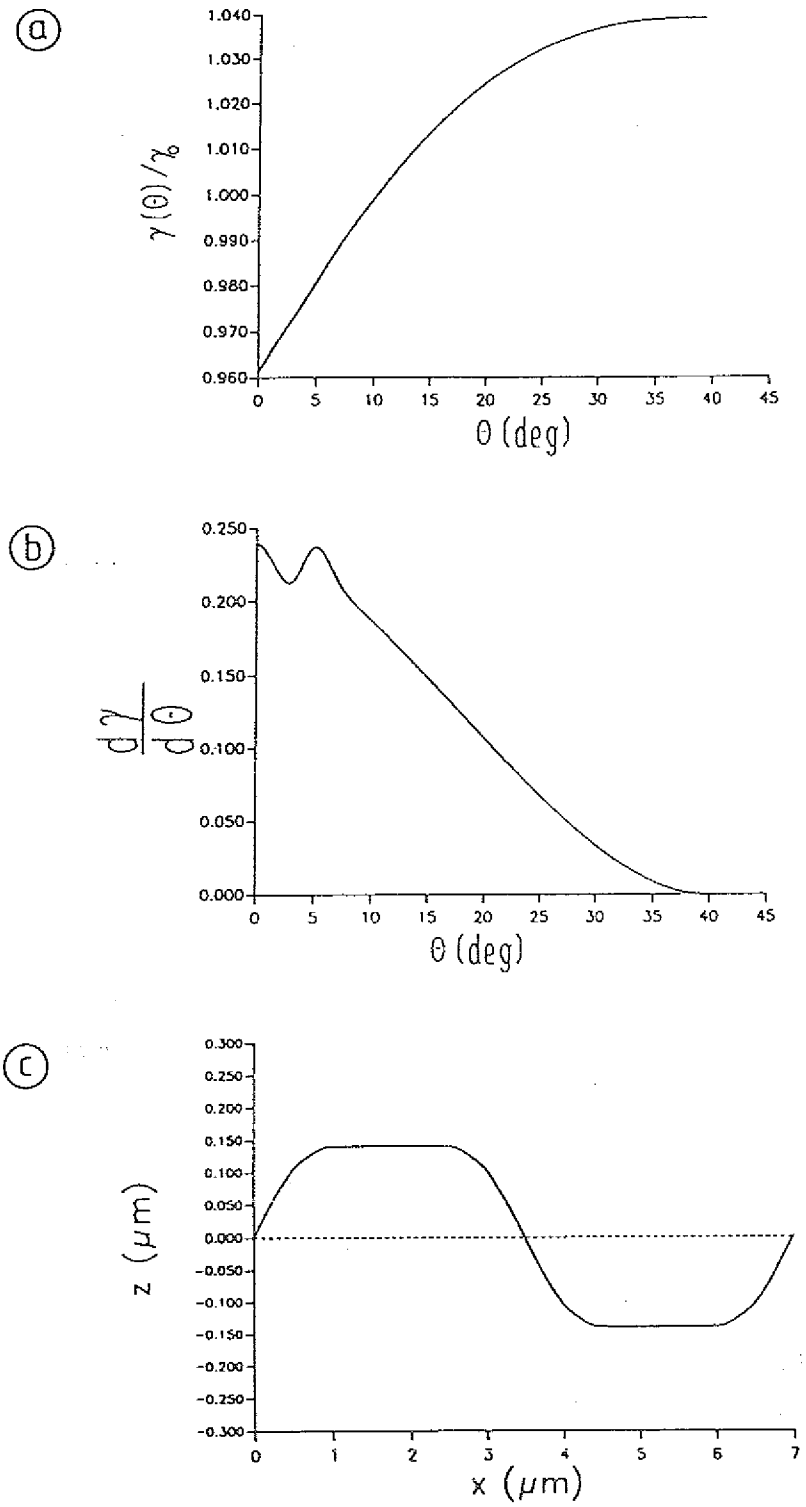


Abb. 3.13

a) $\gamma(\theta)$-Funktion mit zwei Wendepunkten und lokalem Minimum in $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}$ bei $\theta = 4°$, Anpassungsparameter: $\alpha = 0.078$, $\beta = 1.36$; b) Drehmoment $\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}$ für die $\gamma(\theta)$-Funktion aus a); c) resultierende Profilform mit $A = 0.14\,\mu m$ (vgl. mit Profilform in Abb. 3.5a)

fachen der Länge der Elementarzelle der rekonstruierten Oberfläche in dieser Richtung entsprechen, stabiler als benachbarte Orientierungen sind, d.h. die γ-Funktion weist bei diesen Orientierungen einen Cusp auf. Experimentell findet man auf der Au(111)-Oberfläche eine $(n \times \sqrt{3})$-Rekonstruktion mit n = 22 /126,127,132/ bzw. n = 23 /133,134/, wobei die neueren Daten mit $n = 23$ dahingehend interpretiert werden, daß die Atome entlang der $< 110 >$-Richtung bezogen auf ihre idealen fcc-Gitterplätze leicht kontrahiert sind ($\simeq 4\,\%$), und alle 22 Atomabstände eine extra Reihe von Atomen auftritt. Dieses Modell beinhaltet weiter eine leichte Welligkeit (Buckling) der Oberfläche mit einer Periode von 11 Atomen /133,134/. Unter Berücksichtigung des Abstandes der Atome $d/\sqrt{2} = 2.89$ Å in der $< 110 >$-Richtung (d: Gitterkonstante, $d = 4.08$ Å /135/) ergibt eine Periode von 23 (22) Atomen eine Länge der Elementarzelle von etwa (66) (63) Å. Das bedeutet, daß die vizinale Oberfläche in der $< 112 >$-Zone, die aus Terrassen dieser Breite und monoatomaren Stufen der Höhe $d/\sqrt{3} = 2.36$ Å besteht, stabiler als benachbarte Orientierungen sein sollte. Diese Fläche schließt einen Winkel von $\theta_1 = 2.04°(2.14°)$ mit der (111)-Orientierung ein, was sehr gut mit dem hier im Experiment ermittelten Winkel des linearen Bereichs in den Profilen von $(2.2 \pm 0.2)°$ übereinstimmt (Abb. 3.6b). In einer früheren RTM-Untersuchung der Au(111)-Oberfläche wurde ebenfalls gefunden, daß bevorzugt Terrassen mit Breiten von 60 ± 6 Å auftreten, die durch monoatomare Stufen getrennt sind /132/.

Betrachten wir nun die Au(100)-Profile in der $< 110 >$-Zone unter dem gleichen Aspekt. Aus den RTM-Bildern (Abb. 3.8b) folgt, daß die Profilflanke facettiert ist (flache Bereiche mit scharfen Übergängen), wobei eine Fläche einen Winkel von $\theta_1 = (4.8 \pm 0.2)°$ mit der (100)-Fläche einschließt. In der theoretischen Arbeit von BARTOLINI et al. /45/ wurde gefunden, daß die (M,1,1)-Oberflächen in der $< 110 >$-Zone mit M = 3,5,11 stabiler als die anderen vizinalen Flächen sind, wenn die (100)-Oberfläche eine (5x1) Rekonstruktion aufweist. Experimentell wurde auf der Au(100)-Oberfläche bisher sowohl eine c(26x68) /126/[15] als auch eine c(28x5)-Rekonstruktion /136/ beobachtet, so daß die Elementarzelle dieser Rekonstruktion noch nicht eindeutig bestimmt wurde.

Die theoretischen Aussagen über die Stabilität der vizinalen Oberflächen von Au(100) wurden von SOTTO und BOUILLARD /137/ in einer neueren LEED-Untersuchung des

---

15 Diese wird häufig fälschlicherweise als (20x5)-Rekonstruktion bezeichnet /126/.

thermischen Verhaltens von gestuften Au(100)-Oberflächen qualitativ bestätigt. Dabei wurde gefunden, daß die (11,1,1)-, (511) und (311)-Flächen bei der thermischen Behandlung nicht facettieren, während die benachbarten (911)- und (711)-Oberflächen in (511)- und (100)-Flächen aufbrechen. Weiter folgt aus dieser Untersuchung, daß die (14,1,1)-Fläche in die (13,1,1)- und die (100)-Fläche facettiert, wobei die (100)-Terrassen eine (5×1) Rekonstruktion aufweisen. Dabei existiert nur eine Domäne und die Periode von 5 Atomen liegt senkrecht zu den Stufen der (13,1,1)-Fläche. Die Stabilität der (13,1,1)-Fläche wurde von den Autoren damit begründet, daß diese Fläche mit einer Terrassenbreite von 6.5 Atomen die (5×1) Elementarzelle aufnehmen kann und gleichzeitig äquidistante monoatomare Stufen besitzt. Interpretiert man den in der Profilflanke der Au(100)-Profile unter einem Winkel von $\simeq 4.8°$ bezogen auf (100) auftretenden geraden Bereich in gleicher Weise, so würde dieser Bereich der (17,1,1)-Fläche mit einer Terrassenbreite von 8.5 Atomen und äquidistanten monoatomaren Stufen entsprechen. Diese Fläche könnte ebenfalls die (5×1) Elementarzelle der rekonstruierten (100)-Terrassen aufnehmen. In den Profilflanken sollten dann jedoch auch andere (M,1,1)-Flächen mit $M = 11,13$ oder 15 auftreten, da diese die gleichen Bedingungen erfüllen. Dies konnte aus den aufgenommenen RTM-Bildern nicht ermittelt werden. Um zu überprüfen, ob sich diese Flächen in den Profilflanken ausbilden, wäre eine Untersuchung der Profile bei verschiedenen Amplituden über einen größeren Profilbereich von Vorteil. Dies konnte in der vorliegenden Untersuchung nicht durchgeführt werden, da dazu der Rasterbereich des RTM von 4000 Å in einer Richtung zu klein ist und daher zu viele Fehler beim Zusammensetzen der Bilder auftreten. Es läßt sich daher auch nicht entscheiden, ob in der γ-Funktion neben der (100)-Orientierung in der $<110>$-Zone noch weitere Cusps auftreten.

In der früheren Zwillingsgrenzenuntersuchung von Au /92/ wurde in der Nähe der (100)-Orientierung in dieser Zone kein Cusp oder Wendepunkt in der γ-Funktion gefunden, der auf flachere Bereiche in den Profilen schließen läßt. Der Maximalwert von γ lag dabei in dieser Zone bei $\simeq 5\text{-}7°$ bezogen auf (100), was jedoch theoretisch schwer zu begründen ist. Man würde nämlich erwarten, daß der Maximalwert von γ bei einer Fläche mit hoher Stufendichte liegt, wie z.B. die (311)-Fläche unter einem Winkel von 25.2° bezogen auf (100) (vgl. Abb. 2.6).

Diese hier in den Experimenten beobachteten vizinalen flachen Bereiche neben der Au(111)- und Au(100)-Oberfläche wurden in der Messung der Gleichgewichtskristallform von Au nicht erwähnt /97,98/. Es wurden jedoch scharfe Übergänge von

der (111)- und (100)-Facette in die abgerundeten Bereiche beobachtet, was wiederum dafür spricht, daß nicht alle Orientierungen in der Nähe der (111)- und (100)-Orientierung in der γ-Funktion enthalten sind (vgl. Abs. 2.2.2).

Allgemein läßt sich aus der hier vorgestellten Untersuchung der periodischen Au(111)- und Au(100)-Oberflächenprofile erkennen, daß ihre Form eindeutig durch die Anisotropie in der γ-Funktion, d.h. durch die Stabilität einzelner Oberflächen, bestimmt ist, wobei auch die Rekonstruktion der Au(111)- und Au(100)-Oberfläche eine Rolle spielt.

3.5 Rauhigkeit der Au(110)-Oberfläche

Im Gegensatz zu Au(111) und Au(100) verhält sich die Au(110)-Oberfläche vollkommen unterschiedlich in dem hier betrachteten Temperaturbereich. In der $<100>$-Zone zeigt das Au(110)-Profil annähernd eine Sinusform. Mit der hier verwendeten Methode - der Anpassung der Profile aus den Laserbeugungsintensitäten und der Beobachtung der Profile im IM - ließ sich nicht eindeutig klären, ob in den Profilen kein oder nur ein sehr schmaler flacher Bereich mit (110)-Orientierung existierte.

Aus der Theorie in Abs. 2.4 folgt somit, daß die γ-Funktion bei der (110)-Orientierung keinen oder nur einen sehr kleinen Cusp aufweist und in dem Orientierungsbereich, der in den Profilen auftritt, annähernd isotrop ist.

In der dazu senkrechten Zone konnte das Verhalten der γ-Funktion wegen der auftretenden (111)-Fläche in der Profilflanke nicht ermittelt werden. Jedoch folgt aus der Theorie für die anisotrope Rauhigkeit der fcc(110)-Oberfläche in Abs. 2.3, daß die freie Stufenenergie für $<110>$-Stufen, die bei den vizinalen Oberflächen in der $<110>$-Zone auftreten, im gesamten Temperaturbereich unterhalb von T_R niedriger ist als für $<100>$-Stufen, die bei den vizinalen Oberflächen in der $<100>$-Zone auftreten (vgl. Abb. 2.10). Das bedeutet jedoch auch, daß die Anisotropie von γ bei der (110)-Orientierung in der $<110>$-Zone bei gleicher Temperatur immer kleiner ist als in der $<100>$-Zone (vgl. Gl. (2.20) u. (2.21)). Dies wird auch in der experimentellen Untersuchung der Pb-Gleichgewichtskristallform als Funktion der Temperatur bestätigt /101/ (siehe auch Abs. 5.3.2).

Das Verhalten der Au(110)-Oberfläche läßt sich also folgendermaßen beschreiben: Bei 973 K ist der Cusp in der γ-Funktion bei der (110)-Orientierung entweder verschwunden oder sehr klein, so daß die Au(110)-Oberfläche bei dieser Temperatur schon thermodynamisch rauh ist oder sich nahe an ihrem Rauhigkeitsübergang befindet. Da der Rauhigkeitsübergang ein kontinuierlicher Phasenübergang ist (vgl. Abs. 2.4), ist es experimentell schwierig, die Rauhigkeitstemperatur genau zu bestimmen. Bis heute existiert auch noch keine genaue Bestimmung des Rauhigkeitsübergangs für Au(110).

Da sich für tiefere Temperaturen infolge der geringen Oberflächendiffusion keine Veränderungen der Profile ergaben, konnten diese bei tieferen Temperaturen, bei denen eine eventuell vorhandene (110)-Facette breiter und damit deutlicher sichtbar sein sollte, nicht ausgemessen werden.

In der Untersuchung der Au-Gleichgewichtskristallform bei 1273 K /97,98/ wurde gefunden, daß bei dieser Temperatur die (110)-Facette nicht mehr in der Gleichgewichtsform auftritt, was gleichbedeutend mit einer rauhen Au(110)-Oberfläche ist (vgl. Abs. 2.3). Dies stimmt folglich mit den hier gefundenen Ergebnissen qualitativ überein. Die Ergebnisse der Zwillingsgrenzen-Untersuchung von Au /92/, die bei 1303 K einen deutlichen Cusp bei der (110)-Orientierung in der $<100>$-Zone zeigen, weichen von den hier gefundenen Ergebnissen ab. Dieser Cusp bei der (110)-Orientierung ist sogar größer als bei der (100)-Orientierung, was sich jedoch mit der in Abs. 2.2.2 vorgestellten Theorie nur schwer vereinbaren läßt. In der $<110>$-Zone wurde ebenfalls kein Cusp bei der (110)-Orientierung beobachtet. Die Ursachen für diese Unterschiede konnten bisher nicht geklärt werden.

Ein interessantes Phänomen ist die Ausbildung der (111)-Fläche über einen größeren Bereich in der Flanke der Au(110)-Profile in der $<110>$-Zone. Dies wurde auch schon früher in einer Untersuchung des thermischen Verhaltens von einzelnen "Kratzern" (scratches) auf Au beobachtet /138/. Bei Kratzer-Profilen in der $<110>$-Zone wurde nach längerem Heizen auf 1329 K das Ausbilden der (111)-Fläche beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wie hier im Experiment wurde auch bei der Profiluntersuchung auf Pt(110) ermittelt. Dabei wurde aus dem zeitlichen Verhalten der Abnahme der Amplitude der Pt(110)-Profile in der $<110>$-Zone geschlossen, daß sich die (111)-Fläche in der Profilflanke ausbildet /82,83/. In IM-Aufnahmen war dieser flache Bereich jedoch nicht eindeutig erkennbar /129/. Dieser Unterschied zwischen Pt und Au liegt vielleicht daran, daß die Au (111)-Fläche

im Gegensatz zur Pt(111)-Fläche rekonstruiert ist (siehe z.B. /126/). Damit könnte die γ-Funktion in der <110>-Zone für Au eine größere Anisotropie aufweisen als für Pt, d.h. einen größeren Cusp bei der (111)-Orientierung, was zu einem ausgedehnteren flachen Bereich in der Profilflanke führen würde.

4.0 Oberflächenschmelzen

Das Schmelzen von Festkörpern ist wohl der am häufigsten beobachtete Phasenübergang in der Natur. Jedoch gibt es bis heute kein einheitliches mikroskopisches Bild des Schmelzvorgangs. Unsere Kenntnis beruht vornehmlich auf einer thermodynamischen Betrachtungsweise. Danach ist Schmelzen ein Phasenübergang 1.Ordnung zwischen zwei koexistierenden Phasen (fest und flüssig). Beim Phasenübergang kommt es zu einer unstetigen Änderung des Volumens und der Entropie, wobei die letztere mit einer latenten Wärme verknüpft ist (siehe z.B. /16). Mikroskopische Modelle zeigen, daß Kristalldefekte, wie etwa Fehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen oder aber auch die Oberfläche Nukleationszentren für das Schmelzen sind /139,140/.[16] Die Idee, daß Schmelzen ein Oberflächenprozeß ist, wurde schon 1910 von TAMMAN /141/ geäußert und erhielt im gleichen Jahr eine weitere Aufwertung durch eine von LINDEMANN /142/ formulierte empirische Regel für das Schmelzen von Festkörpern. Nach diesem Kriterium schmilzt ein Kristall, wenn die thermische Bewegung der Kristallatome so stark ist, daß die Wurzel aus der mittleren quadratischen Auslenkung der Atome aus ihren idealen Gitterpositionen, $< u^2 >^{1/2}$, einen bestimmten kritischen Wert (typischerweise 10 %) des Abstands zwischen nächsten Nachbarn überschreitet. Wie Experimente und Rechnungen zeigen, haben die Atome in der Oberfläche wesentlich höhere Schwingungsamplituden als Volumenatome, da ihnen ein Teil der nächsten Nachbarn fehlt (siehe z.B. /143/). Deshalb ist z.B. das Lindemann-Kriterium für die Oberfläche bei tieferen Temperaturen erfüllt, und die Oberfläche sollte bei tieferen Temperaturen schmelzen als das Volumen. Die ersten weiterführenden Überlegungen zur mikroskopischen Beschreibung des Schmelzens machte STRANSKI /144,145,146/ auf der Basis des Kosseimodells für Kristalle (siehe Abs. 2.2.2). Er nahm an, daß der Schmelzvorgang der Umkehrprozeß zum Kristallwachstum aus der Schmelze ist. Dann ist Schmelzen nicht an den Volumenschmelzpunkt gebunden und beginnt an Kristallflächen, die von der Schmelze vollständig benetzt werden. Dies kann schon bei tieferen Temperaturen geschehen und ist abhängig von der Kristallstruktur der Fläche. Das Phänomen, daß eine Oberfläche bei niedrigerer Temperatur schmilzt als der Volumenkristall, bezeichnet man als *Oberflächenschmelzen (surface melting)* oder *Vorschmelzen (premelting)*.

---

16 Auch Verunreinigungen im Material können als Nukleationszentren für Schmelzen dienen, diese wollen wir im folgenden jedoch vernachlässigen.

Es hat sich herausgestellt, daß alle Modelle, die nur Instabilitäten des Festkörpers berücksichtigen /147,148/, das Phänomen des Oberflächenschmelzens nicht richtig beschreiben können. Dies gelingt jedoch im Rahmen der Thermodynamik, bei der alle drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) berücksichtigt werden. Wir wollen deshalb in diesem Kapitel hauptsächlich eine thermodynamische Beschreibung des Problems erläutern und phänomenologische Modelle für Oberflächenschmelzen vorstellen.

Zuvor soll jedoch der Begriff Oberflächenschmelzen noch genauer definiert und insbesondere vom Begriff der *Rauhigkeit von Oberflächen*, den wir in Kap. 2 behandelt haben, getrennt werden. Oberflächenrauhigkeit beinhaltet das Verschwinden der freien Stufenenergie, so daß die Oberfläche oberhalb ihrer Rauhigkeitstemperatur T_R beliebig viele Stufen aufweist. Dabei bleiben die Atome jedoch im zeitlichen Mittel auf den Gitterplätzen angeordnet, d.h. sie haben eine eindeutige Position bezogen auf das darunterliegende Volumen. *Oberflächenschmelzen* beinhaltet dagegen die tatsächliche Verschiebung der Atome aus ihren Gitterpositionen, so daß die kristalline Ordnung stark reduziert ist und eine flüssigkeitsähnliche Schicht in der Oberflächenregion entsteht. Diese Schicht wächst in charakteristischer Weise mit steigender Temperatur und divergiert bei Erreichen des Tripelpunkts T_m. Da die Atome im geschmolzenen Film endlicher Dicke den darunterliegenden geordneten Kristall "spüren", bleibt eine gewisse Restordnung erhalten, und die Schicht ist keine ideale Flüssigkeit. Man spricht deshalb von einer *quasi-flüssigen* Schicht. Diese Charakterisierung des Oberflächenschmelzens wird sehr schön in einer molekulardynamischen Simulation von STOLTZE et al. /149/ für die Al(110)-Oberfläche deutlich, die in Abb. 4.1 dargestellt ist. In dieser Seitenansicht erkennt man die zunehmende Unordnung in der Oberflächenlage bei höheren Temperaturen und das Wachsen der ungeordneten Schicht mit steigender Temperatur. Aus der bisherigen Beschreibung folgt auch, daß Rauhigkeit und Oberflächenschmelzen zwei vollkommen unterschiedliche Phänomene sind /18/. Das heißt jedoch nicht, daß sie sich nicht gegenseitig beeinflussen können (siehe Kap. 5).

Für die thermodynamische Behandlung des Oberflächenschmelzens betrachten wir ein typisches (P,T)- (Druck/Temperatur-) Phasendiagramm eines Kristalls (z.B. Metall), wie in Abb. 4.2 dargestellt. Für $T \ll T_m$ sei der Kristall (Crystal) im Gleichgewicht mit seinem Dampf (Vapor). Das System hat dann eine Kristall/Dampf- (Crystal/Vapor: *CV*-) Grenzfläche und liegt an der *CV*-Koexistenzlinie in Abb. 4.2. Bei Erhöhung der Temperatur (Pfeil in Abb. 4.2a) über T_m hinaus schmilzt der Kristall, und es entsteht eine flüssige (Liquid) Phase mit einer flüssig/gasförmig- (Liquid/Vapor: *LV*-) Grenz-

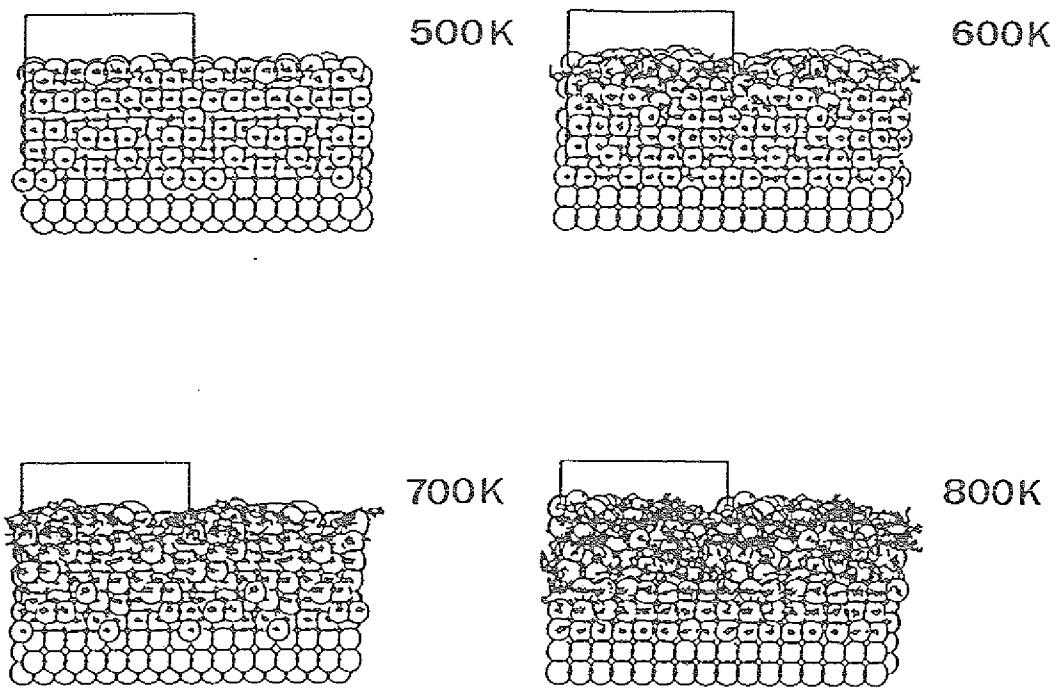


Abb. 4.1

Seitenansicht der Al(110)-Oberfläche für verschiedene Temperaturen [$T_m(Al) = 933.5\,K$]. Atome sind durch Kreise angedeutet und die berechneten Atomtrajektorien durch die Positionen der Atomkerne /149/.

fläche. Oberflächenschmelzen ist nun gleichbedeutend mit dem Auftreten einer dünnen *quasi-flüssigen* (Quasi-Liquid: *Q*) Schicht an der *CV*-Grenzfläche kurz unterhalb von T_m.

Für die drei im (P,T)-Diagramm auftretenden Grenzflächen kann man spezifische freie Grenzflächenenergien γ_{CV}, γ_{CL} und γ_{QL} angeben. Das Kriterium für *vollständiges* Oberflächenschmelzen lautet dann /150/

$$\gamma_{CV} = \gamma_{CL} + \gamma_{LV} \quad bei\ T = T_m \tag{4.1}$$

Im Kontext der Flüssigkeitstheorien bezeichnet man diese Gleichung als *Antonow Regel* und das korrespondierende Drei-Phasengleichgewicht als *vollständige Benetzung (complete wetting)* (siehe z.B. /151/). Man kann daher sagen, daß die quasiflüssige Schicht die Grenzfläche zwischen fester und gasförmiger Phase vollständig benetzt. Im thermischen und chemischen Gleichgewicht kann γ_{CV} nicht größer als $\gamma_{CL} + \gamma_{LV}$ sein, da dann das System seine freie Energie immer durch die Bildung einer

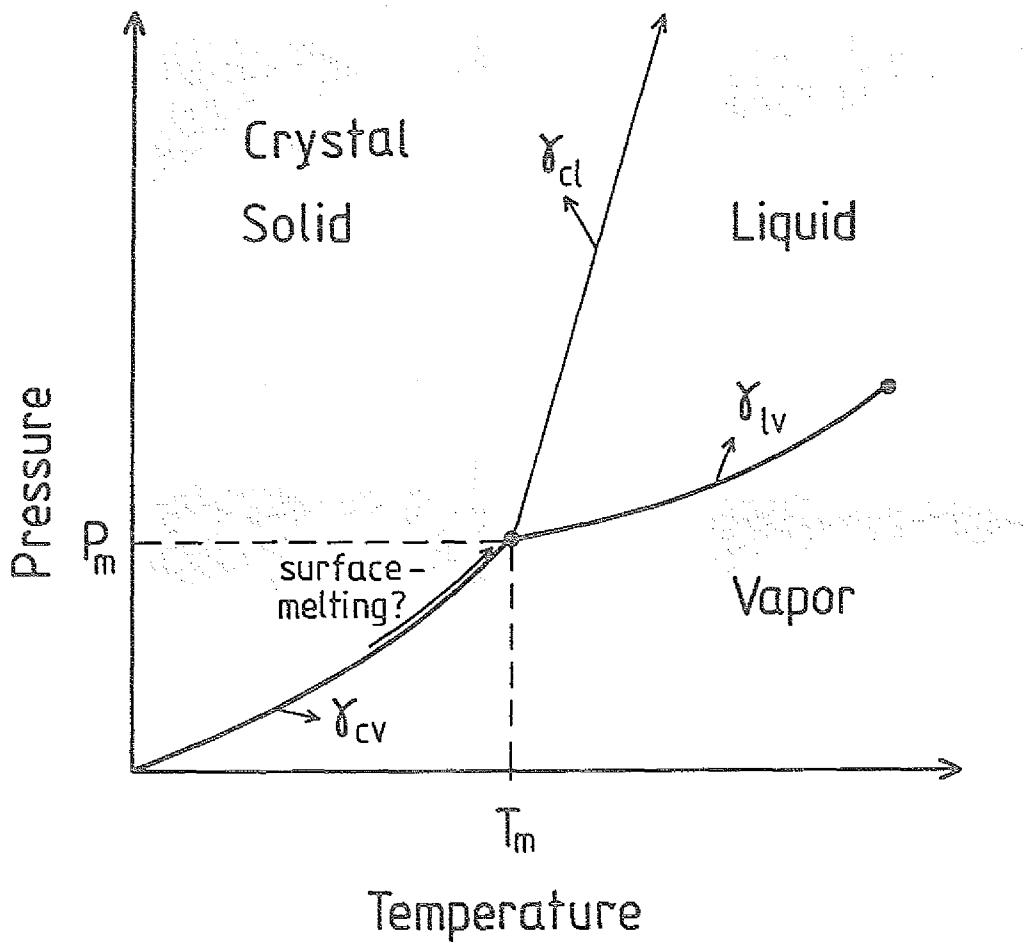


Abb. 4.2

Typisches (P,T)-Phasendiagramm eines Kristalls mit der kristallinen (Crystal), flüssigen (Liquid) und gasförmigen (Vapor) Phase; T_m ist die Temperatur und P_m der Druck am Tripelpunkt; γ bezeichnet die entsprechenden spezifischen freien Grenzflächenenergien.

flüssigen Phase erniedrigen kann, was wiederum auf Gl. (4.1) führt /152,153/. Ist Gl. (4.1) nicht erfüllt, d.h. $\gamma_{cv} < \gamma_{cl} + \gamma_{lv}$ bei $T = T_m$, dann spricht man von *unvollständiger Benetzung (incomplete wetting)* oder *unvollständigem Oberflächenschmelzen.* Das bedeutet, daß entweder keine quasi-flüssige Schicht an der *CV*-Grenzfläche entsteht oder die Dicke dieser Schicht endlich bleibt, wenn T_m erreicht wird. Oberflächenschmelzen und Benetzung gehören somit zur gleichen Klasse von Phasenübergängen an Grenzflächen /154,155,156/.

γ_{CV} ist die in Kap. 2 eingeführte spezifische freie Oberflächenenergie. Man kann daher erwarten, daß die Größen γ_{CV} und γ_{CL} von der Orientierung $\{hkl\}$ der Kristalloberfläche abhängen und daß Gl. (4.1) nicht für alle Orientierungen erfüllt ist. Die Abhängigkeit von Gl. (4.1) von der Orientierung der Oberfläche wird hauptsächlich durch $\gamma_{CV}\{hkl\}$ bestimmt, da $\gamma_{CV}\{hkl\} \gg \gamma_{CL}\{hkl\}$ ist /157,158/. Deshalb kann auch eine kleine Anisotropie in $\gamma_{CV}\{hkl\}$ von einigen Prozent zu einer Veränderung des Kriteriums Gl. (4.1) führen. Z.B. hat die (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls die größte Oberflächenenergie von den drei niedrig indizierten Oberflächen (vgl. Gl. (2.22)). Man kann daher erwarten, daß Gl. (4.1) für diese Oberfläche am ehesten erfüllt ist und Oberflächenschmelzen auf dieser Fläche auftritt. Dies hat sich auch experimentell für einige fcc-Metalle bestätigt (siehe Kap. 5). Für die Gleichgewichtskristallform bedeutet die Orientierungsabhängigkeit des Oberflächenschmelzens, daß bei bestimmten Orientierungen Flüssigkeitslinsen auftreten und bei anderen noch Facetten bestehen (falls diese nicht rauh sind). Dies konnten NOZIÈRES /159/ und LÖWEN /160/ in Modellrechnungen für 2D Kristalle auch zeigen. Bei Kenntnis von γ_{CV}, γ_{CL} und γ_{LV} eines Materials läßt sich mit Gl. (4.1) auch entscheiden, welche Materialien prinzipiell Oberflächenschmelzen zeigen sollten. VAN DER VEEN et al. /46/ haben für viele Materialien aus experimentellen und empirischen Daten für γ_{CV}, γ_{CL} und γ_{LV} ein Kriterium für Oberflächenschmelzen aufgestellt.[17]

Bei der Charakterisierung des Oberflächenschmelzens wurde schon erwähnt, daß die quasi-flüssige Schicht noch eine gewisse Restordnung enthält, die ihr der darunterliegende Kristall aufprägt. Man kann folglich annehmen, daß der Übergang zwischen beiden Phasen kontinuierlich ist. Deshalb läßt sich die abnehmende Ordnung vom Kristall in die quasi-flüssige Schicht durch einen Ordnungsparameter beschreiben. Dies wurde erstmals von LYZHVA et al. /161/ und LIPOWSKY und SPETH /162,163/ im Rahmen einer phänomenologischen Landau-Theorie gezeigt (siehe auch /164/). In einem einkomponentigen, homogenen, halbunendlichen System mit einem Phasenübergang 1.Ordnung im Volumen, der durch einen Sprung des zugehörigen Ordnungsparameters von einem endlichen Wert auf Null bei T_m charakterisiert ist, geht der Ordnungsparameter der Oberfläche kontinuierlich gegen Null für $T \rightarrow T_m$. Das Verschwinden des Ordnungsparameters der Oberfläche führt dabei zum Wachsen einer quasi-flüssigen Schicht. Für kurzreichweitige Kräfte zwischen den Atomen im

---

17 Diese Autoren verwendeten dabei jedoch das Kriterium $\gamma_{CV} \geq \gamma_{CL} + \gamma_{LV}$ für vollständiges Oberflächenschmelzen.

Volumen findet man im Rahmen der Molekularfeld-Näherung (Mean-Field-Theory (siehe z.B. /135/)) eine logarithmische Divergenz der Dicke der quasi-flüssigen Schicht für $T \rightarrow T_m$. Das gleiche Verhalten konnten LEVI und TOSATTI /165,166/ im Rahmen der Landau-Theorie auch durch Betrachtung von zwei Ordnungsparametern, der *Dichte* und der *Kristallinität*, ermitteln.

Im folgenden werden nun Erweiterungen dieser Modelle vorgestellt /167/. Betrachten wir dazu einen 3D halbunendlichen Kristall mit einer Oberfläche bei $z = 0$, wobei bei $z > 0$ der Kristall und bei $z < 0$ der Dampf liegt. Die Koordinaten in der Oberfläche sind $\vec{x} = (x,y)$. Der Kristall läßt sich durch einen Ordnungsparameter $M(\vec{r})$ beschreiben, der invariant gegen willkürliche Gittertranslationen parallel zur Oberfläche ist. Man kann ihn deshalb in eine Fourier-Reihe entwickeln:

$$M(\vec{r}) \;=\; M(\vec{x},z) \;=\; \sum_{j=0}^{\infty} \tilde{M}(\vec{Q}_j^{\parallel},z)\; e^{i\vec{Q}_j^{\parallel}\cdot\vec{x}} \tag{4.2}$$

$\vec{Q}_j^{\parallel}$ ist ein reziproker Gittervektor parallel zur Oberfläche mit $\vec{Q}^{\parallel} = n_1\vec{q}_1 + n_2\vec{q}_2$ (n_1,n_2: ganze Zahlen), wobei $\vec{q}_1$ und $\vec{q}_2$ die Basisvektoren des reziproken Gitters in einer Ebene parallel zur Oberfläche sind. Dabei lassen sich die $\vec{Q}_j^{\parallel}$-Vektoren eindeutig nach den $\vec{Q}^{\parallel} := \vec{Q}_j^{\parallel}$ sortieren:

$$0 \;\leq\; |\vec{Q}_1^{\parallel}| \;\leq\; |\vec{Q}_2^{\parallel}| \;\leq\; \ldots \tag{4.3}$$

Die Fourier-Koeffizienten $\tilde{M}(\vec{Q}_j^{\parallel},z)$ sind die Komponenten des Ordnungsparameters mit $\tilde{M}(-\vec{Q}_j^{\parallel},z) = [\tilde{M}(\vec{Q}_j^{\parallel},z)]^*$, da $M(\vec{x},z)$ reell ist. Sie beschreiben die Ordnung in einer Richtung $\vec{Q}_j^{\parallel}$ parallel zur Oberfläche. $\tilde{M}(\vec{Q}_1^{\parallel} = 0,\; z)$ ist dabei eine Teilchendichte /167/. Da die Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche gebrochen ist, sind diese Ordnungsparameter-Komponenten von z abhängig /168/. Bei der weiteren Behandlung beschränken wir uns nun auf die Einhüllenden dieser Komponenten, die durch

$$\tilde{M}^{(j)}(z) \;\equiv\; \tilde{e}(\vec{Q}_j^{\parallel},z)\; \tilde{M}(\vec{Q}^{\parallel}) \tag{4.4}$$

definiert sind, wobei $\tilde{M}(\vec{Q}^{\parallel}) \equiv <\tilde{M}(\vec{Q}_j^{\parallel},z)>_z$ der räumliche Mittelwert über die z-Koordinate und $\tilde{e}(\vec{Q}_j^{\parallel},z)$ die Einhüllende des Profils $\tilde{M}(\vec{Q}_j^{\parallel},z)$ ist, mit $\tilde{e}(\vec{Q}_j^{\parallel},z) \simeq 1$ für große z. Diese *geglätteten* Ordnungsparamterprofile $\tilde{M}^{(j)}(z)$ variieren nur langsam auf atomarer Skala und können daher im Rahmen der Landau-Theorie beschrieben wer-

den /167/.[18] Für die *freie Landau-Energie* (siehe z.B. /10/) ergibt sich in diesem Modell /167/

$$F\{\vec{M}\} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left\{ \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2} J \left| \frac{d\tilde{M}^{(j)}(z)}{dz} \right|^2 \right] + f(\vec{M}) \right\} \tag{4.5}$$

mit $\vec{M} = (M^{(0)}(z), M^{(1)}(z), \dots)$ und einer Konstanten J. Die Funktion $f(\vec{M})$ gibt die freie Energie in den drei Volumenphasen kristallin (C), flüssig (L) und gasförmig (V) mit entsprechenden Ordnungsparametern $\vec{M}_C$, $\vec{M}_L$ und $\vec{M}_V$ an. In der flüssigen und gasförmigen Phase ist $\vec{M}_L = (M_L^{(0)},0,0,\dots)$ mit $M_L^{(0)} \equiv n_L$ und $\vec{M}_V = (M_V^{(0)},0,0,\dots)$ mit $M_V^{(0)} \equiv n_V$. n_L und n_V sind die Dichten von Flüssigkeit und Dampf. Am Tripelpunkt T_m hat $f(\vec{M})$ drei lokale Minima, die der Koexistenz der drei Phasen entsprechen. In der Nähe dieser Minima (d.h. für Temperaturen nahe bei T_m) läßt sich f um diese Minima entwickeln. Bei Berücksichtigung der Entwicklung bis zum quadratischen Glied findet man für Gl. (4.5) eine exakte Lösung. Es wird dabei der Satz Ordnungsparameter $\{\vec{M}\}$ gesucht, für den $F\{\vec{M}\}$ minimal ist, d.h. $\frac{\delta F}{\delta M^{(j)}} = 0$ für $j = 1,2,\dots$, unter Berücksichtigung der Randbedingungen $M^{(j)}(z \to -\infty) = M_V^{(j)}$ und $M^{(j)}(z \to \infty) = M_C^{(j)}$. Gleichzeitig ist die quasi-flüssige Phase durch eine VL-Grenzfläche bei $z = 0$ und eine CL-Grenzfläche bei $z = \bar{l}$ begrenzt. Als Lösung für den Ordnungsparameter in der quasi-flüssigen Phase findet man /167/

$$\tilde{M}^{(j)}(z) \sim \tilde{M}_L^{(j)} + \frac{1}{2} \tilde{M}_C^{(j)} \exp\left(-\frac{\bar{l} - z}{a_{Lj}}\right) \quad , \quad 0 \le z \le \bar{l} \tag{4.6}$$

Das bedeutet, daß $\tilde{M}^{(j)}(z)$ exponentiell in die quasi-flüssige Schicht abnimmt und a_{Lj} die *Abklinglängen* oder *Korrelationslängen* sind. Für diese Korrelationslängen folgt in dem hier beschriebenen Modell die einfache Beziehung /167/

$$a_{Lj} = \frac{a_{L0}}{\sqrt{(1 + a_{L0} Q_j^{\parallel})^2}} \le a_{L0} \tag{4.7}$$

---

[18] In der Landau-Theorie wird angenommen, daß Gradienten des Ordnungsparamters klein sind.

wobei a_{L0} die Korrelationslänge in einer reinen Flüssigkeit ist und die exponentielle Abnahme von Dichtefluktuationen in der Flüssigkeit beschreibt.

Die Dicke der quasi-flüssigen Schicht kann nun als Funktion der Temperatur ermittelt werden, indem die freie Energie pro Fläche der quasi-flüssigen Schicht, $V(l)$, als *effektive* Wechselwirkung zwischen den beiden Grenzflächen CL und LV betrachtet wird /150,167,169/. Dabei gilt für große l

$$V(l) \simeq \Delta S\,(T_m - T)\,l + \gamma_{CL} + \gamma_{LV} + V_{Dl}(l) \tag{4.8}$$

Im ersten Term in dieser Gleichung ist $\Delta S = S_L - S_{CV}$ der Unterschied der Entropien der flüssigen Phase und der koexistierenden festen und gasförmigen Phasen am Tripelpunkt. Dieser Term gibt den Überschuß der freien Energie an, der dadurch entsteht, daß die flüssige Phase unterhalb von T_m nur metastabil ist. γ_{CL} und γ_{CV} sind die spezifischen freien Grenzflächenenergien bei T_m und $V_{Dl}(l)$ gibt die *direkte Wechselwirkung* zwischen den beiden *ebenen* Grenzflächen an, d.h. Fluktuationen der Grenzflächen werden vernachlässigt. $V_{Dl}(l)$ ist durch die interatomaren Kräfte mit einem kurzreichweitigen und langreichweitigen Anteil bestimmt, wobei $V_{Dl}(l \to \infty) = 0$ ist. In der Molekularfeld-Näherung ergibt sich der Gleichgewichtswert von l durch $\frac{\partial V}{\partial l} = 0$ /170/ oder, wie aus Gl. (4.8) folgt, durch

$$\Delta S\,(T_m - T) = -\frac{\partial V_{Dl}(l)}{\partial l} \tag{4.9}$$

Diese Gleichung bestimmt auch den Unterschied zwischen vollständigem und unvollständigem Oberflächenschmelzen. Sind die atomaren Wechselwirkungen repulsiv, d.h. $V_{Dl}(l)$ ist positiv und nimmt für große l ab, dann folgt aus Gl. (4.9), daß die quasi-flüssige Schicht für $T \to T_m$ wächst, und es ist $V(l) = \gamma_{CV} = \gamma_{CL} + \gamma_{LV}$ bei $T = T_m$.[19] Sind die Wechselwirkungen attraktiv, d.h. $V_{Dl}(l) < 0$ mit einem Minimum bei einem endlichen Wert für l (oder für $l = 0$), dann bleibt die Dicke der quasi-flüssigen Schicht endlich oder Null für $T \to T_m$, und wir erhalten unvollständiges Schmelzen mit $V(l) = \gamma_{CV} < \gamma_{CL} + \gamma_{CV}$ bei $T = T_m$. Wir werden im folgenden nur vollständiges Oberflächenschmelzen betrachten.

Die kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen nehmen exponentiell in die quasi-flüssigen Schicht ab /171,172/, und es gilt /167/

---

19 $V_{Dl}(l)$ hat kein Minimum für große l, und es folgt $\partial V_{Dl}(l)/\partial l \to 0$ für $l \to \infty$.

$$V_{DI}(l) \simeq B_0 e^{-\frac{l}{a_{L0}}} + C_0 e^{-\frac{2l}{a_{L0}}} \tag{4.10}$$

wobei $B_0 \sim (n_C - n_L)$ und $C_0 \sim O(1)$ Konstanten sind.[20] Man muß dabei nun zwei Fälle unterscheiden. Erstens, die Dichte des Kristalls n_C ist merklich größer als die der Flüssigkeit n_L, d.h. $B_0 > 0$. In diesem Fall überwiegt der erste Term in Gl. (4.10) für große l. Zweitens, es ist $n_C \simeq n_L$, und der zweite Term überwiegt. Aus den Gln. (4.9) und (4.10) findet man für beide Fälle

$$\bar{l}(T) \simeq b\, a_{L0} \ln \frac{T_{const}}{T_m - T} \tag{4.11}$$

wobei T_{const} eine Konstante ist. Weiter ist gemäß Gl. (4.6)

$$\tilde{M}^{(l)}(z=0) \sim (T_m - T)^{\beta_{j1}} \quad mit\ \beta_{j1} = \frac{b a_{l0}}{a_{Lj}} \tag{4.12}$$

Dabei ist $b = 1$ für den ersten Fall und $b = \frac{1}{2}$ für den zweiten. $\bar{l}$ in Gl. (4.11) gibt die mittlere Dicke der quasi-flüssigen Schicht an, da die CL-Grenzfläche *delokalisiert* ist. Dies erkennt man sofort aus Gl. (4.12), da der Ordnungsparameter für Temperaturen $T < T_m$ endliche Werte an der Oberfläche hat, so daß in der gesamten Schicht noch eine Restordnung vorliegt. Man kann daher $\bar{l}$ beliebig wählen, z.B. durch $M^{(l)}(z = \bar{l}) = \frac{1}{2} M_C^{(l)}$ (vgl. Gl. (4.6)) /150/. Der zweite Fall liegt allgemein in Metallen vor, so daß dort über einen gewissen Temperaturbereich das Wachstumsgesetz für $\bar{l}$ mit $b = \frac{1}{2}$ beobachtet wird, bevor es sehr nahe am Tripelpunkt T_m in den ersten Fall übergeht, da B_0 nur ungefähr Null ist. Dieser Übergang ist jedoch normalerweise nicht sichtbar, weil die interatomaren Wechselwirkungen auch einen langreichweitigen Anteil enthalten, nämlich van der Waals-Wechselwirkungen. Für vollständiges Oberflächenschmelzen führen diese zu einem Potenzgesetz für das Wachstum der ungeordneten Schicht $\bar{l}(T)$ /150/. Da die langreichweitigen van der Waals-Wechselwirkungen viel langsamer mit wachsendem $\bar{l}$ abnehmen als die kurzreichweitigen, sollte man im Falle des vollständigen Oberflächenschmelzens für große $\bar{l}$

---

20 Gl. (4.10) ist die beiden ersten Glieder der Entwicklung $V_{DI}(l) \simeq \sum_{j=0}^{\infty} B_j \exp(-l/a_{Lj}) + \sum_{j=0}^{\infty} C_j \exp(-2l/a_{Lj}) + \cdots$. Die erste Summe beschreibt dabei die Ordnungsparameter in einer "ungeordneten" Flüssigkeit, wo nur $M_L^{(0)} \sim B_0 \exp(-l/a_{L0})$ existiert. Der zweite Term beschreibt die "geordnete" Flüssigkeit mit den Ordnungsparamatern $M^{(l)}$, wobei der Term mit a_{L0} für große l überwiegt.

nahe bei T_m einen Übergang vom logarithmischen Wachstum der quasi-flüssigen Schicht zum Wachstum mit einem Potenzgesetz beobachten.

Aus den Gln. (4.6) und (4.12) folgt, daß alle Ordnungsparameter für vollständiges Oberflächenschmelzen bei $T = T_m$ gleichzeitig verschwinden, jedoch mit verschiedenen Raten. $\tilde{M}^{(i)}(z=0)$ nimmt dabei schneller ab als $\tilde{M}^{(j)}(z=0)$, wenn $|\vec{Q}_i^{\parallel}| > |\vec{Q}_j^{\parallel}|$ ist. Bei einer fcc(110)-Oberfläche ist das zugehörige reziproke Gitter durch die beiden Basisvektoren $\vec{Q}_1^{\parallel}$ in $[001]$- und $\vec{Q}_2^{\parallel}$ in $[1\bar{1}0]$-Richtung charakterisiert, mit $|\vec{Q}_1^{\parallel}| = 2\pi/d$ und $|\vec{Q}_2^{\parallel}| = \sqrt{2}\,2\pi/d$, wobei d der Gitterparamter ist. Deshalb verschwindet $\tilde{M}^{(2)}(z=0)$ schneller als $\tilde{M}^{(1)}(z=0)$ für $T \to T_m$. Da dies die beiden richtungsabhängigen Ordnungsparameter-Komponenten mit den größten Korrelationslängen sind (vgl. Gl (4.7)), werden diese beiden Komponenten das richtungsabhängige Verhalten des Oberflächenschmelzens für große $\bar{l}$ bestimmen. D.h. die Ordnung nimmt in $[1\bar{1}0]$-Richtung schneller ab als in $[001]$-Richtung, und Oberflächenschmelzen ist auf der fcc(110)-Oberfläche *anisotrop*. Dies wird auch in Experimenten beobachtet (siehe Kap. 5). In diesem Modell bestimmt Gl. (4.7) die unterschiedlichen Raten, mit denen die Ordnungsparameter-Profile $\tilde{M}^{(i)}(z)$ verschwinden. Diese Gleichung gilt jedoch nur qualitativ, weil die Ordnungsparameterprofile, die hier betrachtet werden, die Abnahme der Ordnung in z-Richtung nur sehr grob beschreiben können, da sie gemittelte Größen sind (siehe Gl. (4.4)). Deshalb beschreiben die Korrelationslängen in Gl. (4.7) nur die Einhüllenden dieser Ordnungsparameter /168/. Die oszillatorische Struktur der Ordnungsparameter in z-Richtung, die durch die kurzreichweitige Ordnung in der Flüssigkeit entsteht, wird in diesem Modell nicht beschrieben. Dies gelingt nur im Rahmen einer mikroskopischen Theorie für die Wechselwirkungen zwischen den Atomen.

Mikroskopisch wurde Oberflächenschmelzen kürzlich von MIKHEEV und CHERNOV /173/ und LÖWEN et al. /174,175/ für einen 3D halbunendlichen Kristall im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie behandelt. Dabei wurden die kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die in die Dichtekorrelationsfunktion eingehen, durch eine *Referenz-Flüssigkeit* mit *Harte-Kugel*-Potentialen (LJ-Potentiale) beschrieben. Auf dieser Basis konnte unter Verwendung von zwei Ordnungsparameter-Komponenten, Dichte und Kristallinität, das Anwachsen einer quasi-flüssigen Schicht unterhalb von T_m beschrieben werden. LOEWEN berechnete mit dieser Methode auch das allgemeine Verhalten der Korrelationslängen für eine fcc(110)-Oberfläche /176/, und LÖWEN und BEIER berechneten spezielle Werte für

Pb(110) /177/ (siehe Abs. 5.3.1). Dabei benutzten sie die Fourier-Entwicklung der Dichte $\rho(\vec{r})$ nach *allen* reziproken Gittervektoren $\vec{Q}$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{Q}} \rho_{\vec{Q}}(z)\, e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \tag{4.13}$$

$\rho_{\vec{Q}}(z)$ sind die richtungsabhängigen Ordnungsparameter-Komponenten mit den gleichen Randbedingungen wie im Landau-Modell (vgl. Gl. (4.2)). Diese Entwicklung enthält jedoch im Gegensatz zu Gl. (4.2) keine Mittelung über die z-Richtung, da nach allen $\vec{Q}$-Vektoren entwickelt wird. Die Korrelationslängen lassen sich in diesem Modell aus dem asymptotischen Verhalten der $\rho_{\vec{Q}}(z)$ für $z \to \infty$ ermitteln. In Abb. 4.3 sind die größten Korrelationslängen für die (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls, die unter Verwendung eines allgemeinen *Harte-Kugel*-Potentials berechnet wurden, als Funktion des $\vec{Q}$-Vektors parallel zur Oberfläche ($\vec{Q}^{\parallel}$) dargestellt /176/. Daraus wird ersichtlich, daß die Korrelationslängen a_{Lj}, die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechnet wurden, für $1 \leq j \leq 4$ merklich größer sind als die, die durch Gl. (4.7) beschrieben werden. Für größere j ($j \geq 5$) sind die Werte annähernd gleich und nähern sich der Begrenzungskurve $a_{Lj} \sim 1/|\vec{Q}_j^{\parallel}|$ (vgl. Gl. (4.7)).

Neben diesen Theorien wurden auch Modelle für eine Erklärung des Oberflächenschmelzens herangezogen, die zur Beschreibung der Rauhigkeit von Oberflächen benutzt werden (siehe Abs. 2.3). So haben TRAYANOV und TOSATTI /166,178,179/ Oberflächenschmelzen für ein 3D Ising-Modell mit einer CV-Grenzfläche im Rahmen der Molekularfeld-Näherung untersucht, wobei die atomaren Wechselwirkungen durch LJ-Potentiale beschrieben wurden.[21] Jedoch schmilzt in diesem Modell der Kristall *lagenweise*, d.h. die CL-Grenzfläche ist im Gegensatz zu den phänomenologischen Landau-Modellen /162,163/ und der Dichtefunktionaltheorie /160/ atomar lokalisiert.[22]

---

21 Das SOS-Modell kann nicht verwendet werden, da es keinen Dampf aufweist (keine Überhänge !).

22 Der Wert für die Kristallinität einer Atomlage geht von einem endlichen Wert innerhalb von ~ 4 Atomlagen an der CL-Grenzfläche auf Null.

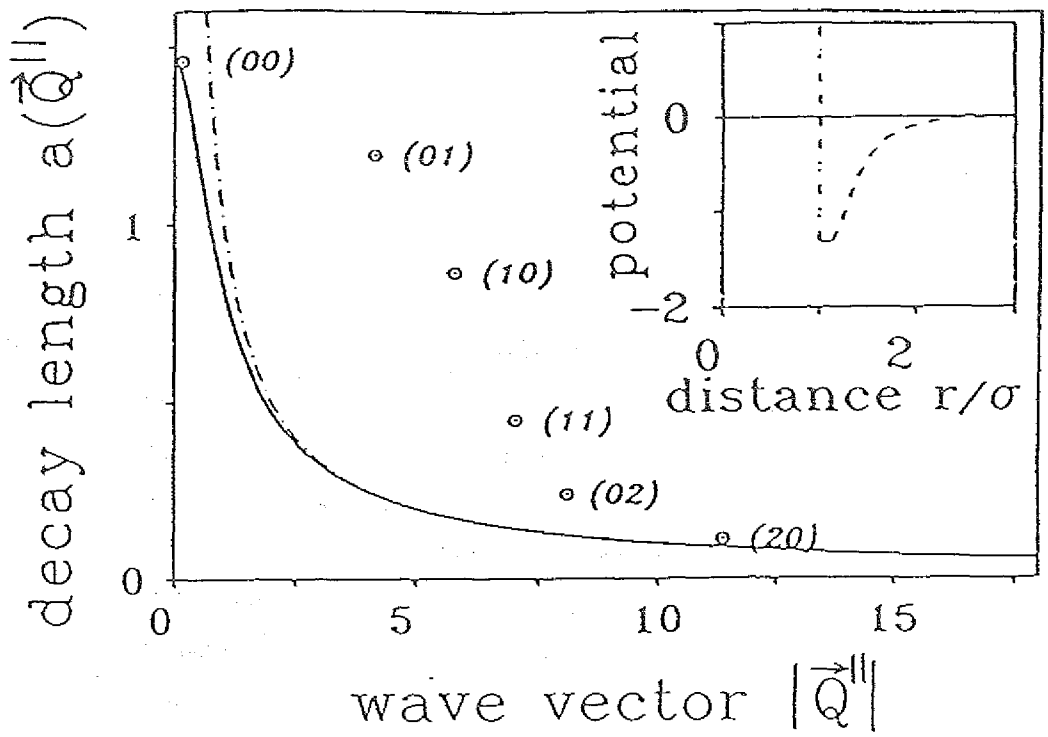


Abb. 4.3

Mikroskopisch berechnete Korrelationslängen $a(\vec{Q}^{\parallel}) := a_{Lj}$ als Funktion von $|\vec{Q}^{\parallel}|$ (⊙) für ein *Harte-Kugel*-Potential mit Kugeldurchmesser σ (siehe Einsatz) in der Nähe des Tripelpunkts. Einheiten sind σ^{-1} und σ. Es ist die fcc(110)-Oberfläche gewählt mit $|\vec{Q}_1| = 6.89/\sigma$. Die Punkte sind mit Paaren (nm) bezeichnet, die aus $\sqrt{3}\,\vec{Q}^{\parallel}/|\vec{Q}_1| = n\vec{Q}_1^{\parallel} + m\vec{Q}_2^{\parallel}$ folgen, mit $\vec{Q}_1^{\parallel} = (1, -1, 0)$ und $\vec{Q}_2^{\parallel} = (0, 0, 1)$. Zum Vergleich ist der Verlauf der Gl. (4.7) (durchgezogene Linie) und die Begrenzungslinie $1/|\vec{Q}^{\parallel}|$ (strichpunktierte Linie) eingezeichnet /176/.

Bei der bisherigen Beschreibung des vollständigen Oberflächenschmelzens wurden immer 3D halbunendliche Kristalle betrachtet, bei denen die Dicke der quasi-flüssige Schicht, $\bar{l}(T)$, für $T \to T_m$ divergiert. In der Praxis sorgen jedoch Finite-Size Effekte, wie die endliche Größe der Kristalle und externe Potentiale (z.B. Wandpotentiale, Gravitation) dafür, daß $\bar{l}$ nur bis zu einem endlichen Maximalwert wächst /150/ und am Tripelpunkt alle drei Phasen gleichzeitig existieren.

Prinzipiell eignen sich auch molekulardynamische (MD) Simulationen zur Beschreibung von Oberflächenschmelzen. Erste Arbeiten dazu wurden von BROUGHTON und WOODCOCK /180/ und BROUGHTON und GILMER /181,182/ unter Verwendung von

LJ-Potentialen durchgeführt. Jedoch lag dabei die maximale Temperatur, für die Rechnungen durchgeführt wurden, zu weit unterhalb von T_m, um die Beobachtung einer quasi-flüssigen Schicht im thermischen Gleichgewicht zu zeigen. Dies lag daran, daß die Systeme zu klein waren (zu wenig Teilchen), so daß thermische Fluktuationen eine eindeutige Aussage verhinderten. In neueren MD Simulationen für größere Systeme mit LJ-ähnlichen Wechselwirkungen /183/ oder mit Vielteilchenwechselwirkungen wird für bestimmte Materialien, wie Al /149/ [Al(110), Al(111)] und Ni /184/ [Ni(001), Ni(111)] das Ausbilden einer quasi-flüssigen Schicht unterhalb von T_m gefunden. Ein Beispiel dafür ist Abb. 4.1. Dabei zeigen die weniger dichtgepackten fcc-Oberflächen in Übereinstimmung mit der Theorie deutlichere Effekte als die dichtgepackten, d.h. bei diesen weniger dichtgepackten Oberflächen beginnt Oberflächenschmelzen schon bei tieferen Temperaturen. Es wird jedoch sowohl lagenweises Schmelzen /149/ (siehe Abb. 4.1) als auch eine delokalisierte CL-Grenzfläche gefunden /184/.

In diesem Kapitel haben wir nur Oberflächenschmelzen von 3D Kristallen betrachtet, nicht aber das Schmelzen von 2D Systemen. Für dieses 2D Schmelzen findet man ebenfalls koninuierliche Phasenübergänge, und es existiert eine Fülle von Literatur darüber (siehe z.B. /185,186/).

5.0 Thermisches Verhalten der Pb(110)-Oberfläche

Ein Verständnis der Phasenübergänge an Oberflächen, wie z.B. des Oberflächenschmelzens, wurde im wesentlichen dadurch gefördert, daß es gelungen ist, diese Phänomene auch in Experimenten nachzuweisen und damit bestehende Theorien zu bestätigen oder zu widerlegen. Die Untersuchungen werden im allgemeinen im UHV durchgeführt, um Verunreinigungen auf der Oberfläche der Proben zu vermeiden, die die spezifische Oberflächenenergie verändern und damit Einfluß auf den Schmelzvorgang haben können. Die Materialien, die untersucht werden, müssen ebenfalls sehr rein sein, um Segregationseffekte auszuschließen. Außerdem sollten sie eine niedrige Schmelztemperatur T_m, die im UHV leicht erreicht werden kann, und einen niedrigen Dampfdruck P_m am Schmelzpunkt haben, da sich das System annähernd im Gleichgewicht mit seinem Dampf befinden soll (CV-Koexistenzlinie in Abb. 4.2). Aus diesen Gründen haben sich für die Untersuchung des Oberflächenschmelzens mehrere Modellsysteme etabliert (siehe Überblick in /46/). Oberflächenschmelzen unter dem Einfluß von langreichweitigen atomaren van der Waals-Wechselwirkungen wurde meist bei tieferen Temperaturen an dünnen kristallinen Edelgas- /187,188,189,190/ und anderen Gasfilmen /191,192/ untersucht. Dabei kondensieren die Gase auf einem Substrat, das nur wenig mit dem Film wechselwirkt.[23] Auch bei einkristallinem Eis und organischen Kristallen wurden Ergebnisse gefunden, die sich im Hinblick auf Oberflächenschmelzen interpretieren lassen (Überblick in /193/). Oberflächenschmelzen bei Volumenkristallen mit dominierenden kurzreichweitigen atomaren Wechselwirkungen wurde bisher hauptsächlich bei Metallen wie Cu /194,195/, Ga /196/, Na /197/, Pb /198,199,200,201,202,203,204,205,206, 207,208/ und Al /209,210/ untersucht. Daneben wurde auch ein Phasenübergang bei Ge(111) /211,212,213,214/ beobachtet, dessen Interpretation als Oberflächenschmelzen jedoch noch nicht eindeutig geklärt ist. Bei dünnen Metallfilmen wurde ebenfalls eine Erniedrigung des Schmelzpunktes gegenüber dem der Volumenkristalle gefunden /215,216,217/.

Sehr intensiv ist Oberflächenschmelzen beim fcc-Metall Pb mit verschiedenen Methoden untersucht worden, was im wesentlichen an der niedrigen Schmelztemperatur von $T_m = 600{,}7\,K$ /131/, an dem niedrigen Dampfdruck am Schmelzpunkt von $P_M \simeq 710^{-8}\,mbar$ /218/ und an der Verfügbarkeit von hochreinen Kristallrohlingen

---

23 Bei diesen Systemen wurden auch 2D Phasenübergänge beobachtet (siehe z.B. /185/).

liegt. Ein erster Nachweis von Oberflächenschmelzen auf der relativ lose gepackten Pb(110)-Oberfläche (siehe Abb. 3.3), etwa 20 K unterhalb der Schmelztemperatur, gelang FRENKEN und VAN DER VEEN /198,199/ mit der Rückstreuung von hochenergetischen Protonen (Rutherford-Bachscattering: RBS). Der Befund des Oberflächenschmelzens auf Pb(110) stand anfangs noch im Widerspruch zu einer früheren LEED-Untersuchung /219/, wurde aber nachfolgend von weiteren RBS- /200,205/, LEED- /202,204,206,207/, Röntgenbeugungs-Messungen /203/ und durch Messung der Gleichgewichtskristallform /220,221,222/ eindeutig bestätigt. Auch die Pb(111)-Oberfläche mit der niedrigsten spezifischen freien Oberflächenenergie aller Orientierungen eines fcc-Kristalls (vgl. Kap. 2) war Ziel von Untersuchungen. Während einige Messungen eindeutige Hinweise auf ein *Nicht-Schmelzen* der Pb(111) Oberfläche bis nahe an T_m geben /200,204/, wurden bei anderen Messungen Effekte gefunden, die sich als "schwaches" Oberflächenschmelzen von Pb(111) interpretieren lassen /203,223/. Neben diesen beiden Orientierungen haben PLUIS et al. /200/ in einer RBS-Studie für eine ganze Reihe von vizinalen Orientierungen der (111)- und (100)-Oberfläche Oberflächenschmelzen untersucht. Dabei fanden sie *unvollständiges* Oberflächenschmelzen bei Pb(100). Die gleiche Forschergruppe konnte auch erstmalig bei Pb(110) etwa 17 *mK* unterhalb der Schmelztemperatur den Übergangs vom logarithmischen Wachstum der quasi-flüssigen Schicht zum Wachstum nach einem Potenzgesetz aufgrund der langreichweitigen van der Waals-Wechselwirkungen nachweisen /205/. Eine weitere Eigenschaft des Oberflächenschmelzens, nämlich die in der Theorie beschriebene *Anisotropie* des Oberflächenschmelzens auf der fcc(110)-Oberfläche (siehe Kap. 4), wurde ebenfalls erstmalig für Pb(110) experimentell mit LEED festgestellt /202,204/.

Die Pb(110)-Oberfläche besitzt neben dem Oberflächenschmelzen noch eine Reihe von weiteren interessanten oberflächenspezifischen Eigenschaften, wie andere fcc-Metalle auch. Sie zeigt eine sehr starke oszillierende Relaxation ($\simeq 16\,\%$ Kontraktion zwischen 1. und 2. Atomlage) bei tieferen Temperaturen ($\leq 120\,K$) /38,224,225,226/, einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten /227/ und, wie kürzlich gefunden wurde, eine durch Oberflächenspannungen induzierte c(2x4) Rekonstruktion /228/. Ebenfalls gibt es Hinweise auf einen Rauhigkeitsübergang bei $\simeq 400\,K$ /224,230/.

Diese Fülle von Phänomenen war für uns Anlaß genug, das Temperaturverhalten der Pb(110)-Oberfläche mit einer anderen strukturempfindlichen Methode, nämlich der Röntgen-Photoelektronen-Beugung, zu untersuchen. Dabei stand die Anisotropie des

Oberflächenschmelzens im Vordergrund, da die frühere LEED Untersuchung darüber infolge der geringen Ausdringtiefe der Elektronen nur in einem sehr begrenzten Temperaturbereich Aufschluß gegeben hatte /202,204/. Diese Anisotropie sollte sich mit Röntgen-Photoelektronenbeugung wegen der größeren Ausdringtiefen der Elektronen auch bei Temperaturen nahe am Schmelzpunkt untersuchen lassen. Gleichzeitig sollte auch getestet werden, welche Aussagen diese Methode zu den Aspekten Rauhigkeit und Relaxation liefern kann. Vor der Erläuterung der Ergebnisse dieses Experiments wird im folgenden Abschnitt die Methode der Röntgen-Photoelektronenbeugung vorgestellt.

5.1 Vorwärtsstreuung von Röntgen-Photoelektronen (XPD)

Photoelektronen, die von einer einkristallinen Oberfläche emittiert werden, zeigen starke Intensitätsmodulationen als Funktion des Emissionswinkels und/oder der kinetischen Energie. Dies wurde schon Anfang der siebziger Jahre von SIEGBAHN et al. /231/ und FADLEY und BERGSTROM /232/ festgestellt. Die Möglichkeit zur Bestimmung der Oberflächenstruktur aus diesen Modulationen wurde kurze Zeit später von LIEBSCH /233/ vorgeschlagen. Jedoch hat sich erst in den letzten Jahren daraus eine erfolgreiche Methode zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen oder Adsorbatgeometrien auf Oberflächen entwickelt (siehe z.B. Übersichtsartikel /214,234,235/). Man unterscheidet bei dieser Methode zwischen einem *Winkelmodus*, bei dem die Emissionsrichtung der Elektronen in einen winkelauflösenden Analysator relativ zu einer Kristallachse variiert wird, und einen *Energiemodus*, bei dem die Emissionsrichtung festgehalten wird und die kinetische Energie der Photoelektronen mittels einer variablen Photonenquelle, wie z.B. einer Synchrotronquelle, variiert wird. Den Winkelmodus nennt man *Röntgen-Photoelektronenbeugung (X-ray Photoelectron Diffraction: XPD)*, wenn die Energien der Photoelektronen im Bereich der herkömmlichen Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) liegen. Verwendet man alternativ Auger-Elektronen, so spricht man von der *Auger-Elektronenbeugung (AED)*. Den Energiemodus bezeichnet man als *winkelaufgelöste Photoemissions-Feinstruktur (Angle-Resolved Photoemission Fine Structure: ARPEFS)*[24] oder einfach als

[24] Mit diesem Begriff soll die Ähnlichkeit zur *Oberflächen-Röntgenabsorptions-Feinstruktur (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure: SEXAFS)* verdeutlicht werden.

Photoelektronenbeugung (PD). Dabei unterscheiden sich XPD- und PD-Experimente auch durch die kinetischen Energien der Photoelektronen, die detektiert werden. PD umfaßt normalerweise den Energiebereich von etwa 50 bis 300 *eV* und XPD die höheren Energien oberhalb von etwa 400 *eV* /214/. XPD, die hier im Experiment verwendete Methode, kann wohl die vielfältigste strukturelle Information liefern, da bei dieser Methode, als natürliche Erweiterung von XPS, die gesamte Information über die chemischen Bindungsverhältnisse im Oberflächenbereich zur Verfügung steht. Deshalb lassen sich aus den XPS-Spektren verschiedene Rumpfniveaus des gleichen Elements oder verschiedener Elemente auswählen und die Winkelverteilungen untersuchen. Zusätzlich erreicht man bei einer merklichen chemischen Verschiebung der Rumpfniveaus an der Oberfläche auch eine sehr große Oberflächenempfindlichkeit.

Die Variation des Winkels bei XPD wird im allgemeinen durch eine Rotation der Probe vor dem Elektronenanalysator durchgeführt. Dabei ist normalerweise der Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator fest. Man unterscheidet nun zwischen *Polar-XPD* und *Azimutal-XPD*, je nachdem um welchen Winkel die Probe gedreht wird. Dies ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt.

Die Interpretation der XPD-Spektren wird durch zwei Faktoren erleichtert. Erstens, bewegen sich Photoelektronen mit typischen Energien von 400-1500 *eV* nicht weit durch den Kristall ohne inelastisch gestreut zu werden (siehe z.B. /237/), d.h. nur wenige Schalen von nächsten Nachbarn um das Emitteratom sind für die elastische Streuung der Elektronen bedeutend. Deshalb wird mit XPD auch vornehmlich die Nahordnung in einem Kristall bestimmt. Zweitens, haben Photoelektronen bei diesen Energien Streufaktoren (oder differentielle Streuquerschnitte), die ein großes Maximum entlang der Richtung Emitter-Streuer aufweisen. Dies ist in Abb. 5.2 am Beispiel von Ni verdeutlicht /238/. Dort ist die für verschiedene Energien berechnete χ-Funktion mit $\chi(\theta_{Ni}) = [I(\theta_{Ni}) - I_0(\theta_{Ni})]/I_0(\theta_{Ni})$ als Funktion des Streuwinkels θ_{Ni} (in PW-, SW-Näherung (siehe unten)) aufgetragen, wobei $I(\theta_{Ni})$ die am Ni-Atom gestreute Elektronenintensität (siehe Streugeometrie in Abb. 5.2 a) und $I_0(\theta_{Ni})$ die ungestreute Intensität am Ort des Streuers ist. Man sieht deutlich, daß bei Energien oberhalb von etwa 500 eV nur die Streuung bei $\theta_{Ni} \simeq 0$ einen merklichen Beitrag liefert. Je höher die Elektronenenergie ist, desto höher ist das Maximum bei $\theta = 0°$. Man spricht deshalb auch von der *Vorwärtsstreuung (VS)* oder *Vorwärts-Fokussierung* des Elektrons entlang der Richtung Emitter-Streuer /239/ (siehe auch Abb. 5.3a). Diese Vorwärtsstreuung ist die Ursache für die meisten Maxima in den XPD-Spektren, die sich dann

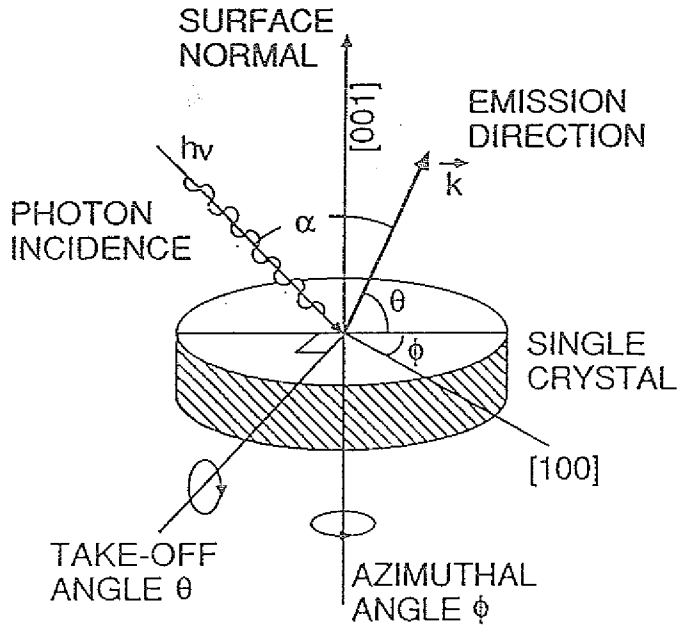


Abb. 5.1

Typische Geometrie eines XPD-Experiments: Der Winkel α zwischen einfallender Röntgenstrahlung $h\nu$ und der Analysator-Eintrittslinse (Emissionsrichtung $\vec{k}$) ist fest vorgegeben. Die Probe wird um eine Achse parallel zur Oberfläche gedreht, um den Polarwinkel θ (take-off angle) zu variieren (Polar-XPD), oder parallel zur Oberflächennormale $\vec{n}$, um den Azimutalwinkel ϕ zu variieren (Azimutal-XPD). Dabei ist θ nicht eindeutig festgelegt (von der Oberfläche oder von der Oberflächennormalen gemessen). ϕ wird normalerweise auf eine niedrig indizierte Richtung in der Oberfläche bezogen /236/.

als VS-Intensitäten von Photoelektronen entlang der Richtungen zu nächsten Nachbarn erklären lassen /240,241/. Der Fokussierungseffekt ist auch die Basis für die Bestimmungsmöglichkeit der Orientierung von adsorbierten Molekülen auf einer Oberfläche (siehe z.B. /214,242/). Obwohl sich die einfache Interpretation der XPD-Intensitäten als VS-Maxima im allgemeinen als sehr nützlich erweist, ist sie jedoch begrenzt, da sie alle Interferenzeffekte zwischen Elektronenwellen, die vom gleichen Atom emittiert aber an verschiedenen Atomen gestreut werden, vernachlässigt. Diese Interferenzeffekte können in einigen Fällen zu Beugungspeaks oder sog. *Kikuchi-Linien* in den Spektren führen /243,244,245,246/. Um deshalb die Spektren eindeutig zu interpretieren, ist es günstiger eine Rechnung durchzuführen,

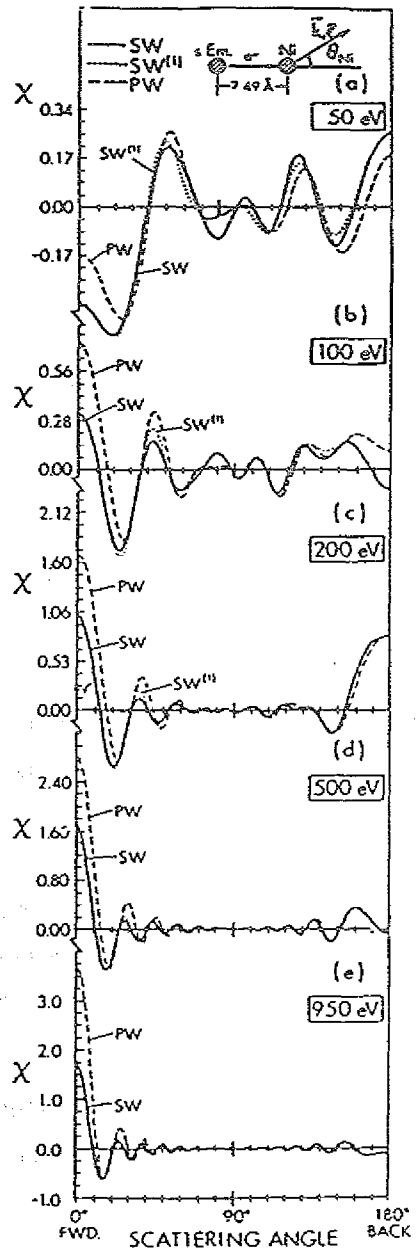


Abb. 5.2

Theoretische Berechnung der Elektronenstreuung für ein einzelnes Ni-Atom im Abstand von 2.49 Å vom Emitter (siehe Skizze in (a)) für Energien von 50 eV (a), 100 eV (b), 200 eV (c), 500 eV (d) und 950 eV (e). Die Streuintensität ist normiert als $\chi(\theta_{Ni}) = [I(\theta_{Ni}) - I_0(\theta_{Ni})]/I_0(\theta_{Ni})$ gegen den Streuwinkel θ_{Ni} aufgetragen. Die Polarisation $\hat{\varepsilon}$ der einfallenden Strahlung ist parallel zur Emissionsrichtung $\vec{k}$ des Elektrons. PW und SW sind Näherungen für die Berechnung ($SW^{(1)}$ ist eine erste Näherung zur vollen SW Streuung) /238/.

bei der alle Streuamplituden in einem endlichen Cluster[25] von Atomen aufaddiert werden, und diese mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Sind dabei nur die auftretenden Strukturen nicht aber die genauen relativen Intensitäten von Interesse, so kann man sich in sehr guter Näherung auf die Betrachtung von *Einzelstreuprozessen* beschränken. Diese Einzelstreu-Cluster-Rechnungen (Single-Scattering-Cluster: SSC) haben sich für viele Experimente bewährt /247,248,249,250,251/ (siehe auch /214,234/). In der einfachsten Form, der sog. *Näherung des kleinen Atoms* oder Ebene-Welle- (Plane Wave: PW-) Näherung betrachtet man die emittierten Elektronenwellen als ebene Wellen. Die Gesamtintensität I, die von einem *einzelnen* Emitteratom in den Analysator gelangt, läßt sich dann schreiben als

$$I = \left| \Psi_0 + \sum_j \Psi_j \right|^2 \tag{5.1}$$

wobei Ψ_0 die ungestreute Elektronenamplitude und Ψ_j die an einem Nachbarn j im Atom-Cluster gestreute Amplitude ist. Eine Betrachtung der Überlagerung von Elektronenwellen, die von verschiedenen Emittern ausgesendet werden, ist nicht notwendig, da die Emission von verschiedenen Atomen unabhängig ist und sich die Elektronenwellen deshalb inkohärent überlagern. Explizit läßt sich im Falle der s-Emission in eine Emissionsrichtung $\vec{k}$ für Gl. (5.1) schreiben /248/

$$I(\vec{k}) = \left| (\hat{\varepsilon} \circ \hat{k}) e^{-\frac{L_0}{2\lambda}} + \sum_j \frac{\hat{\varepsilon} \circ \hat{r}_j}{r_j} e^{-\frac{L_j}{2\lambda}} W_j f_j(\theta_j) e^{ikr_j(1-\cos\theta_j)} \right|^2 + I_{UG} \tag{5.2}$$

Der erste Term beschreibt dabei die Primärwelle Ψ_0, die von einem s-Niveau emittiert wird, wobei $(\hat{\varepsilon} \circ \hat{k})$ der winkelabhängige Teil des Matrixelements und $\hat{\varepsilon}$ die Photonen-Polarisationsrichtung ist. Der exponentielle Faktor beschreibt die inelastische Dämpfung der Welle, wobei L_0 der Weg vom Emitter zur Oberfläche und λ die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen ist. Der Faktor $\frac{1}{2}$ im Exponenten berücksichtigt, daß λ normalerweise für Intensitäten und nicht für Amplituden angegeben wird. Der zweite Term in Gl. (5.2) ist die Summe der an den Nachbarn $\vec{r}_j$ im Cluster gestreuten Wellenamplituden. $(\hat{\varepsilon} \circ \hat{r}_j)/r_j$ mit $\hat{r}_j = \vec{r}_j/r_j$ beschreibt die Anregung

---

25 3D oder 2D Anordnung von Atomen in der geeigneten Kristallstruktur

durch die Primärwelle am Ort des Streuers $\vec{r}_j$ und $\exp(-L_j/2\lambda)$ die inelastische Dämpfung der Streuwellen vom Emitter zum Streuer und zur Oberfläche. W_j ist ein Debye-Waller- (DW-) Faktor, durch den die thermische Streuung berücksichtigt wird. Diese thermische Streuung ist auch für die Intensität I_{UG} des thermisch diffusen Untergrunds verantwortlich. $f_j(\theta_j)$ ist ein komplexer PW-Streufaktor und der exponentielle Phasenfaktor berücksichtigt die geometrische Phasendifferenz zwischen ungestreuter und gestreuter Welle. Bei Verwendung von unpolarisierter Strahlung muß über alle Polarisationsrichungen $\hat{\vec{\varepsilon}}$ integriert werden. In einer Rechnung wird nun eine geeignete Größe des Clusters und eine geeigente Anzahl von inäquivalenten Emittern gewählt, um alle möglichen Streueffekte zu berücksichtigen.[26] Ein weiterer physikalischer Effekt, der in die Rechnung eingeht, ist die Brechnung der Elektronenwelle an der Oberfläche infolge der Oberflächenbarriere bzw. des inneren Potentials V_0. Dies läßt sich einfach durch

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{\sin^2\theta' - \frac{V_0}{E}}}{\cos\theta'} \tag{5.3}$$

berücksichtigen, wobei θ und θ' die Emissionswinkel außerhalb und innerhalb des Kristalls sind und E die Elektronenenergie (θ, θ' sind dabei auf die Oberfläche bezogen). In einem letzten Schritt wird noch die endliche Winkelauflösung des Analysators, d.h. der Akzeptanzwinkel, durch Integration von $\vec{k}$ über diesen Akzeptanzwinkel berücksichtigt.

Mit Gl. (5.2) kann man im allgemeinen die Positionen aller auftretenden VS-Maxima in den XPD-Spektren sehr gut bestimmen. Jedoch lassen sich relative Intensitäten der VS-Maxima in den Spektren nur durch weitere Modifikationen des SSC-PW-Modells beschreiben. In Gl. (5.2) wird nur die s-Emission betrachtet (p-Endzustand). Für Emission von anderen Unterschalen müssen komplexere Ausdrücke für $(\hat{\vec{\varepsilon}} \circ \hat{\vec{k}})$ benutzt werden. Auch hat sich herausgestellt, daß die PW-Streufaktoren zu überhöhten Intensitäten führen, da die Annahme, daß eine ebene Welle am Streuatom ankommt, für Atome in der Nähe des Emitters nicht gerechtfertigt ist. Es müssen daher Streufaktoren für Kugelwellen (Spherical Waves: SW) benutzt werden /238,250,251,252/. Dies kann zu deutlichen Unterschieden in den Streufaktoren führen (vgl. Abb. 5.2).

---

26 Für die Strukturbestimmung eines Volumenkristalls bedeutet dies z.B. Emitter in verschiedenen Ebenen senkrecht zur Oberfläche.

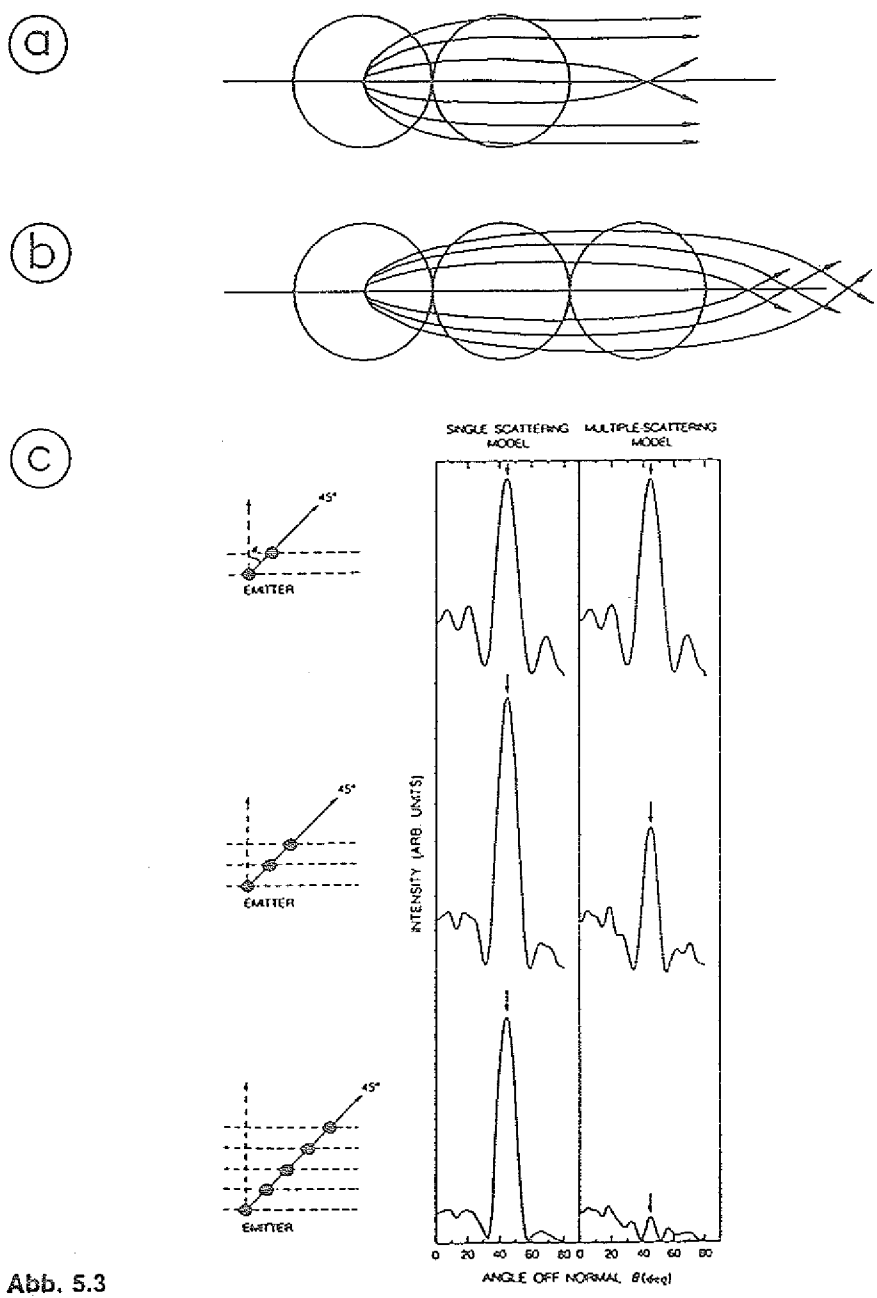


Abb. 5.3

a) Klassische Bahnen für die *Vorwärts-Fokussierung* von Elektronen, die von einer Punktquelle (emittierendes Atom) ausgehen, und an *einem* Atom gestreut werden; b) das gleiche wie in a) jedoch hier *Defokussierung* durch *zwei* Streuatome; c) Polarwinkel-Intensitätsverteilung für die Cu Auger-Emission mit $E = 917eV$ von einer Punktquelle am Ende einer Kette von Cu Atomen, berechnet mit Einfachstreuung (links) und Mehrfachstreuung (rechts). Die Diagramme auf der linken Seite illustrieren die Ketten-Geometrie. Vertikale Pfeile in den Spektren weisen auf die VS-Maxima hin (aus /255/).

Auch der einfache Ansatz einer exponentiellen Abnahme der Intensität durch inelastische Streuung berücksichtigt die Streueffekte, die zu einer Reduzierung der VS-Intensitäten führen, nicht ausreichend. In SSC-Rechnungen stellt man allgemein fest, daß sich die XPD-Intensitäten besser beschreiben lassen, wenn man Werte für λ verwendet, die nur 50-75% der experimentellen Werte betragen /238,246/. Dies hat mehrere Ursachen. Neben gewissen Ungenauigkeiten bei den experimentellen Werten für λ (typischerweise $\pm 20\,\%$) sind dies vor allem Effekte der elastischen Vielfachstreuung. Gerade bei der Betrachtung von Volumenkristallen ist die elastische Vielfachstreuung der Elektronen neben der inelastischen Streuung der entscheidende Faktor für eine zusätzliche Reduzierung der VS-Intensitäten /239,253,254,255,256/. Diese Vielfachstreuung ist gleichbedeutend mit einer *Defokussierung* der gestreuten Elektronenwelle aus der Richtung Emitter-Streuer. Dies kann man sich anhand von klassischen Elektronenbahnen in statischen elektrischen Potentialen verdeutlichen, wie in Abb. 5.3a gezeigt. Während *ein* Streupotential zu einer Fokussierung der Elektronenstrahlen führt (Abb. 5.3a), erzeugen *zwei* Streuatome hintereinander eine Defokussierung (Abb. 5.3b). Dieses einfache Bild der Defokussierung bleibt auch bei einer quantenmechanischen Behandlung der Vielfachstreuung bestehen, was sehr gut aus einer Rechnung von XU et al. /255/ für eine Kette von Cu Atomen deutlich wird, die in Abb. 5.3c gezeigt ist. Bei der Berechnung der VS-Intensitäten im SSC-Modell zeigt sich dabei eine deutliche Überhöhung der Intensitäten gegenüber den Intensitäten die in einem Modell berechnet wurden, welches Vielfachstreuung berücksichtigt. Das bedeutet, daß elastische Vielfachstreuung gerade bei Volumenkristallen einen merklichen Einfluß hat. Wir werden dies noch in Abs. 5.3.1 quantitativ behandeln.

Bei der Beschreibung der Oberflächenstruktur als Funktion der Temperatur ist auch der Einfluß der thermischen Schwingungen der Atome auf die VS-Intensitäten von Bedeutung. In einem einfachen Ansatz läßt sich für den DW-Faktor $W_j(T)$ in Gl. (5.2) schreiben /270./

$$W_j(T) \;=\; \exp\left[-(\Delta k_j)^2\,\overline{u_j^2(T)}\right] \;=\; \exp\left[-2k^2(1-\cos\theta_j)\,\overline{u_j^2(T)}\right] \qquad (5.4)$$

wobei Δk_j der Impulsübertrag bei der Streuung und $\vec{k}$ der Wellenvektor der Elektronen ist. $\overline{u_j^2(T)}$ ist die temperaturabhängige mittlere quadratische Schwingungsamplitude des Atoms j. Diese einfache Beschreibung enthält jedoch alle Unzulänglichkeiten, die auch z.B. bei der Behandlung von LEED-Intensitäten als Funktion der Temperatur mit dem analogen DW-Faktor auftreten (siehe z.B. /257/). Die thermischen Schwingungen werden als isotrop und unkorreliert angenommen, und

elastische Vielfachstreuung wird nicht berücksichtigt. Das Problem ist bei XPD jedoch weniger kritisch als bei LEED, da bei den höheren Energien der Photoelektronen der Streuwinkel θ_j nahe bei Null liegt, so daß in dieser Näherung $W_j(T) \simeq 1$ ist. Es zeigt sich jedoch, daß auch bei höheren Energien der einfache DW-Faktor in Gl. (5.4) keine adäquate Beschreibung liefert, denn die experimentell beobachtete Abnahme der Intensitäten mit steigender Temperatur ist viel größer als durch diesen Faktor angegeben wird /258,259/. Richtig behandeln läßt sich das Problem nur in einer Rechnung, die Vielfachstreuung berücksichtigt und in der für die Atome korrelierte thermische Schwingungen (Phononen-Dispersionskurven) angenommen werden /238,252/.

Die Berücksichtigung der Vielfachstreuung und der richtigen thermischen Effekte in den Rechnungen macht die Möglichkeit der Strukturbestimmung mit XPD vergleichbar mit der einer dynamischen LEED-Rechnung. Jedoch wurden bisher die meisten Experimente auf der Basis der geometrischen Beschreibung der VS-Intensitäten oder im SSC-Modell interpretiert. Neben der schon erwähnten Bestimmung der Geometrie von Adsorbaten auf der Oberfläche wurden auch erfolgreich Strukturen von epitaktischen Schichten auf einem Substrat mit XPD /241,260,261,262/ oder AED /241,260,263,264,265/ untersucht, besonders im Hinblick auf 2D oder 3D Wachstum der Filme. Es gibt mittlerweile eine ganze Fülle von Strukturuntersuchungen mit XPD bei einer festen Temperatur, meistens bei Raumtemperatur. Für eine Übersicht sei auf einen neuen Übersichtartikel von FADLEY /214/ verwiesen. Jedoch gibt es bis jetzt nur wenige XPD-Experimente, in denen das Temperaturverhalten von Oberflächenstrukturen untersucht wurde. TREHAN und FADLEY /258/ haben dies erstmalig für eine Cu(001) Oberfläche versucht. Sie fanden dabei jedoch in dem untersuchten Temperaturbereich keine Anhaltspunkte für die Veränderung der Struktur im Oberflächenbereich. Die im folgenden Abschnitt vorgestellte Untersuchung des Temperaturverhaltens der Pb(110)-Oberfläche stellt daher die erste erfolgreiche Anwendung von XPD bei der Untersuchung von Oberflächenphasenübergängen, hier speziell Oberflächenschmelzen, dar /208,259/. Vor kurzem wurde ebenfalls das Temperaturverhalten von Ge(111) mit XPD untersucht /213,214/.

5.2 Temperaturabhängige XPD-Intensitäten bei Pb(110)

Das Temperaturverhalten der Pb(110)-Oberfläche wurde mit Polar-XPD (Polarwinkel θ auf die Oberflächennormale bezogen) untersucht. Die Meßanordnung für die Auf-

nahme der Polarwinkelverteilung der Intensität der Röntgen-Photoelektronen ist in Abs. 6.3 genauer beschrieben. Diese Polarwinkelverteilungen wurden im [001]-, [1$\bar{1}$0]- und [1$\bar{1}$2]-Azimut der Pb(110)-Oberfläche gemessen. In allen drei Fällen war die maximale Abweichung des Azimuts von der idealen Position (90° zur Rotationsachse) $\pm$ 1°, was für die Messungen keine merkliche Rolle spielte.

Durch Auswahl von verschiedenen Rumpfniveaus im XPS-Spektrum und von *Mg*- und *Al*-K_α Strahlung zur Anregung wurden Polarwinkelverteilungen der Photoelektronen für verschiedene Energien aufgenommen. Für eine spezielle Energie wurde dann das Temperaturverhalten der XPD-Intensitäten in einem bestimmten Azimut bestimmt. Die Abbn. 5.4-5.6 zeigen die resultierenden Polarwinkelverteilungen der *Pb*4$f_{7/2}$-Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 1345 eV (*Al*-K_α Strahlung) für den [001]- (Abb. 5.4), den [1$\bar{1}$0]- (Abb. 5.5) und den [1$\bar{1}$2]-Azimut (Abb. 5.6) bei tieferen Temperaturen.[27] Im Teil a) der Abbildungen sind jeweils die Rohdaten, d.h. die Intensität in Anzahl der Counts (Pulse) angegeben. In diesem Teil ist die obere Kurve die Polarwinkelverteilung der *Pb*4$f_{7/2}$-Photoelektronen. Es sind deutlich Modulationen der Intensität infolge der VS der Photoelektronen erkennbar. Die allgemein gekrümmte Form der Verteilungen ist durch den Meßaufbau bedingt und entsteht speziell durch die Drehung der Probe mit *endlicher* Größe vor dem Analysator mit *endlichem* Akzeptanzwinkel für die Elektronen (siehe Abb. 6.2). Daher ist für große Winkel θ die effektive Fläche, von der Photoelektronen in den Analysator emittiert werden, um einen Faktor ($\sim \cos\theta$) kleiner als für $\theta = 0°$. Diese Form der Spektren mußte für eine weitere Auswertung korrigiert werden. Zu diesem Zweck wurde gleichzeitig neben jedem Rumpfniveau der Untergrund gemessen. Dabei wurde eine Energie oberhalb oder unterhalb des Niveaus ausgewählt, bei der der Untergrund als Funktion des Polarwinkels möglichst wenig Struktur zeigte. Für das *Pb*4$f_{7/2}$-Niveau war dies bei etwa 45 eV niedrigerer Energie erfüllt. Dieser Untergrund ist im Teil a) der Abbn. 5.4-5.6 ebenfalls auf gleicher Skala eingezeichnet. Die gemessenen Polarwinkelverteilungen der Photoelektronen wurden nun in folgender Weise korrigiert. Zuerst wurde der Untergrund I_{BG} subtrahiert und dann durch die Form des Untergrunds dividiert. Diese Form wurde durch Anpassung eines Polynoms 8.Ordnung an den Untergrund ermittelt. Die angepaßte Kurve gab die Form des Untergrunds sehr gut wieder und bewirkte gleichzeitig eine Glättung der Daten. Dieses Verfahren führte auf eine korrigierte Intensitätsverteilung $I_c(\theta)$ mit

---

27 Es sind jeweils 4 Winkeldurchläufe mit Winkelschritten von 0.5° aufaddiert.

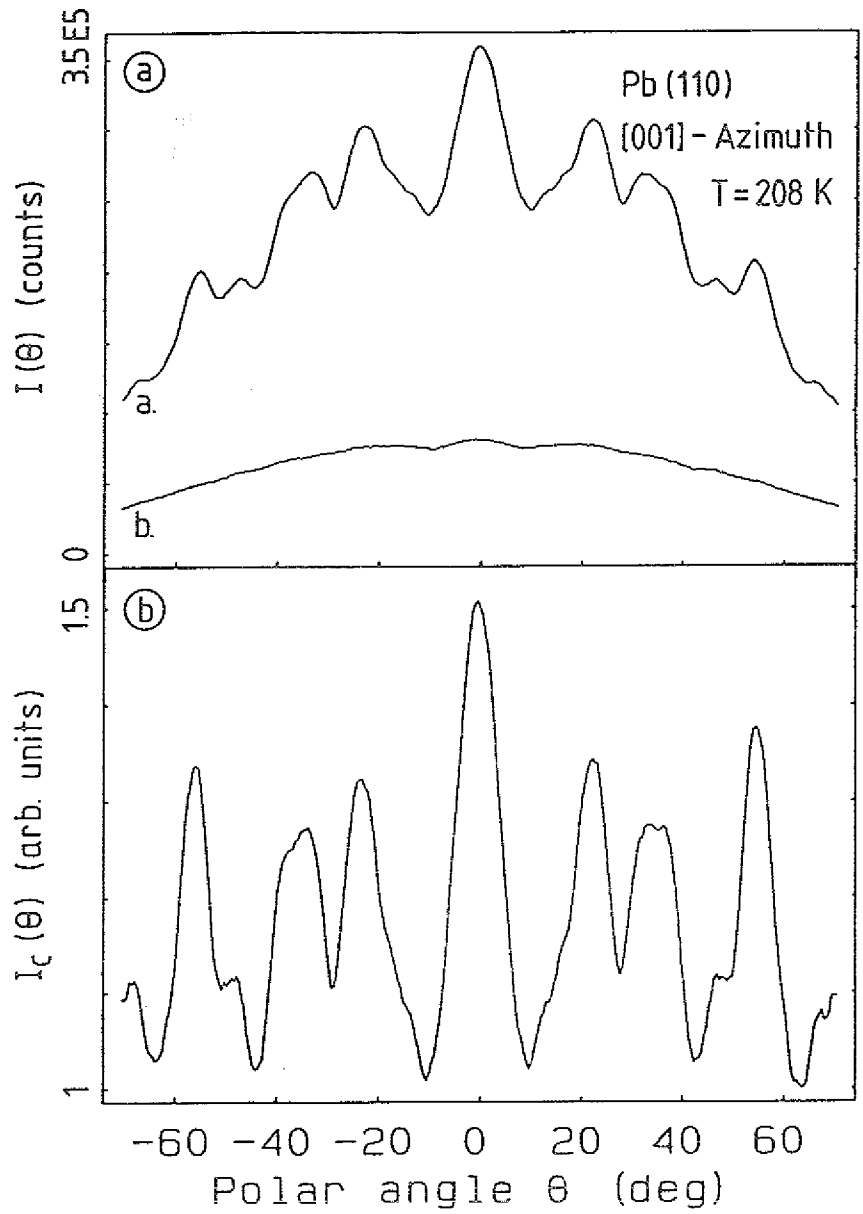


Abb. 5.4

a) Gemessene Intensitätsverteilung $I(\theta)$ (in Einheiten von Counts) der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen mit 1345 *eV* kin. Energie (a.) und des Untergrunds I_{BG} bei 1300 *eV* (b.) als Funktion des Polarwinkels θ (in Grad) im [001]-Azimut der Pb(110)-Oberfläche bei $T = 208\,K$; b) korrigierte Intensitätsverteilung $I_c(\theta)$ für die $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen in a).

$$I_c(\theta) = F \frac{I(\theta) - I_{BG}(\theta)}{I_{BG}(\theta)} \tag{5.5}$$

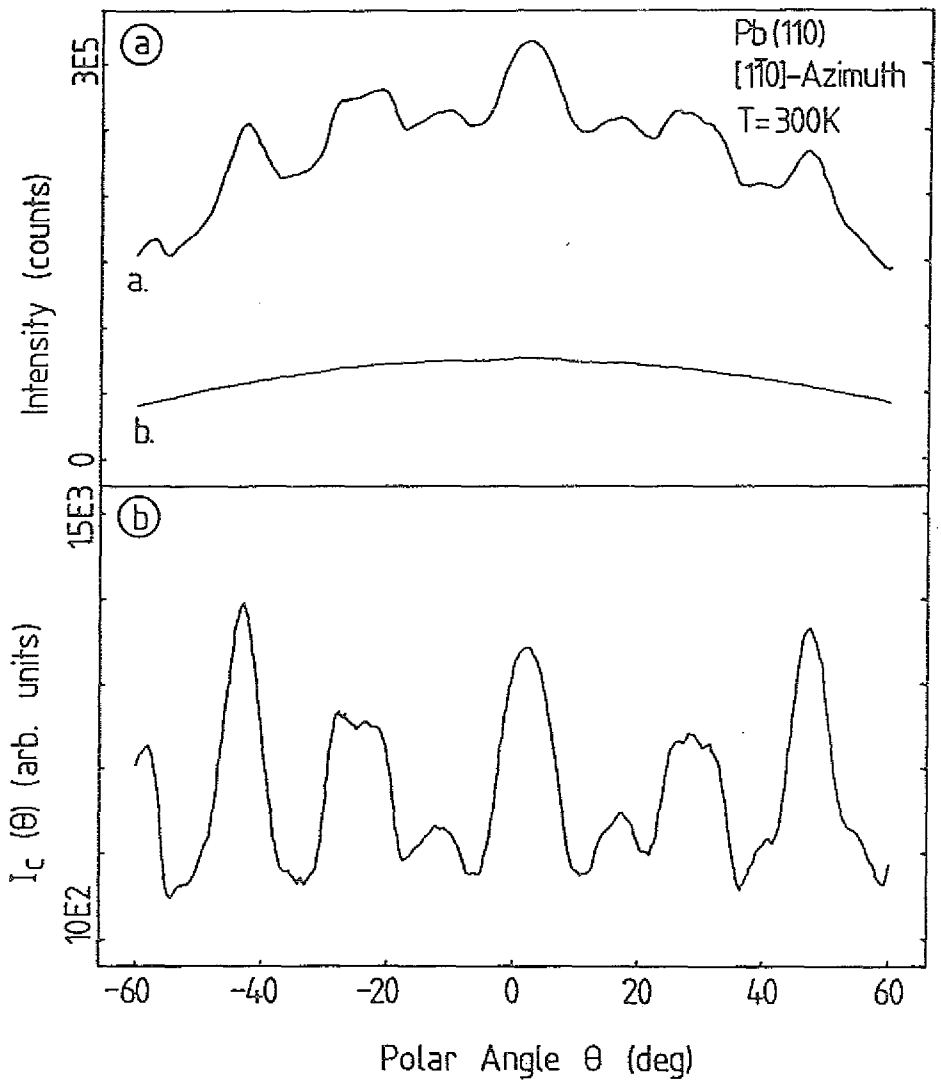


Abb. 5.5

a) Gemessene Intensitätsverteilung $I(\theta)$ (in Einheiten von Counts) der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen mit 1345 eV kin. Energie (a.) und des Untergrunds I_{BG} bei 1300 eV (b.) als Funktion des Polarwinkels θ (in Grad) im $[1\bar{1}0]$-Azimut der Pb(110)-Oberfläche bei $T = 300\,K$; b) korrigierte Intensitätsverteilung $I_c(\theta)$ für die $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen in a).

Dabei ist F ein beliebiger Skalierungsfaktor. Diese korrigierte Intensität ist für die $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen im Teil b) der Abbn. 5.4-5.6 gezeigt. Hierbei sind deutlich die VS-Maxima bei bestimmten Winkeln zu erkennen. Weiter zeigen die Verteilungen für positive und negative Winkel θ eine gute Symmetrie bzgl. $\theta = 0°$, was die Symmetrie

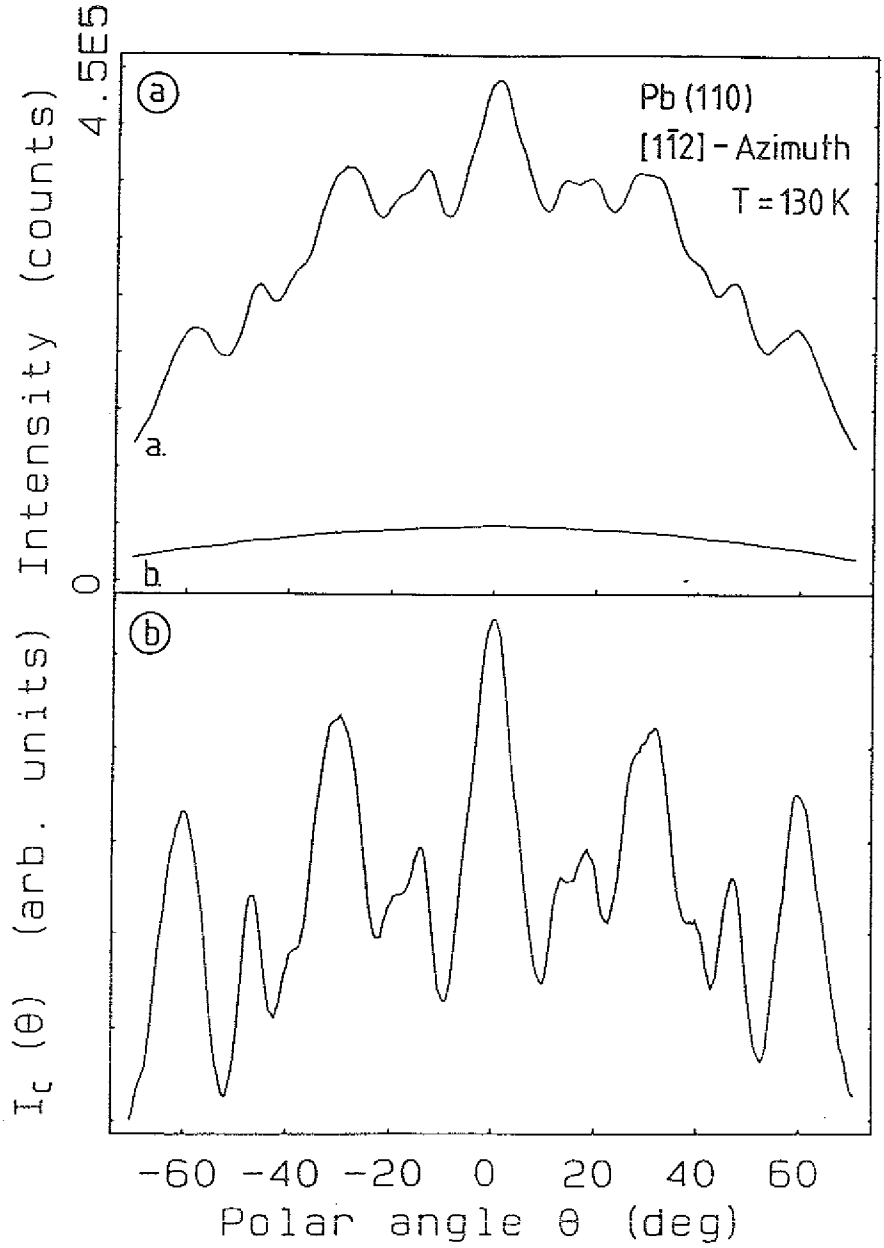


Abb. 5.6

a) Gemessene Intensitätsverteilung $I(\theta)$ (in Einheiten von Counts) der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen mit 1345 *eV* kin. Energie (a.) und des Untergrunds I_{BG} bei 1300 *eV* (b.) als Funktion des Polarwinkels θ (in Grad) im [1$\bar{1}$2]-Azimut der Pb(110) Oberfläche bei $T = 130\,K$; b) korrigierte Intensitätsverteilung $I_c(\theta)$ für die $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen in a).

der Pb(110)-Oberfläche widerspiegelt. Dies war auch die Grundlage für eine Justierung der Probe vor dem Analysator. Die Position der Probe wurde solange variiert, bis die Spektren nach Korrektur eine möglichst hohe Symmetrie bzgl. $\theta = 0°$ aufwiesen.

Aus den Spektren lassen sich nun die Positionen der VS- Maxima (Peaks) bestimmen. Man findet im [001]- Azimut VS-Peaks bei $0°, \pm 23°, \pm 35°$ und $\pm 55°$, im $[1\bar{1}0]$-Azimut bei $0°, \pm 15°, \pm 27°$ und $\pm 45°$ und im $[1\bar{1}2]$-Azimut bei $0°, \pm 14°, \pm 19°, \pm 31°, \pm 48°$ und $\pm 61°$. Dabei haben verschiedene Peaks unterschiedliche Halbwertsbreiten, die zwischen 6° beim 55°-Peak im [001]-Azimut und 12° beim 27°-Peak im [110]-Azimut variieren. Diese Positionen lassen sich mit einer rein geometrischen Interpretation der VS der Photoelektronen in den drei Azimuten vergleichen, wie dies schon in Abs. 5.1 erläutert wurde. Die Streugeometrien sind in Abb. 5.7 schematisch für die *unrekonstruierte* und *unrelaxierte* fcc(110)-Oberfläche dargestellt. Vergleicht man die in dieser Abbildung angegebenen Winkel mit den gemessenen für die VS-Peaks in den drei Azimuten, so lassen sich alle größeren VS-Peaks durch Streuung entlang dichtgepackter kristallographischer Richtungen im jeweiligen Azimut erklären. Im folgenden werden deshalb die einzelnen VS-Peaks durch ihren Winkel θ bei idealer geometrischer VS und durch den Azimut bezeichnet, also z.B. 54.7°[001]-Peak. Um zu testen, ob diese einfache Zuordnung auch bei anderen Photoelektronen-Energien gilt, wurden bei Raumtemperatur Messungen für unterschiedliche Rumpfniveaus durchgeführt. Abb. 5.8 zeigt davon eine Auswahl der korrigierten Polarwinkel-Verteilungen für den $[1\bar{1}2]$-Azimut.[28] Man erkennt zwar eine gewisse Veränderung einzelner Peaks als Funktion der Energie, jedoch bleiben alle Peaks im wesentlichen erhalten, so daß die geometrische Interpretation der VS-Peaks für alle Energien annähernd gilt.

Da die Spektren für verschiedene Energien keine markanten Unterschiede aufwiesen, wurde für die Untersuchung des Temperaturverhaltens das $4f_{7/2}$-Niveau ausgewählt, da es die höchste Photoelektronen-Intensität besitzt. Abb. 5.9 zeigt für diese Photoelektronen bei 1345 *eV* (*Al-K*$_\alpha$ Strahlung) die Polarwinkelverteilungen für verschiedene Temperaturen im [001]- und $[1\bar{1}0]$-Azimut. In beiden Azimuten ist deutlich eine Abnahme der VS-Intensitäten mit steigender Temperatur zu erkennen. Gleichzeitig bleiben jedoch die Positionen und die Halbwertsbreiten der Peaks erhalten. Aus den Absolutwerten der gemessenen Intensitäten erkennt man weiter, daß nur die VS-Maxima mit steigender Temperatur merklich abnehmen und daß der Bereich zwischen den Peaks, d.h. die Basis der Peaks, annähernd konstant bleibt. Deshalb wurde als Maß für die VS-Peaks eine relative Intensität $\Delta I(\theta,T)$ definiert über

---

28 Die einzelnen Rumpfniveaus zeigen dabei unterschiedliche Elektonenausbeuten, so daß die Statistik in den verschiedenen Spektren unterschiedlich ist.

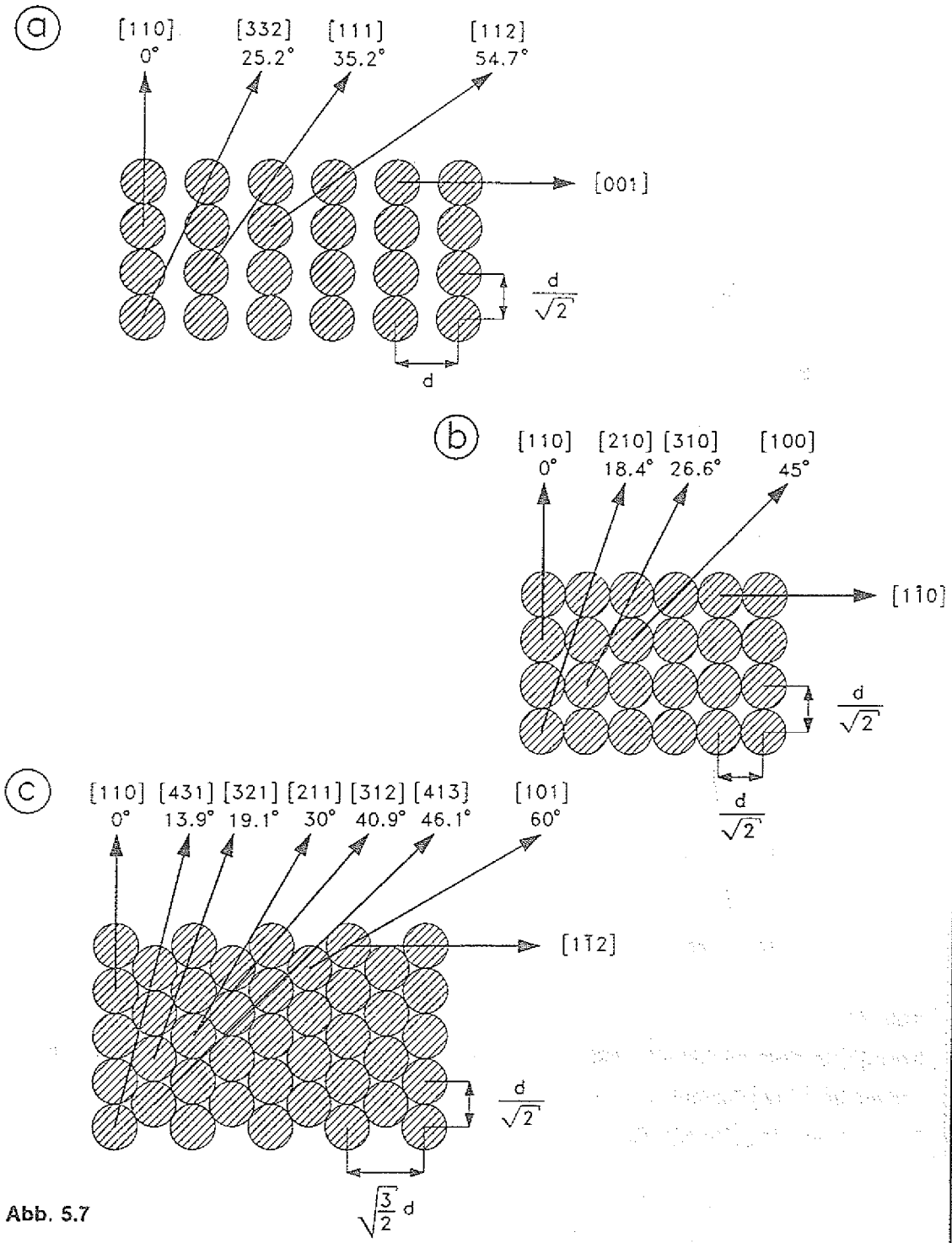


Abb. 5.7

Streugeometrien für die VS der Photoelektronen von einer *unrekonstruierten* und *unrelaxierten* fcc(110)-Oberfläche im (a) [001], (b) [1$\bar{1}$0]- und (c) [1$\bar{1}$2]-Azimut; eingezeichnet ist der Winkel θ zur Oberflächennormalen und die kristallographische Richtung; d ist die Gitterkonstante.

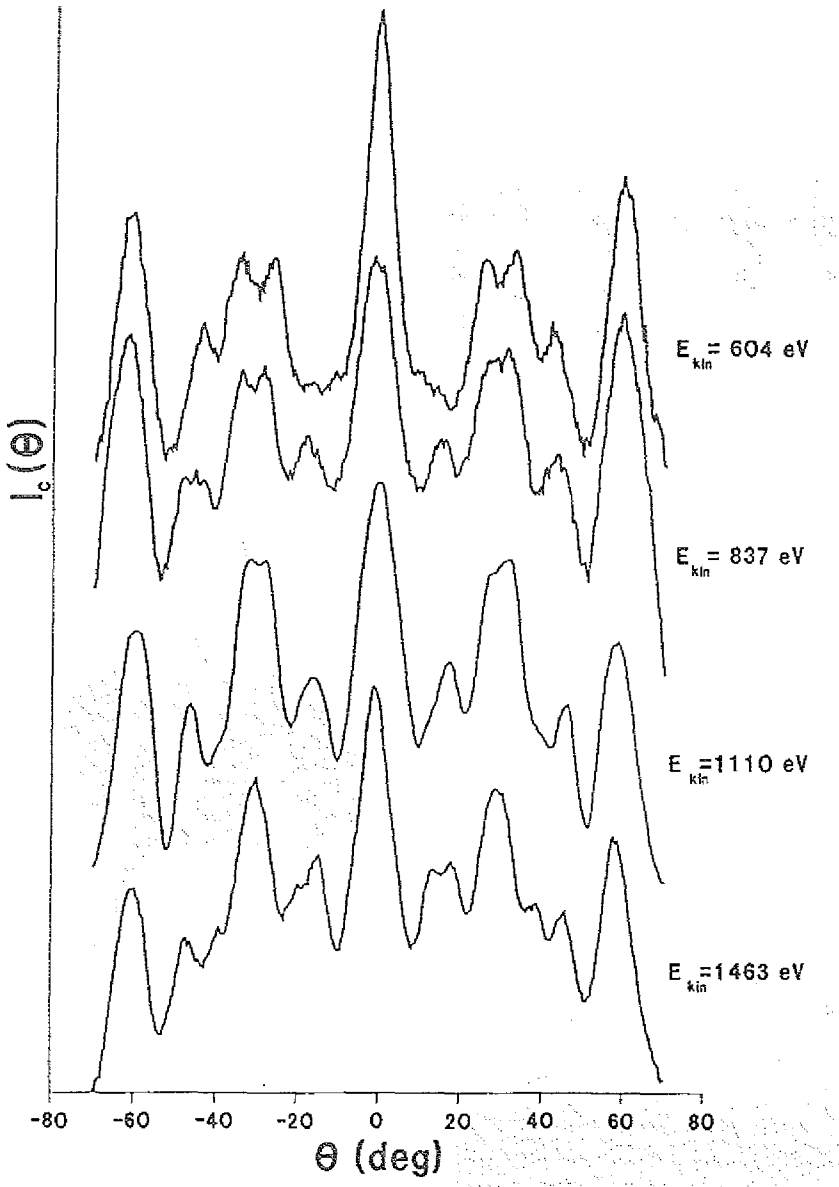


Abb. 5.8

Korrigierte Polarwinkel-Intensitätsverteilung für Photoelektronen mit verschiedenen Energien im $[1\bar{1}2]$-Azimut: (von oben nach unten) $4p_{3/2}$ (Mg-K_α), $E_{kin} = 604\ eV$; $4p_{3/2}$ (Al-K_α), $E_{kin} = 837\ eV$; $4f_{7/2}$ (Mg-K_α), $E_{kin} = 1110\ eV$; $5d$ (Al-K_α), $E_{kin} = 1463\ eV$.

$$\Delta I(\theta,T) = \frac{I_c(\theta,T)_{max} - I_c(\theta',T)_{min}}{(\theta',T)_{min}} \tag{5.6}$$

wobei $I_c(\theta,T)_{max}$ die korrigierte Intensität eines VS-Maximums beim Winkel θ und $I_c(\theta',T)_{min}$ das Minimum (Basis) dieses Peaks beim Winkel θ' angibt. $\Delta I(\theta,T)$ betrug typischerweise 30 – 45 % bei den tiefsten gemessenen Temperaturen. Durch Gl. (5.6)

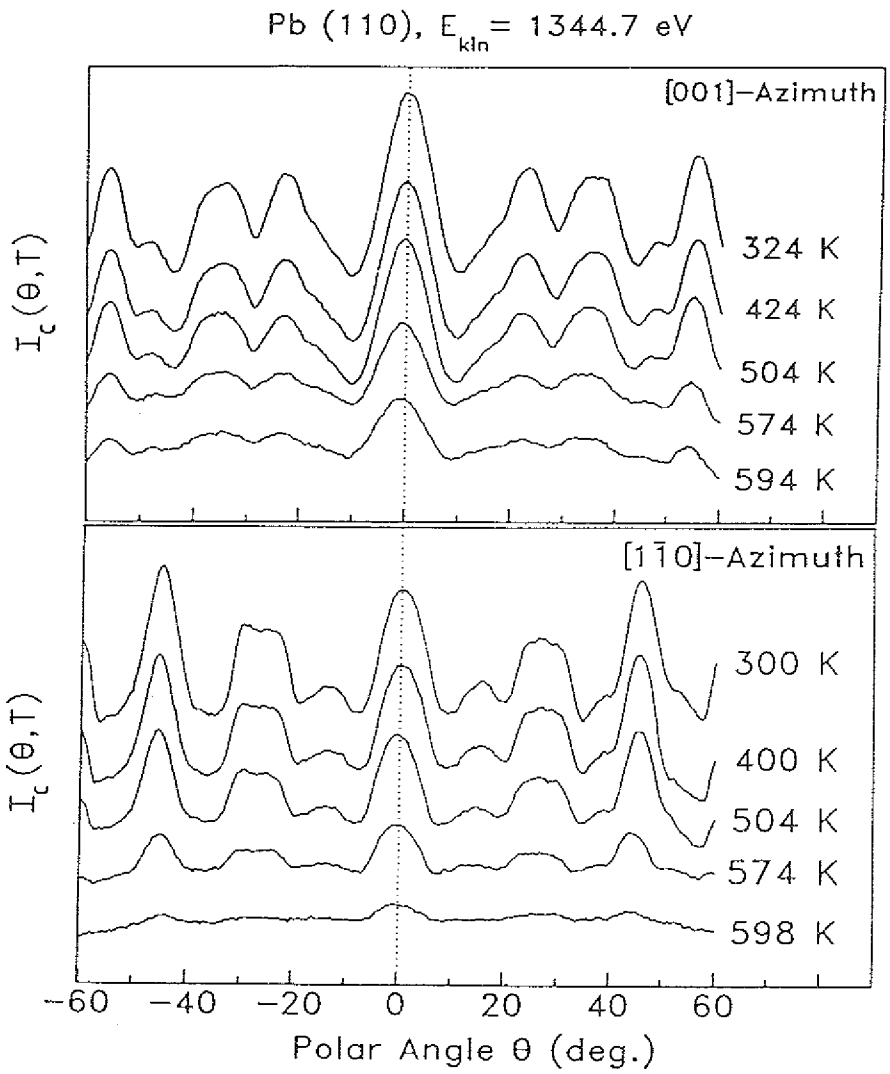


Abb. 5.9

Korrigierte Intensitäten $I_c(\theta,T)$ für die $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen mit 1345 eV kin. Energie im [001]- (oberer Teil) und [1$\bar{1}$0]-Azimut (unterer Teil) als Funktion des Polarwinkels θ für verschiedene Temperaturen.

wurden auch gleichzeitig Schwankungen in der absoluten Intensität (z.B. Schwankungen der Röntgenröhre) zwischen verschiedenen Messungen berücksichtigt.

Die relativen Intensitäten sind auch die entscheidenden Größen bei der Beschreibung des Temperaturverhaltens der Oberflächenstruktur des Kristalls. Wie schon in Abs. 5.1 beschrieben wurde, entstehen die VS-Maxima durch regelmäßig angeordnete Emitter-Streuer Paare im Kristall. Dabei sind zwei Elektronenwellen, die von verschiedenen Emittern ausgesendet werden, inkohärent. Das bedeutet, daß die ge-

messene VS-Intensität die Summe der Anzahl der Emitter-Streuer-Paare in einem bestimmten Winkel θ ist, so daß sie um so höher ist, je mehr geordnete Emitter-Streuer-Paare existieren. Deshalb sind die VS-Peaks, und damit auch $\Delta I(\theta,T)$, ein direktes Maß für die Ordnung des Kristalls im oberflächennahen Bereich. Eine Auftragung von $\Delta I(\theta,T)$ über der Temperatur sollte deshalb Aufschluß über das Temperaturverhalten der Struktur geben. Um diese über einen möglichst großen Temperaturbereich zu untersuchen, wurden Messungen von etwa 200 K bis nahe an die Schmelztemperatur von 600.7 K durchgeführt.

Abb. 5.10 zeigt eine logarithmische Auftragung von $\Delta I(\theta,T)$ für die intensivsten VS-Peaks der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen bei 1345 eV im [001]-Azimut über der Temperatur im Bereich 208-594.3 K, Abb. 5.11 zeigt die gleiche Auftragung für die Peaks im $[1\bar{1}0]$-Azimut im Bereich 208-599.3 K (bis 1.4 K unterhalb der Schmelztemperatur) und Abb. 5.12 für den 0°$[1\bar{1}2]$-Peak im Bereich 296-594.3 K. Im [001]- und $[1\bar{1}0]$-Azimut wurden alle intensiven VS-Peaks untersucht, um Informationen über die Anisotropie des Oberflächenschmelzens in diesen beiden Azimuten zu erhalten. In den Kurven sind jeweils bei einer Temperatur im Bereich von 500 K und der höchsten gemessenen Temperatur die statistischen mittleren Fehler der relativen Intensitäten angegeben. Für niedrigere Temperaturen unterhalb von etwa 400 K sind diese kleiner als die zur Darstellung der Daten verwendeten Symbole. Dies liegt an der hohen Photoelektronen-Ausbeute beim $Pb4f_{7/2}$-Niveau. Bei tieferen Temperaturen zeigten auch wiederholt durchgeführte Messungen bei der gleichen Temperatur keine merklichen Unterschiede in den Spektren. In den Abbn. 5.10-5.12 wurde eine logarithmische Auftragung für $\Delta I(\theta,T)$ gewählt, um eine eventuell vorhandene exponentielle Abnahme der Intensitäten infolge des DW-Verhaltens festzustellen. Auf den ersten Blick zeigen auch alle VS-Peaks dieses DW-Verhalten im Temperaturbereich unterhalb von etwa 500 K. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität mit steigender Temperatur jedoch wesentlich schneller ab. Zur näheren Charakterisierung des DW-Verhaltens wurde im unteren Temperaturbereich zwischen 200 und 350 K eine Exponentialfunktion

$$W(\theta,T) \quad = \quad I_0(\theta)\, e^{-B(\theta)\,T} \tag{5.7}$$

an die Daten angepaßt. Dabei sind $I_0(\theta)$ und $B(\theta)$ zwei Konstanten für einen VS-Peak bei θ im jeweiligen Azimut. Für B ergaben sich aus der Anpassung Werte von $1.3 - 2.1\ 10^{-2}\ K^{-1}$, jedoch mit keiner systematischen Abhängigkeit vom Winkel θ oder vom Azimut. Unterschiede in $I_0(\theta)$ und $B(\theta)$ für die 0°-Peaks in den drei Azimuten

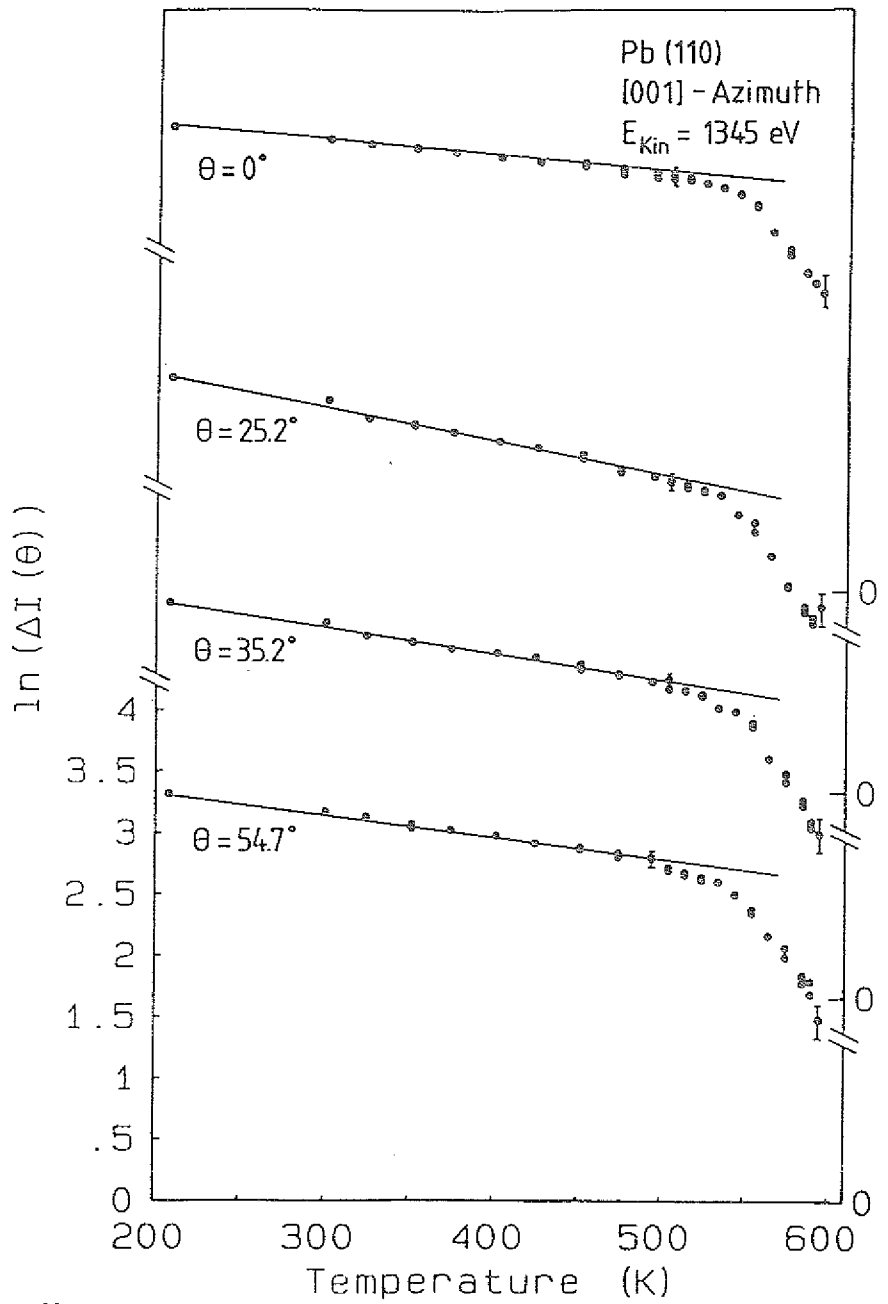


Abb. 5.10

Relative VS-Intensität $\Delta I(\theta,T)$ der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen bei 1345 eV in logarithmischer Auftragung gegen Temperatur für den 0°-, 25.2°-, 35.2°- und 54.7°-Peak im [001]-Azimut im Bereich 208-594.3 K. Die Kurven sind gegeneinander verschoben und jede besitzt eine eigene Skala, jedoch mit gleichem Maßstab, die durch die Null auf der rechten Seite angedeutet ist. Der statistische mittlere Fehler der Intensitäten ist für $\simeq 500\,K$ und für die höchste Temperatur eingezeichnet.

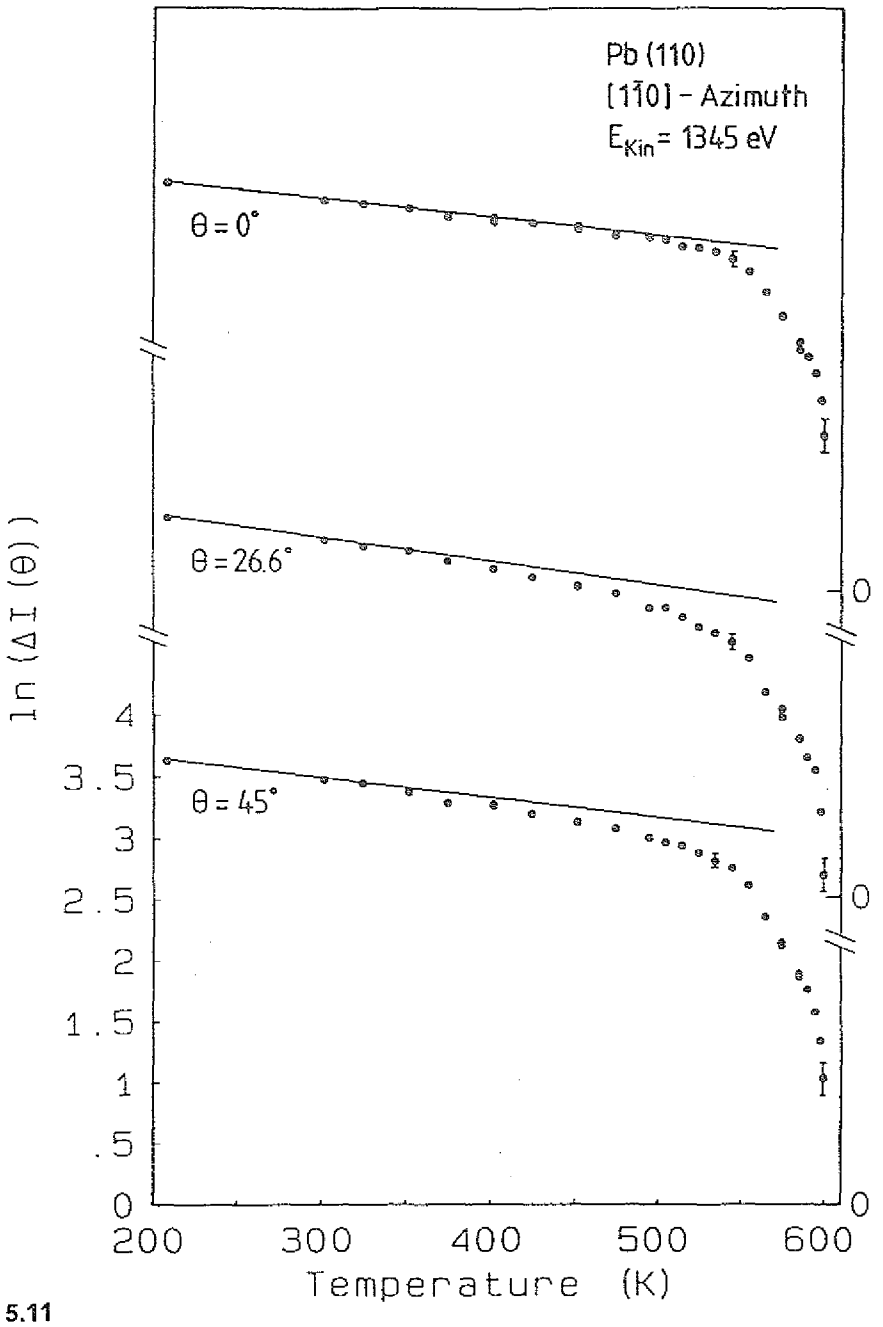


Abb. 5.11

Relative VS-Intensität $\Delta I(\theta,T)$ der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen bei 1345 *eV* in logarithmischer Auftragung gegen Temperatur für den 0°-, 26.6°- und 45°-Peak im [1$\bar{1}$0]-Azimut im Bereich 208-599.3 *K*. Die Kurven sind gegeneinander verschoben und jede besitzt eine eigene Skala, jedoch mit gleichem Maßstab, die durch die Null auf der rechten Seite angedeutet ist. Der statistische mittlere Fehler der Intensitäten ist für $\simeq$ 500 *K* und für die höchste Temperatur eingezeichnet.

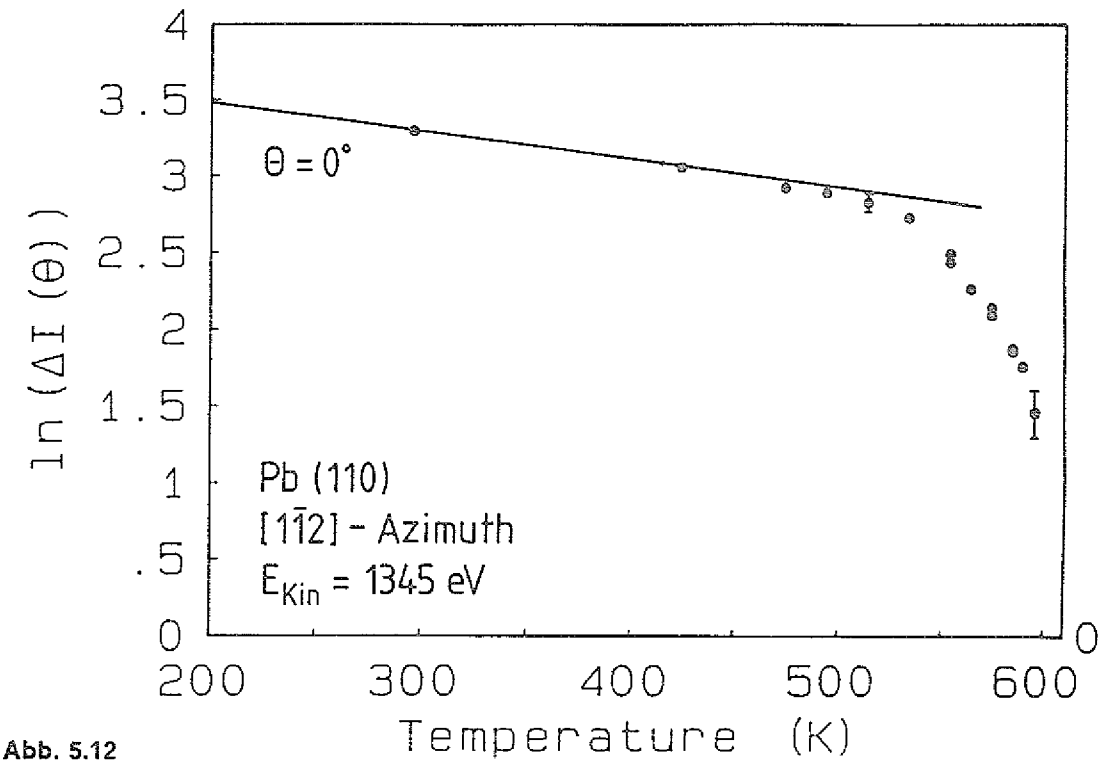


Abb. 5.12

Relative VS-Intensität $\Delta I(\theta,T)$ der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen bei 1345 eV in logarithmischer Auftragung gegen Temperatur für den 0°-Peak im [1$\bar{1}$2]-Azimut im Bereich 208-594.3 K. Die niedrigste Temperatur von 130 K ist nicht eingezeichnet. Der statistische mittlere Fehler der Intensitäten ist für $\simeq$ 500 K und für die höchste Temperatur eingezeichnet.

entstehen durch die endliche Winkelauflösung des Analysators, die nur eine begrenzte Trennung benachbarter Peaks erlaubt. Im [001]-Azimut lassen sich alle Peaks bis etwa 500 K durch das DW-Verhalten beschreiben, während dies im [1$\bar{1}$0]-Azimut nur für den 0°-Peak gilt. Für die Peaks mit $\theta > 0°$ im [1$\bar{1}$0]-Azimut tritt oberhalb von etwa 350 K eine Abweichung vom DW-Verhalten auf. Diese liegt deutlich außerhalb der Fehlergrenzen und wurde auch in wiederholten Messungen bestätigt.

Für eine weitere Interpretation ist eine Elimination des DW-Verhaltens günstig. Dies wurde durch die Einführung einer DW-korrigierten Intensität $\Delta\hat{I}(\theta,T)$ mit

$$\Delta\hat{I}(\theta,T) = \frac{\Delta I(\theta,T)}{W(\theta,T)} \tag{5.8}$$

erreicht. Für alle Peaks mit $\theta > 0°$ im gleichen Azimut zeigte sich dabei ein annähernd gleiches Verhalten, jedoch war die Streuung der Daten für den 54.7°[001]- und den 45°[1$\bar{1}$0]-Peak am geringsten, da diese auch bei den höchsten gemessenen

Temperaturen die größten Intensitäten besaßen, so daß der Fehler bei der Berechnung von ΔI am kleinsten war (vgl. Abb. 5.9). Im folgenden werden deshalb nur diese beiden Peaks und die 0°-Peaks betrachtet. In Abb. 5.13 ist im Teil a) die korrigierte Intensität $\Delta\hat{I}(\theta,T)$ für den 0°[001]- und den 0°[1$\bar{1}$0]-Peak und im Teil b) für den 45°[1$\bar{1}$0]- und den 54.7°[001]-Peak gegen Temperatur im gleichen Temperaturintervall wie vorher aufgetragen. In dieser Auftragung gibt $\Delta\hat{I}(\theta,T)=1$ das DW-Verhalten der Intensitäten an. Die beiden 0°-Peaks zeigen identisches Verhalten, wie dies auch zu erwarten ist, da es sich um Peaks desselben Streuprozesses handelt. Dies gilt auch für den 0°-Peak im [1$\bar{1}$2]-Azimut, der hier nicht dargestellt ist. Diese gute Übereinstimmung ist gleichzeitig eine Rechtfertigung für den Vergleich von VS-Peaks in den beiden Azimuten. Die VS-Peaks mit $\theta > 0°$ zeigen in beiden Azimuten charakteristische Unterschiede, oberhalb von etwa 350 K (vgl. auch Abb. 5.10 und 5.11). Oberhalb dieser Temperatur besitzen VS-Peaks im [1$\bar{1}$0]-Azimut eine niedrigere Intensität als Peaks im [001]-Azimut, was auch im Temperaturbereich oberhalb von etwa 500 K, in dem die VS-Intensitäten stark abnehmen, erhalten bleibt. Diese starke Intensitätsabnahme oberhalb von 500 K, die sich nicht durch DW-Verhalten erklären läßt, zeigt die zunehmende Unordnung der Pb(110)-Oberfläche mit steigender Temperatur.

Um den Einfluß einer dünnen ungeordneten Schicht auf der Pb(110)-Oberfläche auf die VS-Intensitäten der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen näher zu charakterisieren, wurde ein Zusatzexperiment durchgeführt /266/. Dabei wurde K im Monolagenbereich auf die Pb(110)-Oberfläche bei 180 K oder Raumtemperatur (300 K) aufgebracht. Die verschiedenen K-Bedeckungen auf der Oberfläche wurden durch Verdampfung aus einem SAES-Getter /267/ eingestellt, wobei der K-Bedeckungsgrad folgendermaßen geeicht wurde. K wurde in Sequenzen von 20 und 60 s verdampft und nach jedem Schritt die Oberflächenkonzentration durch AES und XPS ermittelt. Dabei wurde der K LMM Auger-Peak bei 252 eV, der Pb $O_2P_1P_1$ Auger-Peak bei 92 eV und der $K2p$ XPS-Peak bei 1194 eV verwendet. Die für verschiedene K-Bedeckungen resultierenden absoluten K-Augerintensitäten und das Augerpeak-Verhältnis K/Pb sind in Abb. 5.14 als Funktion der integralen $K2p$ Intensität aufgetragen. Die integrale $K2p$ Intensität ist ein Maß für die gesamte K-Oberflächenkonzentration /268/. Sowohl das K Augersignal als auch das K/Pb Augerpeak-Verhältnis zeigen als Funktion der $K2p$ Intensität zwei lineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen. Nach jedem Aufdampfschritt wurde ebenfalls das entsprechende LEED-Muster beobachtet. Dabei wurde eine c(3x2) Überstruktur bei einem K/Pb Verhältnis von $\simeq 0.4$ und eine c(2x2) Überstruktur in einem größeren Bedeckungsgrad-Bereich von 0.5-0.75 beobachtet

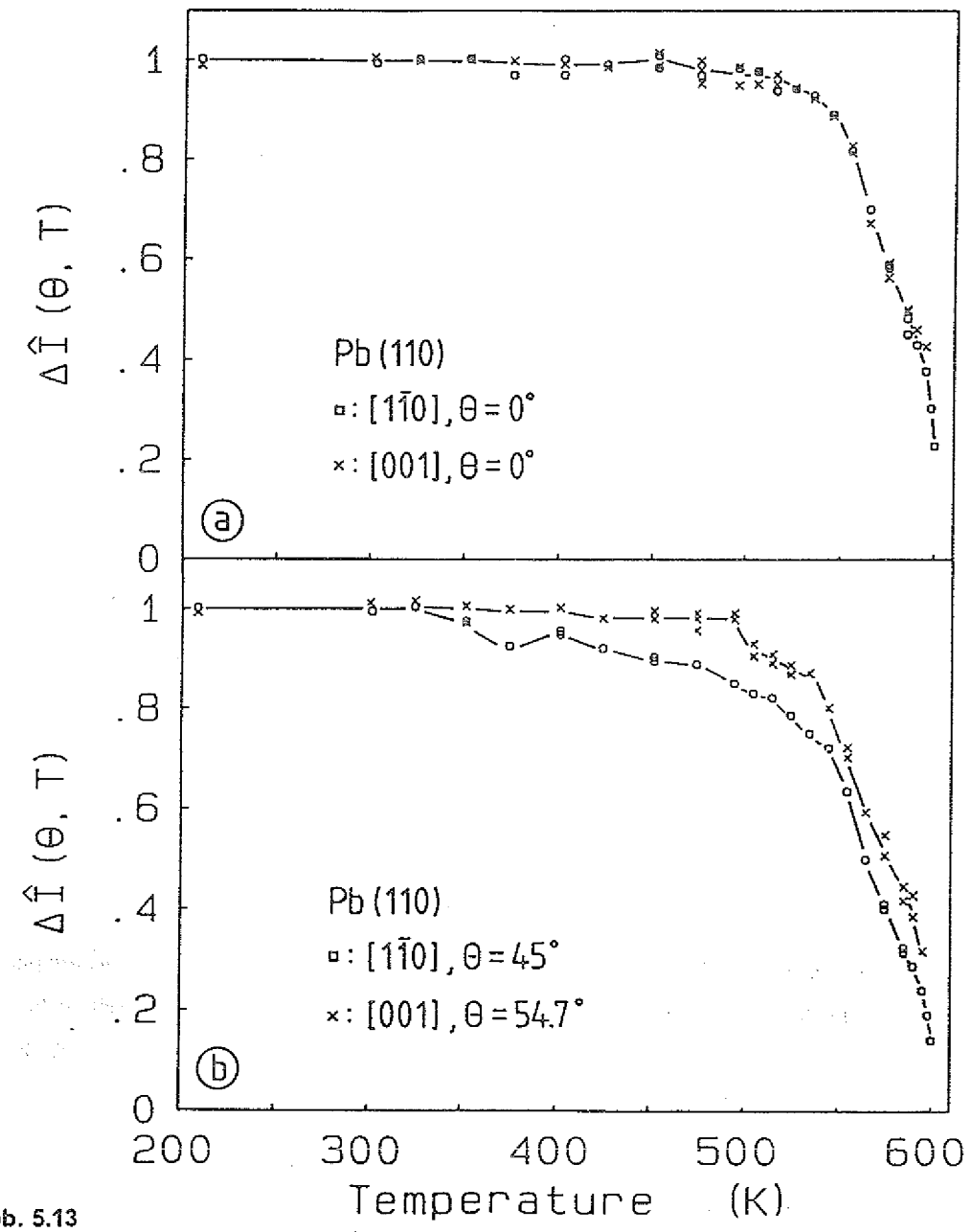


Abb. 5.13

Auf DW-Verhalten korrigierte VS-Intensität $\Delta\hat{I}(\theta,T)$ der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen mit 1345 *eV* für den a) 0°[001] und 0°[1$\bar{1}$0]-Peak, b) den 45°[1$\bar{1}$0] und 54.7°[001]-Peak im gleichen Temperaturbereich wie in Abb. 5.10 und 5.11.

(siehe Abb. 5.14). Diese Überstrukturen im LEED-Muster waren auch schon in einer früheren Untersuchung bei einem K/Pb Verhältnis von 0.33 und 0.5 beobachtet worden /267/. Da die c(3x2) Überstruktur nur in einem begrenzten Bedeckungsgrad-Bereich existiert, wurde diese als Basis für die Eichung des Bedeckungsgrades benutzt. Außerdem wurde angenommen, daß die Änderung der Steigung im

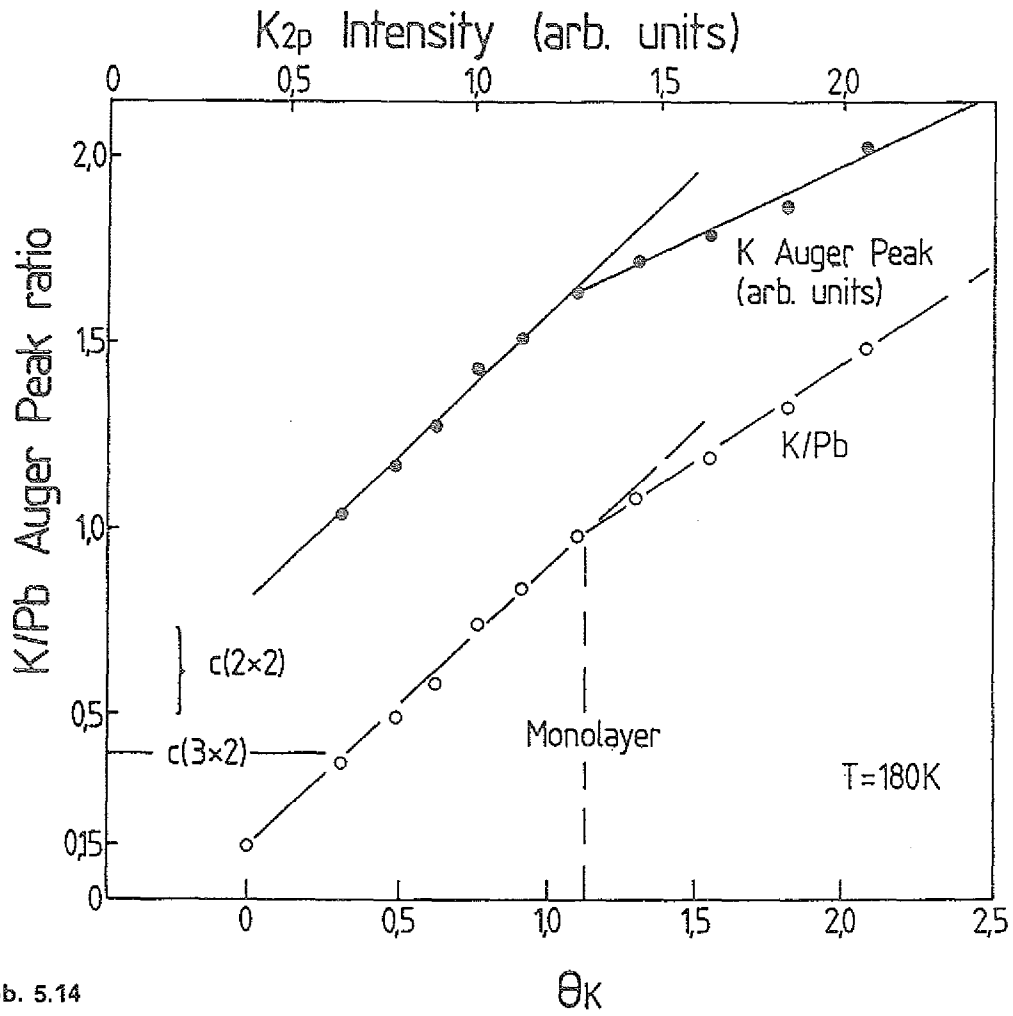


Abb. 5.14

Auftragung der K-Augerintensität bei 251 eV und des *K*(251*eV*)/*Pb*(92*eV*) Augerpeak-Verhältnisses gegen die integrale *K*2*p* XPS-Intensität (obere Skala) in willkürlichen Einheiten. Die *K*2*p* Skala läßt sich umwandeln in eine Skala für den K-Bedeckungsgrad (untere Skala), wie im Text erläutert.

Auger-Signal in Abb. 5.14 der Vollendung einer Monolage (Monolayer) K auf der Oberfläche entspricht. Unter diesen Voraussetzungen konnte nun eine K-Bedeckungsgrad-Eichung durchgeführt werden, wie sie in Abb. 5.14 eingezeichnet ist. Dabei entspricht die erste Monolage K einem Bedeckungsgrad von $\theta_K \simeq 1.12$. Auf der Basis der Dichte der Pb(110)-Oberflächenatome von $5.77 \times 10^{14} \frac{Atome}{cm^2}$ sind dies $6.48\ 10^{14} \times \frac{K - Atome}{cm^2}$. Oberhalb von $\theta_K \simeq 0.8$ wurden keine geordneten LEED-Strukturen beobachtet, so daß man in *erster Näherung* annehmen kann, daß die K Monolage mit dieser ermittelten Zahl von Atomen keine langreichweitige Ordnung besitzt.

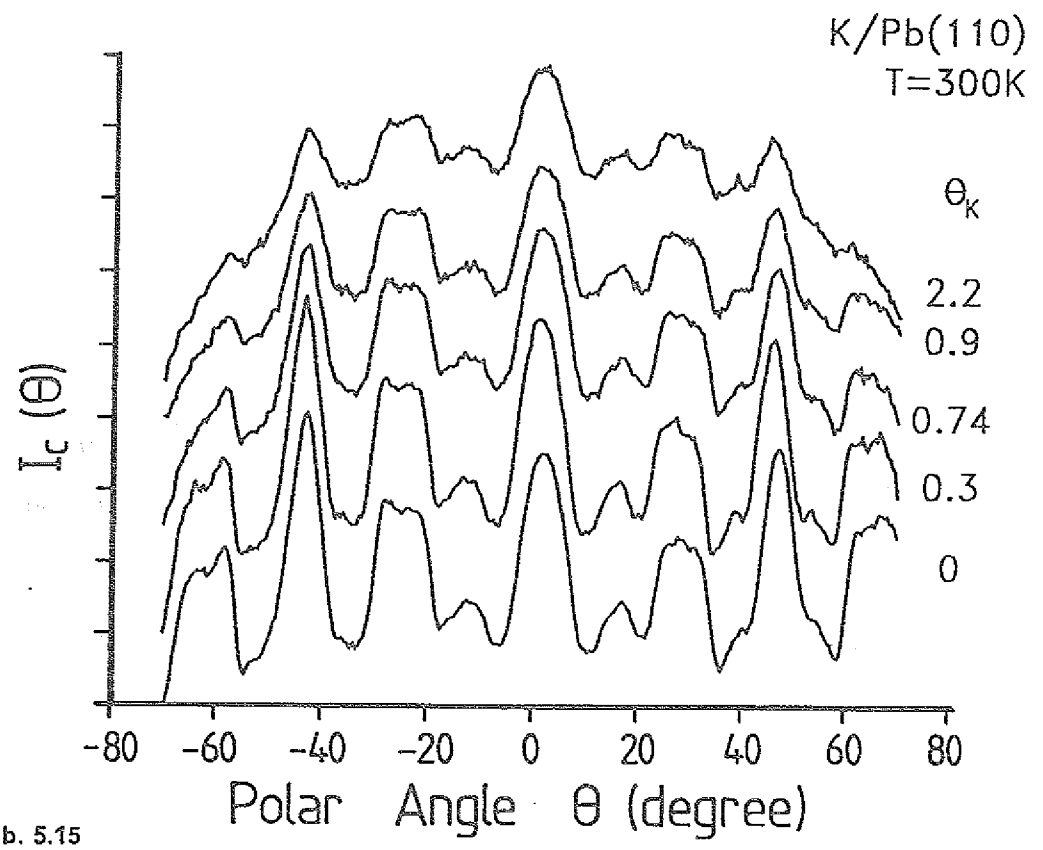


Abb. 5.15

Korrigierte Intensitätsverteilung $I_c(\theta)$ der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen bei 1345 *eV* im $[1\bar{1}0]$-Azimut für verschiedene K-Bedeckungen θ_K. Der Ursprung jedes Spektrums ist verschoben.

Von der K bedeckten Pb(110)-Oberfläche wurden nun ebenfalls Polarwinkelverteilungen der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen bei 1345 eV im $[1\bar{1}0]$-Azimut bei Raumtemperatur (300 K) gemessen. Die resultierenden korrigierten Intensitätsspektren $I_c(\theta)$ sind in Abb. 5.15 für verschiedenen K-Bedeckungen aufgetragen.[29] Man erkennt daraus, daß die relative Intensität $\Delta I(\theta)$ aller VS-Peaks mit wachsender K-Bedeckung in ähnlicher Weise wie bei der reinen Pb(110)-Oberfläche mit steigender Temperatur abnimmt. Insbesondere verändern sich die Positionen und die Halbwertsbreiten der Peaks als Funktion der K-Bedeckung nicht. Gleichzeitig entstehen keine neuen Strukturen, weshalb in guter Näherung angenommen werden kann, daß der einzige Effekt der K-Schicht eine Dämpfung der VS-Intensitäten ist. Dies ist analog zur Dämpfung der VS-Intensitäten bei der reinen Pb(110)-Oberfläche im Temperaturbe-

[29] θ bezeichnet den Polarwinkel und θ_K den K-Bedeckungsgrad.

reich oberhalb von etwa 500 K. Diese Analogie wird auch aus einem Vergleich der Abbn. 5.9 (unterer Teil) und 5.15 deutlich.

5.3 Interpretation der temperturabhängigen XPD-Intensitäten bei Pb(110)

Die deutlich erkennbaren VS-Peaks in den Polarwinkelverteilungen der Pb-Photoelektronen lassen sich durch geometrische VS entlang kristallographischer Richtungen erklären (vgl. Abbn. 5.4-5.6 und Abb. 5.7). Dies gilt im wesentlichen für alle gemessenen Energien in den drei Azimuten. Dabei ändern die VS-Peaks, die die Streuprozesse entlang dichtgepackter niedrig indizierter Richtungen repräsentieren, nur ihre Halbwertsbreite, jedoch nicht ihre Form. Dies ist in Abb. 5.8 für den 0°$[1\bar{1}2]$- und 60°$[1\bar{1}2]$-Peak erkennbar, die einer Streuung entlang der $[110]$- und $[101]$-Richtung im $[1\bar{1}2]$-Azimut entsprechen. Anders ist dies jedoch bei Streuung entlang höher indizierter Richtungen, wie z.B. der $[112]$-Richtung im $[1\bar{1}2]$-Azimut, die den 30°$[1\bar{1}2]$-Peak in Abb. 5.8 erzeugt. Für die niedrigste gemessenen Energie von 604 eV spaltet dieser annähernd in zwei Peaks auf, die symmetrisch um die $[112]$-Richtung (30°-Richtung) liegen. Diese Aufspaltung kann man qualitativ durch Beugungseffekte oder sog. Kikuchi-Linien erklären. Diese Kikuchi-Linien entstehen genau dann, wenn die emittierte Elektronenwelle mit einer kristallographischen Ebene (Bragg-Ebene) in der Nähe des Emitters den Bragg-Winkel θ_{hkl} bildet /245,246/. Im Außenraum werden dann Intensitätsmaxima unter einem Winkel $\pm\,\theta_{hkl}$ zu der ursprünglichen kristallographischen Richtung $\{hkl\}$ beobachtet. Aus der Bragg-Bedingung folgt weiter, daß diese Bragg-Maxima für höher indizierte Richtungen, d.h. kleinere Abstände zwischen den Netzebenen (vgl. Abb. 5.8), und für niedrigere Energien bei größeren Winkeln $\pm\,\theta_{hkl}$ liegen, so daß sie im Experiment besser aufgelöst werden können. Dies wurde in XPD-Untersuchungen der Cu(001)-Oberfläche auch beobachtet /245,246/. Da Pb wegen der hohen Ordnungszahl ($Z_{Pb} = 82$) /269/ ein starker Vorwärtsstreuer ist, treten diese Beugungseffekte nur sehr schwach und bei niedrigen Energien auf. Ein besseres Verständnis dieser Beugungseffekte läßt sich in SSC-Rechnungen für Pb(110) gewinnen, die in näherer Zukunft durchgeführt werden sollen.

Ein weiteres interessantes Phänomen in den Spektren betrifft die Relaxation von Pb(110). Die VS-Peaks entlang niedrig indizierter Richtungen bei höheren Elektro-

nenenergien liegen bei Winkeln, die den kristallographischen Richtungen des Volumens entsprechen. Die Brechung der Elektronenwellen an der Oberfläche spielt bei diesen Energien und einem inneren Potential von typischerweise 10-15 eV /257/ keine merkliche Rolle. Da die Pb(110)-Oberfläche bei Temperaturen von etwa 120 K eine starke oszillierende Relaxation mit einer Kontraktion von 16% zwischen 1. und 2. Atomlage aufweist /38,224,225,226/, sollte dies bei einer rein geometrischen Interpretation der VS-Peaks z.B. beim 60°$[1\bar{1}2]$-Peak in Abb. 5.6 zu einer Verschiebung auf $\simeq \pm 64°$ führen (vgl. Abb. 5.8c), wenn die gemessenen Daten einen merklichen Oberflächenbeitrag enthalten. Dieser Effekt verstärkt sich noch, wenn man die Expansion von $\simeq 8\,\%$ zwischen 2. und 3. Atomlage berücksichtigt, die ebenfalls in den Experimenten festgestellt wurde. Eine solche Verschiebung oder aber das Auftreten eines zusätzlichen VS-Peak bei der entsprechenden Position wurde in den Spektren für verschiedene Energien in den drei Azimuten nicht beobachtet. Bei der vorgegebenen Winkelauflösung des Analysators sollte dies jedoch möglich sein. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß die Oberflächenbeiträge zu den XPD-Intensitäten in diesem Experiment zu gering sind und nicht aufgelöst werden können. Jedoch zeigt gerade die Temperaturabhängigkeit der XPD-Intensitäten, daß strukturelle Änderungen, die in den obersten Atomlagen stattfinden, einen deutlichen Einfluß auf die VS-Peaks haben (siehe unten). Diese Unklarheit über die Empfindlichkeit auf die Relaxation von Pb(110) läßt sich wahrscheinlich nur in einer vollen dynamischen Rechnung analog zu einer LEED-Strukturanalyse lösen.

Im folgenden wird nun das Temperaturverhalten der relativen VS-Intensitäten diskutiert. Im unteren Temperaturbereich bis etwa 500 K zeigen die Intensitäten das DW-Verhalten, d.h. die Intensität eines einzelnen VS-Peaks nimmt exponentiell mit steigender Temperatur ab (Abbn. 5.10-5.12). Die kleineren Abweichungen von diesem Verhalten für VS-Peaks mit $\theta > 0°$ im $[1\bar{1}0]$-Azimut werden im Abs. 5.3.2 genauer betrachtet. Die Ursache für die exponentielle Abnahme der Intensitäten mit steigender Temperatur ist die wachsende inelastische Streuung der Elektronen an Phononen. Ein Versuch, aus den angepaßten Geraden in den Abbn. 5.10-5.12 mit den ermittelten Werten für B in einem einfachen Debye-Modell für die mittleren quadratische Schwingungsamplituden $\overline{u^2(T)}$ (Gl.(5.4)) /270/ Debye-Temperaturen θ_D auszurechnen, lieferte Werte für θ_D von 6-9 K. Diese Werte sind im Vergleich zur mittleren Volumen-Debye-Temperatur bei Pb von etwa 88 K /135/ viel zu niedrig. Dieses Ergebnis wurde auch in der XPD-Untersuchung des Temperaturverhaltens der Cu(001)-Oberfläche gefunden /258/ und zeigt eindeutig, daß ein DW-Faktor, der nur Einfachstreuung berücksichtigt, den Einfluß der thermischen Schwingungen auf die

VS-Intensitäten nicht richtig beschreibt. Bei jeder Streuung der Elektronen an den schwingenden Atomen wird eine kleine Richtungsänderung und Phasenverschiebung der Elektronenwelle induziert, die bei mehrfacher Streuung in einer merklichen Ablenkung der Elektronen aus den VS-Richtungen resultiert. Deshalb ist die resultierende Intensitätsabnahme größer als durch den einfachen DW-Faktor ausgedrückt wird. In der Untersuchung der Cu(001)-Oberfläche ließ sich durch Einführung von Doppelstreuung in den Cluster-Rechnungen das DW-Verhalten besser beschreiben /246/. Auch bei Pb spielt die elastische Vielfachstreuung der Elektronen eine merkliche Rolle, wie dies im folgenden Abschnitt deutlich wird, in dem die starke Abnahme der relativen Intensitäten der VS-Peaks oberhalb von etwa 500 K diskutiert wird.

5.3.1 Anisotropes Oberflächenschmelzen

Die drastische Intensitätsabnahme der auf DW-Effekte korrigierten VS-Intensitäten $\Delta\hat{I}(\theta,T)$ für alle Peaks in Abb. 5.13 oberhalb von etwa 500 K läßt sich nur durch den Beginn einer massiven Unordnung der Pb(110)-Oberfläche erklären. Dies folgt eindeutig aus den früheren RBS-Untersuchungen. Oberhalb dieser Temperatur wurde dabei ein starker Anstieg der Ionenrückstreubeiträge von tieferen Atomlagen festgestellt /198,199/. In begleitenden Rechnungen konnte dieser starke Anstieg nicht durch erhöhte anharmonische Schwingungen der Oberflächenatome in diesem Temperaturbereich simuliert werden (dabei wurden bis zu 50 % erhöhte Schwingungen der Oberflächenatome gegenüber denen der Volumenatomen angenommen). Erst die Einführung einer realen Verschiebung der Oberflächenatome aus ihren Gitterplätzen, d.h. eine Unordnung der Oberfläche, lieferte eine geeignete Anpassung an die Daten. Ein weiteres Indiz, das gegen eine Erklärung durch anharmonische Effekte spricht, ist die Tatsache, daß die Intensitätsabnahme der VS-Intensitäten über einen relativ kleinen Temperaturbereich von etwa 100 K stattfindet. So zeigen z.B. Untersuchungen der Cu(110)-Oberfläche mit He-Streuung /271/, daß eine Intensitätsabnahme der Streuintensitäten durch erhöhte anharmonische Effekte erst über einen wesentlich größeren Temperaturbereich - bezogen auf den Schmelzpunkt - zu vergleichbaren Intensitätsabnahmen führt. Da XPD nicht die extreme Oberflächenempfindlichkeit der He-Streuung besitzt, sollte der Einfluß der anharmonischen Schwingungen in der obersten Atomlage auf die VS-Intensitäten geringer sein, so daß dies die Interpretation der Intensitätsabnahme als Unordnung der Oberfläche weiter unterstützt.

Um den Einfluß der Unordnung der Pb(110)-Oberfläche auf die VS-Intensitäten in XPD quantitativ zu beschreiben, wurde auf der Basis der Landau-Theorie für anisotropes Oberflächenschmelzen der fcc(110)-Oberfläche (Kap. 4) ein einfaches Modell entwickelt. Dieses Modell war auch schon bei der Interpretation der temperaturabhängigen LEED-Intensitäten bei Pb(110) benutzt worden /204/. In diesem Modell trägt jede Atomlage parallel zur Oberfläche gemäß ihrem Ordnungsgrad zur Intensität eines VS-Peaks in der Polarwinkelverteilung der Photoelektronen bei. Dies ist bei XPD eine gute Näherung, da die VS-Intensitäten im wesentlichen durch nahe beieinanderliegende Emitter-Streuer-Paare entstehen. Die im Kristall vorwärts-gestreuten Elektronen durchqueren die darüberliegende ungeordnete Schicht, in der sie elastisch oder inelastisch gestreut werden können, was zu einer Dämpfung der VS-Intensitäten führt. In Abb. 5.16a ist dieses Modell schematisch dargestellt. Die unter einem Winkel θ beobachtete Gesamtintensität eines VS-Peaks, $\Delta\hat{I}(\theta,T)$, ist die Summe der Beiträge über alle Atomlagen:

$$\Delta\hat{I}(\theta,T) \quad = \quad \sum_{n=0}^{\infty} I(z_n,T)\ \exp[-z_n/\lambda_{eff}\cos\theta] \tag{5.9}$$

wobei $I(z_n,T)$ der temperaturabhängige Intensitätsbeitrag einer Atomlage n in Tiefe z_n und λ_{eff} eine effektive Dämpfungslänge ist, die Beiträge der elastischen und inelastischen Streuung enthält. Weiter ist $z_n = nd/2\sqrt{2}$ für eine fcc(110)-Oberfläche, wobei d die Gitterkonstante ist, mit $d = 4.95$ Å bei Pb /135/. Der Ordnungsgrad einer Atomlage bei z_n wird durch die in der Landau-Theorie eingeführten richtungsabhängigen Ordnungsparameter-Komponenten $\tilde{M}_j(z)$ beschrieben, die die Ordnung parallel zur Richtung $\vec{Q}_j^{\parallel}$ in der Oberfläche angeben (vgl. Kap. 4, Gln. (4.2)-(4.6)). Für den Intensitätsbeitrag $I(z_n)$ aus Tiefe z_n kann man deshalb $I(z_n) = [\tilde{M}_j(z)]^2$ schreiben. Die Abhängigkeit der Ordnungsparameter von z innerhalb der ungeordneten (quasiflüssigen) Schicht mit Dicke $\bar{l}(T)$ wurde schon in Gl. (4.6) angegeben. Um den Bereich $0 \leq z < \infty$ zu beschreiben, wird hier in erster Näherung

$$\tilde{M}_j(z) \quad = \quad \begin{cases} \frac{1}{2}\exp\ [-(\bar{l}(T)-z)/a_{Lj}] & ,0 \leq z \leq \bar{l}(T) \\ 1-\frac{1}{2}\exp\ [-(z-\bar{l}(T))/a_{Lj}] & ,z > \bar{l}(T) \end{cases} \tag{5.10}$$

gesetzt. Damit ist $\bar{l}(T)$ durch $\tilde{M}_j(z=\bar{l}) = \frac{1}{2}$ festgelegt und die Ordnungsparameterprofile werden durch zwei Exponentialfunktionen beschrieben (siehe Abb. 5.16b). a_{Lj} sind die richtungsabhängigen Korrelationslängen in der ungeordneten Schicht. Im Experiment wird man nur die Ordnungsparameter beobachten können, die am

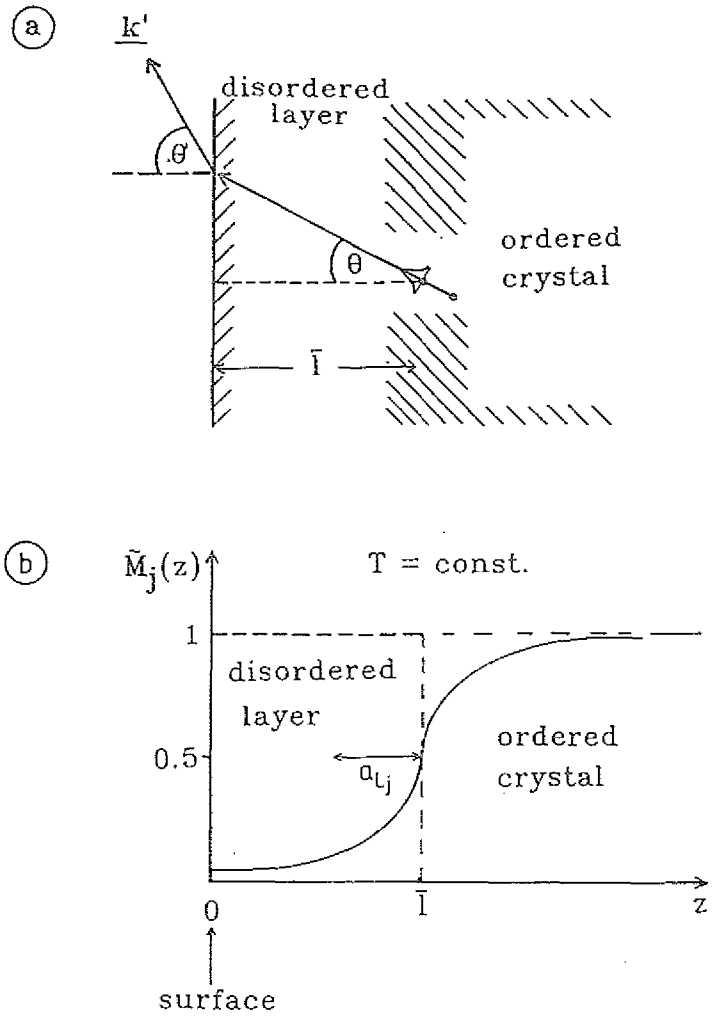


Abb.5.16

Modell für die VS der Photoelektronen von einem geordneten Kristall (ordered crystal) mit einer ungeordneten Schicht (disordered layer) darüber. a) Schematisches Diagramm für die Streuung; Elektronen mit Wellenvektor $\vec{k}$ werden in Richtung θ vorwärtsgestreut; $\bar{l}$ ist die Dicke der ungeordneten Schicht. b) Ordnungsparameter-Komponente $\tilde{M}_j(z)$ gegen Tiefe z im Kristall bei einer festen Temperatur; a_{Lj} ist die Korrelationslänge.

schwächsten mit steigender Temperatur abnehmen, d.h. die die größten Korrelationslängen haben. Für die fcc(110)-Oberfläche sind dies, wie in Kap. 4 erläutert, $\tilde{M}_0(z)$ mit a_{L0}, $\tilde{M}_1(z)$ mit $a_{L1} = a_{L[001]}$ und $\tilde{M}_2(z)$ mit $a_{L2} = a_{L[1\bar{1}0]}$, wobei die beiden letzten die Ordnung in [001]- und [1$\bar{1}$0]-Richtung beschreiben. Wie sowohl aus der phänomenologischen Landau-Theorie (Gl. (4.7)) als auch aus der mikroskopischen Dichtefunktionaltheorie (Abb. 4.3) folgt, gilt $a_{L0} > a_{L[001]} > a_{L[1\bar{1}0]}$. Einsetzen von Gl. (5.10) in Gl. (5.9) führt auf die Summe zweier geometrischer Reihen, bei der die eine die Beiträge der Intensität für $z_n \leq \bar{l}(T)$ und die andere für $z_n > \bar{l}(T)$ angibt /204/. Diese geometrischen Reihen lassen sich analytisch lösen, und man erhält die abhängige

VS-Intensität $\Delta\hat{I}_j(\theta,T)$ für die [001]- (j=1) und $[1\bar{1}0]$-Richtung (j=2) in Abhängigkeit von der Dicke der ungeordneten Schicht $\bar{l}(T)$. Für diese wird das logarithmische Wachstumsgesetz aus Gl. (4.11) mit dem Faktor $b = \frac{1}{2}$ eingesetzt, da Pb ein Metall ist /167/. Dann ergibt sich für $\bar{l}(T) \geq 0$ /204/

$$\Delta\hat{I}_j(\theta,T) \;=\; k_1 \left(\frac{T_m - T}{T_{const}}\right)^{a_{L0}/a_{Lj}} + k_2 \left(\frac{T_m - T}{T_{const}}\right)^{a_{L0}/2\lambda_{eff}\cos\theta} \qquad (j = 1,2) \tag{5.11}$$

Dabei sind k_1, k_2 Konstanten, die von a_{L0}, a_{Lj}, d und λ_{eff} abhängen. In dieser Gleichung ist der Exponent des ersten Terms immer größer 1, da $a_{L0} > a_{Lj}$ (j = 1,2) ist. Die Größe des Exponenten des zweiten Terms läßt sich nur durch Einsetzen von Werten für a_{L0} und λ_{eff} abschätzen. Für a_{L0} existieren ein experimenteller Wert von 6.3 Å aus den RBS-Untersuchungen der Pb(110) Oberfläche /199,205/ und zwei theoretische Werte, die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ermittelt wurden. Dabei berechneten LÖWEN und BEIER /177/ unter Verwendung eines experimentellen Strukturfaktors der Flüssigkeit, der in die Dichtekorrelationsfunktion eingeht, einen Wert von a_{L0} = 4.68 Å. Kürzlich berechneten MIKHEEV und TRAYANOV /272/ durch Annahme eines geeigneten Harte-Kugel-Potentials für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen einen Wert von a_{L0} = 6.2 Å, der sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis der RBS-Untersuchungen übereinstimmt. Für Photoelektronen mit 1345 eV kinetischer Energie kann man weiter annehmen, daß λ_{eff} größer ist als der Wert für a_{L0}, so daß für die betrachteten VS-Peaks mit $\theta \leq 54.7°$ der Exponent des zweiten Terms in Gl. (5.11) für Temperaturen in der Nähe von T_m überwiegen sollte (k_1,k_2 sind nicht stark unterschiedlich). Damit folgt

$$\ln \Delta\hat{I}_j(\theta,T) \;\sim\; \frac{a_{L0}}{2\lambda_{eff}\cos\theta} \;\ln\,(T_m - T) \tag{5.12}$$

Das bedeutet, daß eine Auftragung von $\ln \Delta\hat{I}_j(\theta,T)$ über $\ln(T_m - T)$ unter der Voraussetzung, daß das logarithmische Wachstumsgesetz für $\bar{l}(T)$ gilt, eine Gerade mit einer Steigung $a_{L0}/2\lambda_{eff}\cos\theta$ ergeben sollte. Diese Auftragung ist in Abb. 5.17 für die DW-korrigierten VS-Intensitäten des 0°- und 45°-Peaks im $[1\bar{1}0]$-Azimut gezeigt.

In Abb. 5.17 lassen sich drei Bereiche unterscheiden. Bei tieferen Temperaturen bis $\simeq 520\,K$ ein Bereich I mit vernachlässigbarer (0°-Peak) oder kleiner Steigung (45°-Peak), zwischen $\simeq 530\,K$ und $570\,K$ ein Bereich II mit einer größeren Steigung, bei dem die Daten jedoch eine gewisse Abweichung vom linearen Verhalten zeigen, und oberhalb von $\simeq 580\,K$ ein ausgedehnter linearer Bereich III. In diesem Bereich

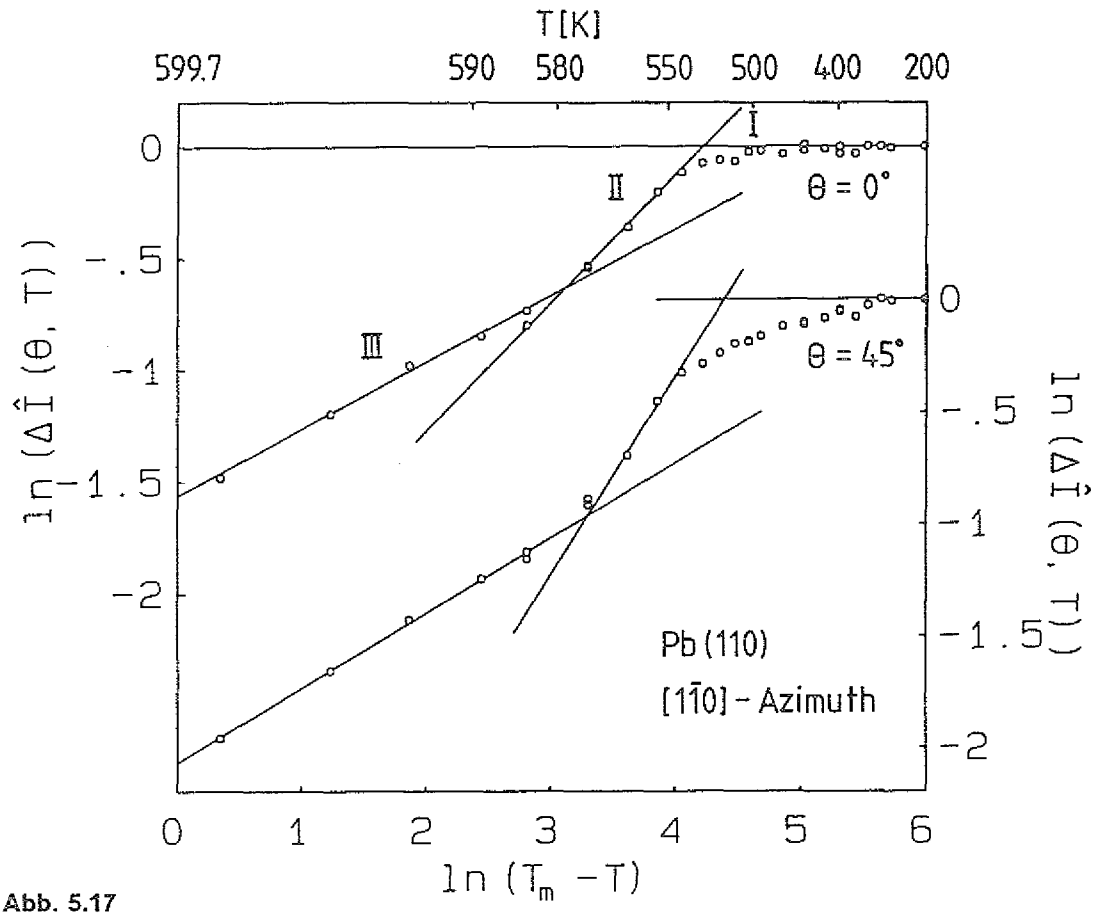


Abb. 5.17

Auftragung von ln $\Delta\hat{I}_i(\theta,T)$ gegen ln($T_m - T$) für den 0°- (obere Kurve) und 45°-Peak (untere Kurve) im [1$\bar{1}$0]-Azimut. Die drei verschiedenen Bereiche sind durch Geraden gekennzeichnet.

III ist eindeutig das logarithmische Wachstumsgesetz für die ungeordnete Schicht $\bar{I}(T)$ erfüllt, so daß oberhalb von 580 K Oberflächenschmelzen auftritt. Dies ist auch der Bereich, der vornehmlich in den RBS-Untersuchungen der Pb(110)-Oberfläche in gleicher Weise interpretiert wurde /198,199,205/. Aus den Geraden in Bereich III findet man Steigungen von 0.29 und 0.38 für den 0°- und 45°-Peak. Mit den vorhandenen Werten von a_{L0} (4.68 Å, 6.2 Å, 6.3 Å) ergibt sich daraus ein λ_{eff} von $\simeq$ 8 - 11Å. Auf den ersten Blick erscheint dieser Wert für λ_{eff} im Vergleich zu den theoretischen Werten für inelastische mittlere freie Weglängen von Elektronen mit diesen kinetischen Energien, die typischerweise zwischen 30 und 50 Å liegen (siehe unten), sehr niedrig. Um diesen Wert für λ_{eff} zu erklären, wurde das Zusatzexperiment mit K auf Pb(110) durchgeführt /266/.

Wie in Abb. 5.15 erkennbar ist, werden die VS-Intensitäten durch die K-Adschicht gedämpft. Für einen einzelnen VS-Peak resultiert diese Dämpfung aus inelastischen Streuprozessen und elastischer Vielfachstreuung (Defokussierung) in der K-Adschicht. Da diese beiden Streumechanismen unabhängig voneinander sind, läßt sich $\lambda_{eff}^{-1} = \lambda_{el}^{-1} + \lambda_{in}^{-1}$ schreiben, wobei λ_{el} und λ_{in} die elastischen und inelastischen mittleren freien Weglängen der Elektronen sind. Für die Dämpfung eines VS-Peaks beim Winkel θ folgt dann /266/

$$\Delta I(\theta, \theta_K) \quad = \quad \Delta I(\theta, \theta_K = 0) \ \exp\left[-\frac{d_0 \theta_K}{\lambda_{eff} \cos\theta} \right] \tag{5.13}$$

wobei d_0 die Dicke der K Monolage und θ_K der K-Bedeckungsgrad ist. Bei der weiteren quantitativen Auswertung wurde für die Anzahl der K-Atome von $6.48 \times 10^{14} \frac{Atome}{cm^2}$ in der Monolage eine quasi-hexagonale Struktur auf der Pb(110)-Oberfläche angenommen. Dann ergibt sich in dieser Struktur ein K-K Abstand von 4.2 Å, der gleichzeitig als Dicke d_0 der K Monolage verwendet wurde. Aus Gl. (5.13) läßt sich damit λ_{eff} bei einer Auftragung $\ln \Delta I(\theta, \theta_K)$ gegen $\theta_K / \cos\theta$ ermitteln. Dies ist in Abb. 5.18a für den 0°- und die $\pm$ 45°-Peaks im $[1\bar{1}0]$-Azimut aus Abb. 5.15 gezeigt. Dabei entsprechen die Datenpunkte den in Abb. 5.15 angegebenen Bedeckungen. Während die Intensitäten für Bedeckungen $\theta_K < 1$ annähernd auf einer Geraden liegen, weichen die Werte für $\theta_K = 2.2$ deutlich davon ab. Dies läßt Zweifel an der Annahme aufkommen, daß K-Multischichten bei Raumtemperatur lagenweise aufwachsen. Aus diesem Grund wurden die Werte für $\theta_K = 2.2$ bei der weiteren Auswertung ignoriert. Aus der Anpassung einer Geraden an die Daten in Abb. 5.18a findet man $\lambda_{eff} = (7 \pm 1)$ Å für $d_0 = 4.2$ Å. Dieser Wert für λ_{eff} von Photoelektronen mit 1345 eV in der "ungeordneten" K-Schicht liegt in der gleichen Größenordnung wie der ermittelte Wert für λ_{eff} in der ungeordneten Pb-Schicht. Es bestehen natürlich gewisse Unterschiede zwischen den Werten, da Pb bei gleichen Energien ein wesentlich stärkerer Vorwärts-Streuer ist als K (Faktor 5 höhere Intensität bei $\theta = 0$) /269/. Außerdem muß man annehmen, daß die K-Schicht auf der Pb(110)-Oberfläche nicht vollkommen ungeordnet ist. Dies erkennt man an den LEED-Überstrukturen für $\theta_K \simeq 0.3$ und $\theta_K \simeq 0.5$ (vgl. Abb. 5.14). Daher kann die K-Schicht noch zusätzliche schwache Beiträge zu den VS-Intensitäten liefern.

Aus dieser Messung konnte ebenfalls ermittelt werden, welcher der beiden Streumechanismen der dominierende Prozeß bei der Dämpfung der VS-Intensitäten bei XPD ist. Dazu wurde die unkorrigierte Intensität der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen im

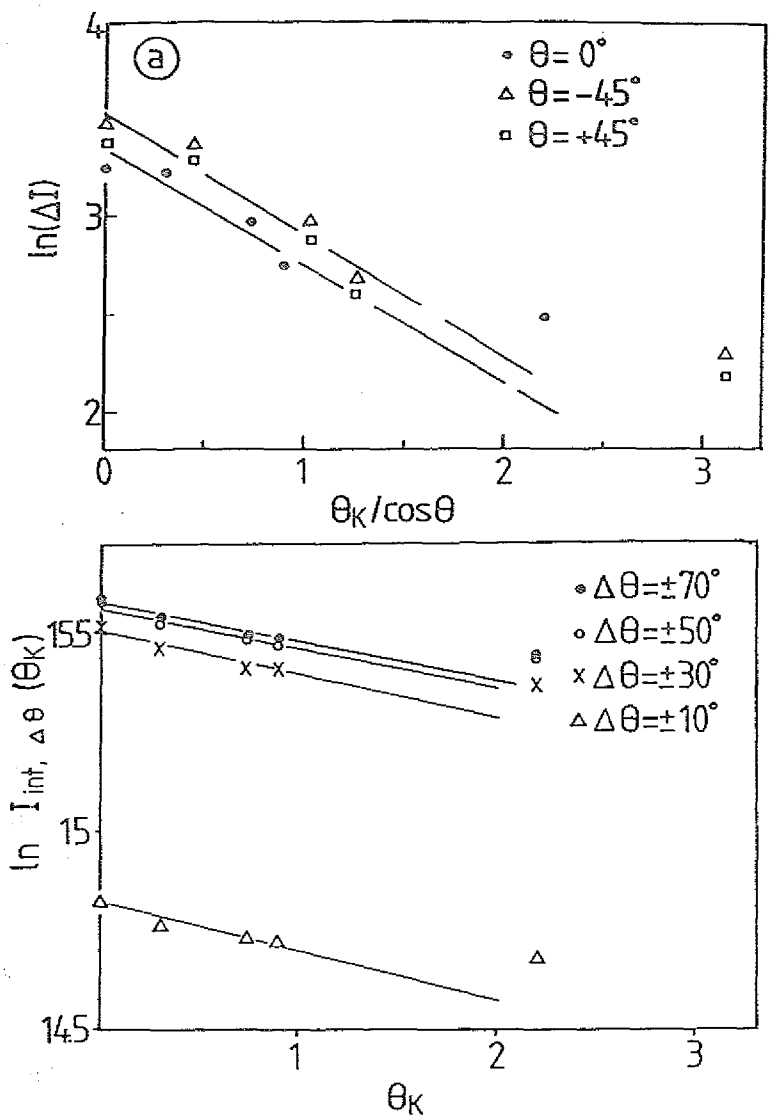


Abb. 5.18

a) Halblogarithmische Auftragung der Intensität $\Delta I(\theta, \theta_K)$ der 0°- und ±45°-Peaks im [1$\bar{1}$0]-Azimut gegen die K-Bedeckung θ_K dividiert durch $\cos\theta$. b) Halblogarithmische Auftragung der gesamten $Pb4f_{7/2}$ Intensität $I_{int,\Delta\theta}$ (integriert über einen gewissen Winkelbereich θ) gegen die K-Bedeckung θ_K.

[1$\bar{1}$0]-Azimut (vgl. Abb. 5.11a) aufintegriert. Die Vernachlässigung des Untergrunds spielt keine merkliche Rolle, da dieser bei Energien oberhalb des $4f_{7/2}$-Niveaus sehr niedrig ist. Die Dämpfung der Gesamtintensität in diesem Azimut wird im wesentlichen durch λ_{in} bestimmt, da sich elastische Streueffekte, die nur Richtungsänderungen hervorrufen, in erster Näherung herausmitteln. Die unkorrigierte Intensität $I(\theta, \theta_K)$ ist deshalb gegeben durch

$$\Delta I(\theta, \theta_K) \quad = \quad \Delta I(\theta, \theta_K = 0) \ \exp[-\frac{d_0 \theta_K}{\lambda_{in} \cos\theta}] \tag{5.14}$$

und nach Integration

$$\int_{\Delta\theta} d\theta \, [I(\theta, \theta_K)]^{\cos\theta} \quad = \quad \int_{\Delta\theta} d\theta \, [I(\theta, \theta_K = 0)]^{\cos\theta} \ \exp(-\frac{d_0 \theta_K}{\lambda_{in}}) \tag{5.15}$$

oder

$$\Delta I_{\mathrm{int},\,\Delta\theta}(\theta_K) \quad = \quad \Delta I_{\mathrm{int},\,\Delta\theta}(\theta_K = 0) \ \exp(-\frac{d_0 \theta_K}{\lambda_{in}}) \tag{5.16}$$

Für die experimentellen Polarwinkelverteilungen der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen wurden nun Integrationen über Winkelbereiche $\Delta\theta = \pm 10°, \pm 30°, \pm 50°$ und $\pm 70°$ durchgeführt und dann als $\ln \Delta I_{\mathrm{int},\,\Delta\theta}(\theta_K)$ über θ_K aufgetragen. Dies ist in Abb. 5.18b gezeigt. Für Bedeckungen $\theta_K < 1$ lassen sich die Daten wiederum durch Geraden verbinden. Man erkennt weiter, daß diese Geraden nicht parallel zueinander liegen und die Steigung mit wachsendem Integrationsbereich abnimmt. Jedoch wird für große Integrationsbereiche ($\pm 50°, \pm 70°$) eine annähernd gleiche Steigung ermittelt. Aus diesen Steigungen folgt ein λ_{in} von (45 ± 5) Å.[30] Da die Intensitäten über einen großen Winkelbereich im $[1\bar{1}0]$-Azimut aufintegriert wurden und der Analysator senkrecht zu dieser Richtung einen größeren Akzeptanzwinkel aufweist, kann man annehmen, daß der Fehler der dadurch entsteht, daß nicht über den gesamten Halbraum integriert wird, nicht allzu groß ist. λ_{in} ist deshalb in erster Näherung die inelastische mittlere freie Weglänge.

Aus den Werten für λ_{eff} und λ_{in} findet man weiter $\lambda_{el} = (8 \pm 4)$ Å. Diese Werte lassen sich nun mit theoretischen Werten vergleichen. Neuere Berechnungen für λ_{in} in K bei 1345 eV ergeben $\lambda_{in} = 60$ Å /273/. Werte für λ_{el} wurden im Rahmen der Theorie der Elektronenmikroskopie für 1 keV Elektronen in Al und Cu berechnet /274/. Dabei wurde $\lambda_{el}(Al) = 13$ Å und $\lambda_{el}(Cu) = 6.4$ Å ermittelt. Berücksichtigt man die Unsicherheiten in diesem XPD-Experiment, so wird die Größenordnung der Werte für λ_{in} und λ_{el} richtig wiedergegeben. Daraus läßt sich eindeutig erkennen, daß der domi-

---

30 Der mittlere Fehler dieses Wertes wird hauptsächlich durch die Unsicherheiten bei der Bestimmung der K-Bedeckung hervorgerufen.

nierende Prozeß, der zu einer Reduzierung der VS-Intensitäten in XPD-Experimenten mit Volumenkristallen führt, die elastische Vielfachstreuung (Defokussierung) der Elektronen im Kristall ist. Deshalb können SSC-Rechnungen die Spektren nur qualitativ beschreiben.

Aus dem K/Pb(110)-Zusatzexperiment läßt sich somit der Wert $\lambda_{eff} = 8 - 11$ Å für $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen bei 1345 eV erklären. Das bedeutet dann auch, daß die in Gl. (5.12) eingesetzte Korrelationslänge a_{L0} von $\simeq 5 - 6$ Å in diesem XPD-Experiment richtig wiedergegeben wird. Dabei kann jedoch kein genauer Wert für a_{L0} aus den XPD-Daten abgeleitet werden, da der genaue Wert für λ_{eff} in Pb in diesem Experiment nicht ermittelt werden konnte.

Bisher wurden nur die VS-Peaks im $[1\bar{1}0]$-Azimut betrachtet. In Abb. 5.19 ist nun ein Vergleich des 45°$[1\bar{1}0]$- und des 54°$[001]$-Peaks in der Auftragung gemäß Gl. (5.12) gezeigt. Beim 54.7°$[001]$-Peak lassen sich ebenfalls wieder die drei unterschiedlichen Bereiche identifizieren. Das Auftreten des linearen Bereichs beim 45°$[110]$-Peak über einen relativ großen Temperaturbereich ($\simeq 20\,K$) bedeutet, daß in Gl. (5.11) a_{L0} wesentlich größer als $a_{L[1\bar{1}0]}$ sein muß, wenn man die Werte für a_{L0} und λ_{eff} einsetzt. In einer Rechnung mit $a_{L0} = 4.68$ Å und $\lambda_{eff} = 9.5$ Å wurde nun aus Gl. (5.11) ermittelt /204/, daß $a_{L[1\bar{1}0]} \lesssim 2$ Å sein muß, damit der Grenzfall Gl. (5.12) erfüllt ist. In Abb. 5.19 weist der 54.7°$[001]$-Peak im Bereich III eine Steigung von 0.31 auf. Daraus erkennt man sofort, daß für diesen Peak Gl. (5.12) nicht gelten kann, da sich in diesem Fall die Steigungen des 45°$[1\bar{1}0]$- und des 54.7°$[001]$-Peaks wie $\frac{\cos 45°}{\cos 54.7°} = 1.20$ verhalten sollten. Es ergibt sich jedoch ein Verhältnis von $\simeq 0.9$. Daher ist für den $[001]$-Azimut der Grenzfall, daß a_{L0} wesentlich größer als $a_{L[001]}$ ist, in Gl. (5.11) nicht erfüllt. Aus Rechnungen zu Gl. (5.11) ergab sich für diesen Fall $a_{L[001]} \simeq 3.5$ Å. Berechnet wurden von LÖWEN und BEIER /177/ im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie unter der Voraussetzung, daß $a_{L0} = 4.68$ Å ist, $a_{L[001]} = 3.80$ Å und $a_{L[1\bar{1}0]} = 2.66$ Å. Dies sind die einzigen theoretischen Werte, da in der neueren Rechnung von MIKHEEV und TRAYANOV /271/ keine Werte für $a_{L[001]}$ und $a_{L[1\bar{1}0]}$ angegeben wurden. Die hier im Experiment abgeschätzten Werte stimmen relativ gut mit den berechneten Werten überein. Die Ordnung nimmt somit im $[1\bar{1}0]$-Azimut mit steigender Temperatur schneller ab als im $[001]$-Azimut, wie dies auch von der Theorie vorhergesagt wird. In diesem XPD-Experiment wird daher die Anisotropie des Oberflächenschmelzens für die fcc(110)-Oberfläche deutlich.

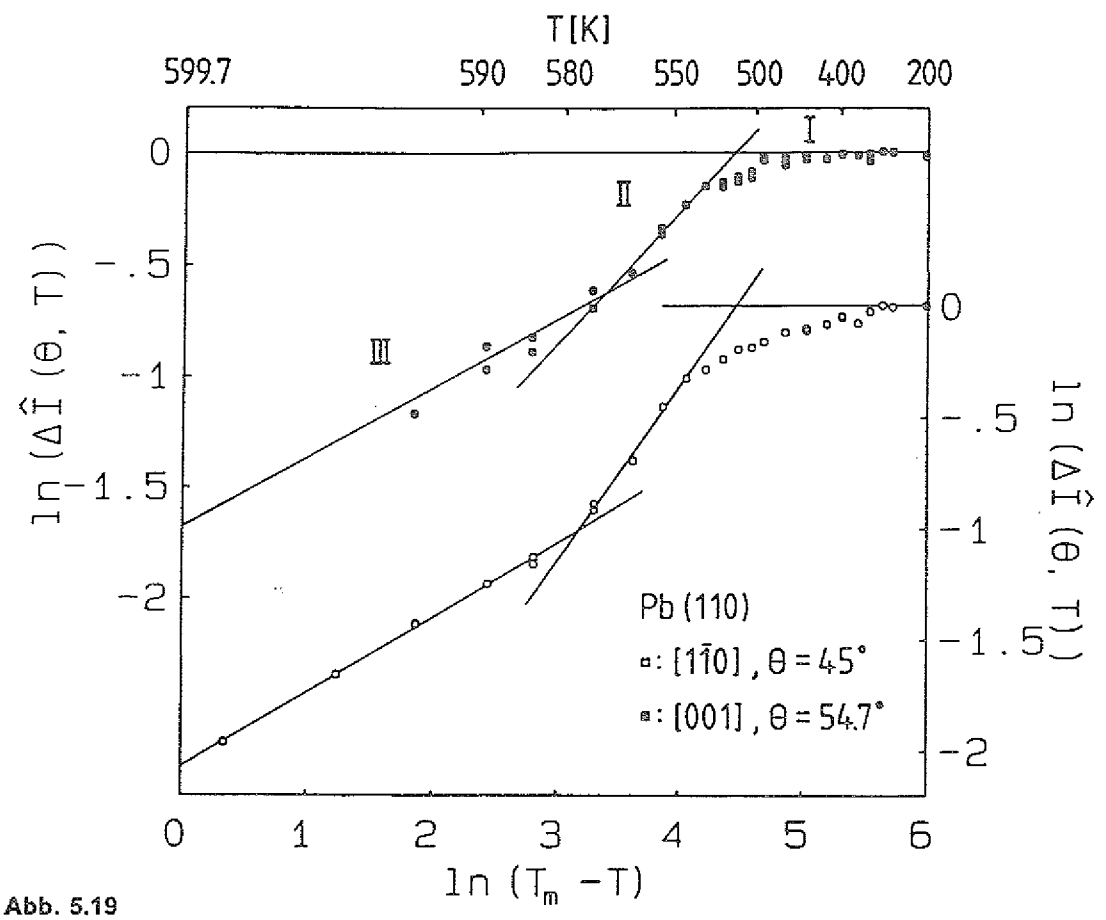


Abb. 5.19

Auftragung von $\ln[\Delta\hat{I}(\theta,T)]$ über $\ln(T_m - T)$ für den 54°[001]- (obere Kurve (▪)) und den 45°[1$\bar{1}$0]-Peak (untere Kurve (▫)). Die verschiedenen Bereiche sind durch Geraden gekennzeichnet.

Da die Korrelationslänge in [1$\bar{1}$0]-Richtung und damit der Übergangsbereich zwischen geordnetem Kristall und ungeordneter Schicht in diesem Azimut (vgl. Abb. 5.16) klein ist, läßt sich aus der Abnahme der VS-Intensitäten für diesen Azimut die Anzahl der angeordneten Atomlagen als Funktion der Temperatur abschätzen. Dazu läßt sich ein zu Gl. (5.13) analoger Ausdruck verwenden:

$$\Delta\hat{I}(\theta,T) = \Delta\hat{I}(\theta, T_0) \exp\left[-\frac{n(T)d_0}{\lambda_{eff}\cos\theta}\right] \tag{5.17}$$

wobei $\Delta\hat{I}(\theta, T_0)$ die Intensität bei $\bar{I}(T = T_0) = 0$ ist und $\bar{I}(T) = n(T)d_0$ gesetzt wurde. $n(T)$ ist die Anzahl der ungeordneten (110)-Ebenen parallel zur Oberfläche, die einen

idealen Abstand von $d_0 = 1.75$ Å haben.[31] Durch Einsetzen eines mittleren Wertes für λ_{eff} von 9.5 Å läßt sich aus Gl. (5.17), bei Benutzung der experimentellen Werte für $\Delta\hat{I}(\theta,T)$, $n(T)$ ermitteln. Diese Auswertung wurde für den 0°$[1\bar{1}0]$-Peak durchgeführt, und die Ergebnisse sind in Abb. 5.20 aufgetragen. Da $\bar{I}(T)$ logarithmisch mit steigender Temperatur wächst, ergibt eine Auftragung von n(T) über $\ln(T_m - T)$ eine Gerade. Aus dieser Abbildung erkennt man, daß bei 599.3 K etwa 8 Monolagen Pb ungeordnet (quasi-flüssig) sind. Dieses Ergebnis macht ebenfalls die Informationstiefe sichtbar, die mit XPD bei diesen Photoelektronen-Energien erreicht wird.

Während der Temperaturbereich III in den Abbn. 5.17 und 5.19 als Oberflächenschmelzen von Pb(110) identifiziert werden kann, ist dies für den Bereich II und für die Abweichung der Intensitäten der Peaks mit $\theta > 0°$ im $[1\bar{1}0]$-Azimut im Bereich I nicht möglich. In den bisherigen Theorien für Oberflächenschmelzen existiert kein Übergang in der Wachstumskinetik für $\bar{I}(T)$, wie er hier und in den RBS-Untersuchungen /199,205/ zwischen 570 und 580 K beobachtet wird. Gerade der Bereich II bis etwa 570 K wurde in unserer früheren LEED-Untersuchung der Pb(110)-Oberfläche intensiv untersucht und als Oberflächenschmelzen interpretiert /202,204/. Jedoch läßt die Interpretation der XPD-Daten und ein Vergleich mit Ergebnissen der früheren Experimente auch eine qualitativ andere Erklärung zu, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

5.3.2 Anisotrope Rauhigkeit

In den Abbn. 5.11 und 5.13 ist erkennbar, daß die VS-Peaks für $\theta > 0°$ im $[1\bar{1}0]$-Azimut schon oberhalb von etwa 350 K von DW-Verhalten abweichen, während die VS-Peaks im $[001]$-Azimut DW-Verhalten bis etwa 500 K zeigen. In diesem Temperaturbereich wurde kürzlich von YANG et al. /230/ mit LEED ein Rauhigkeitsübergang der Pb(110)-Oberfläche beobachtet. In diesem LEED-Experiment zeigte das Profil des (00)-Reflexes als Funktion der Temperatur oberhalb von 360 K eine deutliche Verbreiterung. Aus der Anpassung einer Modellfunktion für Rauhigkeit an die Flanken des Profils für verschiedene Temperaturen konnten diese Autoren eine Rauhigkeitstemperatur von $\simeq 415$ K ermitteln. Unterstützt wird diese Interpretation durch Experimente von HEYRAUD und MÉTOIS /229/, in denen Wachstumsformen von

---

31 Relaxationseffekte in den obersten Atomlagen werden nicht berücksichtigt.

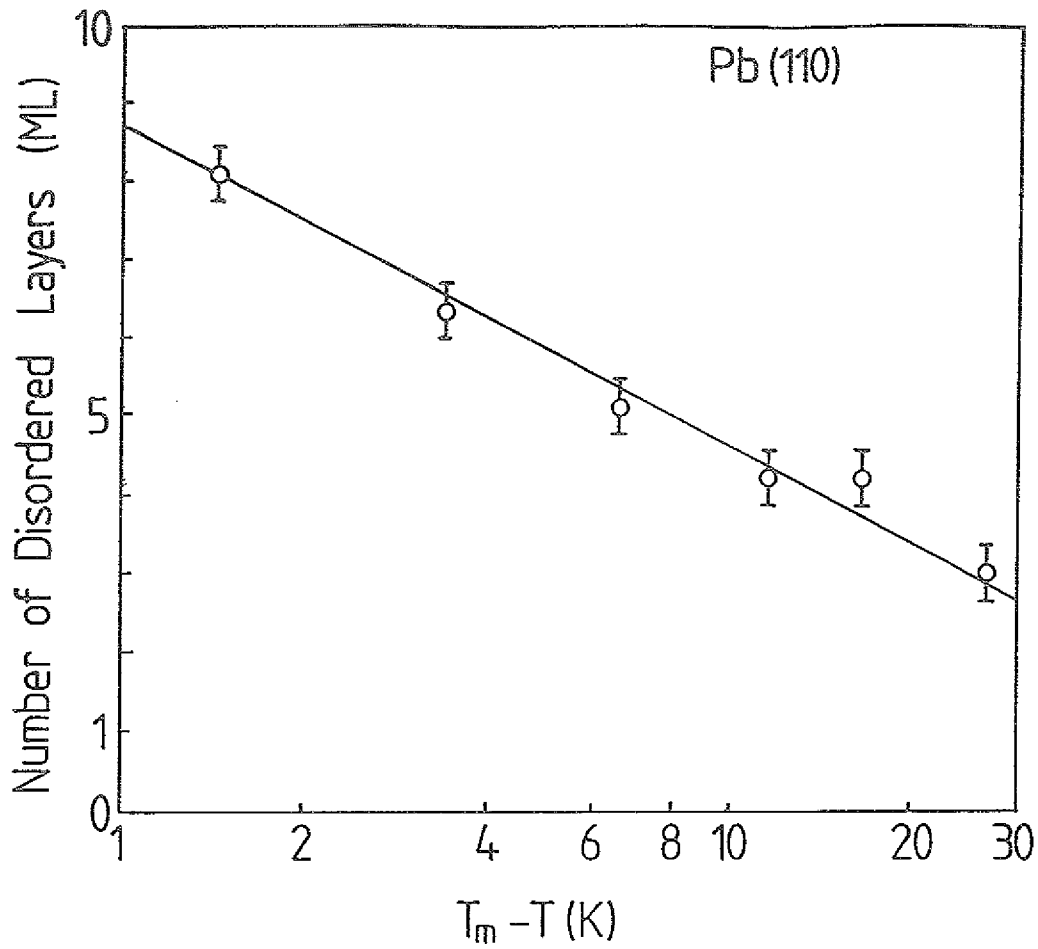


Abb. 5.20

Zahl der ungeordneten Pb(110)-Monolagen n(T) gegen $T_m - T$ auf logarithmischer Skala.

kleinen Pb-Kristalliten als Funktion der Temperatur untersucht wurden. Oberhalb von $\simeq 390\,K$ trat die (110)-Facette nicht mehr in der Wachstumsform auf.[32] Das Fehlen der (110)-Facette in der Wachstumsform wurde von diesen Autoren als Rauhigkeitsübergang der korrespondierende Fläche interpretiert.

Im Hinblick auf die XPD-Daten ergeben sich aus dieser Interpretation sofort zwei Fragen. Erstens, warum ist XPD empfindlich auf Rauhigkeit, d.h. wie beeinflussen

---

32 Oberflächen, die in der Wachstumsform von Kristallen auftreten, müssen auch in der Gleichgewichtskristallform enthalten sein, es treten jedoch nicht alle Oberflächen, die in der Gleichgewichtskristallform enthalten sind auch in der Wachstumsform auf [Satz von Kaischev (siehe z.B./275/)].

Stufen auf der Oberfläche die VS-Intensitäten und zweitens, warum sind die Effekte oberhalb von 350 K nur für Peaks mit $\theta > 0°$ im $[1\bar{1}0]$-Azimut sichtbar?

Die erste Frage wurde bisher noch nicht eindeutig geklärt. In erster Näherung sollte eine rauhe Oberfläche, bei der die Atome im zeitlichen Mittel noch auf Gitterplätzen sitzen, die VS-Intensitäten nicht beeinflussen. Genaueren Aufschluß darüber können vielleicht SSC-Rechnungen von gestuften Oberflächen geben, die im Moment in Vorbereitung sind. Ein möglicher Einfluß von Stufen auf die VS-Intensitäten kann z.B. aus den erhöhten thermischen Schwingungen der Stufenatome resultieren, die zu einer stärkeren Reduzierung der VS-Beiträge der Oberflächenatome führt. Die gleichen Effekte könnte man jedoch auch von erhöhten anharmonischen Schwingungen der Oberflächenatome einer glatten Oberfläche erwarten. Damit läßt sich jedoch nicht die deutliche Verbreiterung der LEED-Spotprofile erklären /230/.

Die zweite Frage läßt sich aus der in Kap. 3 schon erwähnten Untersuchung der Pb-Gleichgewichtskristallform als Funktion der Temperatur von HEYRAUD und MÉTOIS /101/ beantworten. Sie ermittelten den γ-Plot für einen großen Bereich von Orientierungen im Temperaturbereich zwischen 473 und 573 K. Dabei fanden sie schon bei der niedrigsten gemessenen Temperatur von 473 K in der $<110>$-Zone bei der (110)-Orientierung (vgl. Abb. 3.4) "keinen" Cusp mehr, jedoch bis 548 K einen Cusp in der $<100>$-Zone bei der (110)-Orientierung. Wie in Abs. 2.3 diskutiert wurde, verschwindet ein Cusp bei einer Orientierung θ im γ-Plot für alle Orientierungen ϕ gleichzeitig. Deshalb muß bei 473 K bei der (110)-Orientierung in der $<110>$- Zone noch ein *kleiner* Cusp existieren, der jedoch in den Experimenten nicht sichtbar ist. Aus der Diskussion der anisotropen Rauhigkeit der fcc(110)-Facette, in Abs. 2.3 folgt damit, daß die Pb(110)-Facette bei 473 K stark elliptisch ist, mit einer größeren Hauptachse in $[110]$-Richtung. In Abb. 2.10a ist erkennbar, daß die freie Stufenenergie für $<110>$-Stufen in diesem Temperaturbereich wesentlich niedriger ist als für $<001>$-Stufen, so daß auch die Anzahl der $<110>$-Stufen auf der Pb(110)-Oberfläche in diesem Temperaturbereich größer als die Anzahl der $<001>$-Stufen ist. Für die VS-Intensitäten bei XPD bedeutet dies unter der Voraussetzung, daß die VS-Peaks mit $\theta > 0°$ auf Stufen mit unterschiedlichen Orientierungen empfindlich sind (z.B. durch erhöhte thermische Schwingungen der Stufenatome senkrecht zur Stufenkante), daß die Abnahme der VS-Intensitäten für $\theta > 0°$ im $[1\bar{1}0]$-Azimut bei 350 K eine erhöhte Erzeugung von $<110>$-Stufen repräsentiert. Diese Interpretation wird durch die LEED-Spotprofilanalyse des (00)-Reflexes unterstützt, der bei dieser Temperatur eine erste Verbreiterung zeigt /230/. Da der

(00)-Reflex wenig sensitiv auf Orientierungen von Stufen ist, konnte aus dieser Untersuchung die Stufenkonfiguration nicht ermittelt werden, und die erste erhöhte Stufenbildung in einer Richtung wurde schon als Rauhigkeitsübergang interpretiert. Dies läßt sich jedoch nicht mit der Gleichgewichtskristallform von Pb in diesem Temperaturbereich vereinbaren.

Der weitere Verlauf der Rauhigkeit läßt sich dann aus dem Verlauf der freien Stufenenergie in Abb. 2.10a und den VS-Intensitäten in Abb. 5.13 ablesen. Bis etwa 500 *K* werden vornehmlich <110>-Stufen erzeugt, da sie die wesentlich niedrigere freie Stufenenergie haben. Dies stimmt mit Messungen der Austrittsarbeit bei Pb(110) in diesem Temperaturbereich von PAVLOVSKA et al. /207/ überein, die von diesen Autoren als Bildung von langen <110>-Stufen erklärt wurden. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 500 *K* werden dann auch zunehmend <100>-Stufen neben den <110>-Stufen erzeugt, und die VS-Intensitäten in beiden Azimuten nehmen drastisch ab. Aus den Messungen der Pb-Gleichgewichtskristallform folgt weiter, daß der Cusp bei der Pb(110)-Oberfläche zwischen 550 und 570 *K* verschwindet, d.h. in diesem Temperaturbereich sollte der Rauhigkeitsübergang stattfinden. Kurz unterhalb werden, wie aus Abb. 2.10a folgt, sehr viele Stufen in beiden Richtungen erzeugt. Dies ist auch an der starken Abnahme der VS-Intensitäten in beiden Azimuten ablesbar. Oberhalb des Rauhigkeitsübergangs bei etwa 580 *K* beginnt dann Oberflächenschmelzen.

In diese Interpretation der Rauhigkeit im Temperaturbereich von etwa 350 bis 570 *K* läßt sich auch die von uns früher durchgeführte LEED-Untersuchung einbeziehen /202,204/, wenn man annimmt, daß die integralen LEED-Intensitäten in ähnlicher Weise durch das Auftreten von Stufen beeinflußt werden, wie die VS-Streuintensitäten bei XPD. Jedoch ist diese Interpretation bei einer neueren LEED-Untersuchung der Pb(110)-Oberfläche mit spin-polarisierten Elektronen von DÜRR et al. /206/ sehr schwierig. Sie untersuchten die integrale Intensität des (00)-Reflexes und den zugehörigen Asymmetrieparameter als Funktion der Temperatur.[33] Bis etwa 500 *K* beobachteten sie eine exponentielle Abnahme der Intensität gemäß dem DW-Verhalten und darüber eine wesentlich stärkere kontinuierliche Intensitätsabnahme. Jedoch ändert der Asymmetrieparameter bei etwa 520 *K* sprunghaft seinen Wert, mit einer

---

[33] Der Asymmetrieparameter ist im wesentlichen die Differenz zwischen Elektronen mit Spin-auf und Spin-ab.

deutlichen Hysterese beim Aufheizen und Abkühlen der Probe. Dies wurde von den Autoren als diskontinuierliches Schmelzen (Phasenübergang 1.Ordnung) der obersten Atomlage bei 520 K interpretierten. Die sprunghafte Änderung des Asymmetrieparameters, die mit einer diskontinuierlichen strukturellen Änderung verknüpft ist, läßt sich jedoch mit der von uns vorgeschlagenen Interpretation des Rauhigkeitsübergangs der Pb(110)-Oberfläche nur schwer vereinbaren. Wie aus Abb. 2.10a folgt, sollte eine vermehrte Stufenbildung in der Nähe des Rauhigkeitsübergangs (hier oberhalb von etwa 500 K) kontinuierlich geschehen (Rauhigkeitsübergang ist Phasenübergang unendlicher Ordnung). Deshalb sollten sich auch alle experimentellen Parameter, die auf strukturelle Änderungen der Oberfläche empfindlich sind, kontinuierlich ändern. Eine Erklärung für diese unterschiedlichen Ergebnisse wurde bisher nicht gefunden.

Interpretiert man die Ergebnisse für Pb(110) zwischen 350 und 570 K als Rauhigkeit der Pb(110)-Oberfläche, so stellt sich die interessante Frage, ob Rauhigkeit ein natürlicher Vorläufer des Oberflächenschmelzens ist. Bisher gibt es noch keine umfassende Theorie, die beide Phänomene verbindet, und sie werden allgemein als unabhängig betrachtet. Man kann jedoch annehmen, daß bei einer rauhen Oberfläche, die Oberflächenatome stärkere thermische Schwingungen aufweisen, da sie als Stufen- oder Kinkatome weniger Nachbarn haben als auf einer glatten Oberfläche. Nach dem einfachen Lindemann-Kriterium, welches jedoch nur Anhaltspunkte liefern kann, könnte daher eine rauhe Oberfläche bei tieferen Temperaturen schmelzen als eine glatte.

6.0 Anhang: Experimentelles

6.1 Herstellung der periodischen Oberflächenprofile auf Au

Die Au(111)-, Au(100)- und Au(110)- Einkristalle (runde Scheiben von 10 mm Durchmesser und 3 mm Dicke) wurden aus Einkristallrohlingen durch Funkenerosion geschnitten, mechanisch und chemisch poliert, und mit einem Röntgen-Diffraktometer bis auf eine Genauigkeit von etwa 0.1° orientiert /276/. Die Kristallproben besaßen weiter eine gerade Kante entlang einer kristallographischen Richtung parallel zur Oberfläche.

Die 1D periodischen Oberflächenprofile mit einer Periodizität von 5.4 μm und 7 μm wurden mit Hilfe eines lithographischen Verfahrens hergestellt, das nun kurz beschrieben wird (siehe auch /69,129/). Dazu wird Positiv-Lack (AZ 1350 J der Firma Shipley) auf die Probenoberfläche aufgebracht und 30 s geschleudert (5 s bei 50 $U/$ min und 25 s bei 4000 $U/$ min). Danach besitzt der Photolack eine Dicke von etwa 1.5 μm. Durch das Schleudern entsteht am Rand der Probenoberfläche ein dicker Wulst Lack, der ein glattes Anliegen der Liniengitter-Maske verhindert und deshalb zuerst entfernt werden muß. Dazu wird der Photolack zunächst 30 min bei 80°C getrocknet. Danach wird der Rand der Probe 3 min belichtet und dann bei Raumtemperatur in einer Mischung aus 50% H_2O (destilliert) und 50% Entwickler (MF 312 der Firma Shipley) solange entwickelt (ca. 2 min), bis sich der Wulst ablöst. Anschließend wird der Photolack nochmals 5 min bei 80°C getrocknet. Die Masken mit den Liniengitter (Fläche der Gitter beträgt $2 \times 2\ mm^2$) werden auf dem Maskenhalter des Belichtungsgeräts und die Probe auf dem Probenteller parallel zu einer festen Achse ausgerichtet. Die mit Photolack bedeckte Probe wird leicht an die Maske gepreßt und 30 s belichtet. Dieser Vorgang wird nacheinander für beide Liniengitter (5.4 μm und 7 μm Periode) durchgeführt, so daß auf einer Probe gleichzeitig Profile mit beiden Periodizitäten vorhanden sind. Im Anschluß wird der Photolack 30 s entwickelt. Im Bereich der Liniengitter bleiben dann Stege aus 1.5 μm dickem Photolack übrig. Um eventuell noch vorhandene Reste von Photolack zwischen den Stegen abzulösen, werden die Proben 5 s in einer Mischung aus 75% HCl und und 25% HNO_3 geätzt. In dieser Mischung wird im wesentlichen nur Au geätzt, so daß Reste von Photolack zwischen den Stegen durch das sich ablösende Au entfernt werden.

Die so vorbereiteten Proben wurden in eine Hochfrequenz-Plasma-Sputteranlage gelegt, in der nach dem Abpumpen ein Druck von $< 10^{-3}\ mbar$ bestand. Die Funktions-

weise der Anlage ist in /129/ genauer beschrieben. Zur Sputterung der Au-Kristalle wurde ein Ar-Plasma bei einem Druck von 6×10^{-2} *mbar* verwendet. Bei einer Hochfrequenzleistung von etwa 5 *W* wurden Sputterzyklen von 20 min durchgeführt, mit 10 minütigen Pausen dazwischen. Die Leistung und die Sputterzeit werden dadurch begrenzt, daß eine starke Erhitzung des Photolacks vermieden werden muß, da dieser sonst seine Struktur ändert und sich nicht mehr von der Probenoberfläche ablösen läßt. Der Grund für diese starke Erhitzung ist wahrscheinlich die schlechte thermische Kopplung des Lacks an die Probe, so daß die durch das Sputtern auftretende Wärme nicht abgeführt werden kann.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei dieser Hochfrequenz-Leistung und dem eingestellten Ar-Druck Sputterraten von etwa 100 Å/ min für den Photolack und etwa 40 Å/ min für Au erzielt wurden. Nach etwa 140 min Sputterzeit traten im Photolack erste Löcher auf, wie sich durch Beobachtung der Probenoberfläche im Interferenzmikroskop feststellen ließ. Damit diese Löcher nicht in die Oberfläche und damit auch in die Profile übertragen wurden, wurde der Sputtervorgang nach dem ersten Auftreten einer größeren Anzahl von Löchern beendet. Der restliche Photolack wurde in einer Mischung aus 80% H_2O_2 und 20% H_2SO_4 abgelöst und die Probe anschließend in H_2O (destilliert) gespült.

Die so erzeugten Au-Oberflächenprofile besaßen Amplituden von 0.25-0.3 μm (Tiefe 0.5-0.6 μm) und steile Profilflanken (annähernd rechteckige Profilform). Deshalb war eine Ausmessung der Amplituden der Profile mit dem Interferenzmikroskop sehr schwierig. Dies gelang erst nach dem Einbau der Proben ins UHV mit Hilfe der Laserbeugung.

6.2 Meßaufbau für die Laserbeugung von den periodischen Obeflächenprofilen auf Au

Nachdem die Au-Oberflächenprofile in der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Weise präpariert worden waren, wurden die Kristalle nacheinander zur Bestimmung der temperaturabhängigen Profilformen mittels der Laserbeugung in eine herkömmliche UHV-Kammer eingebaut.

Abb. 6.1 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Der Basisdruck in der UHV-Kammer betrug etwa 5×10^{-11} *mbar*, der allerdings beim Aufheizen der Proben teilweise bis

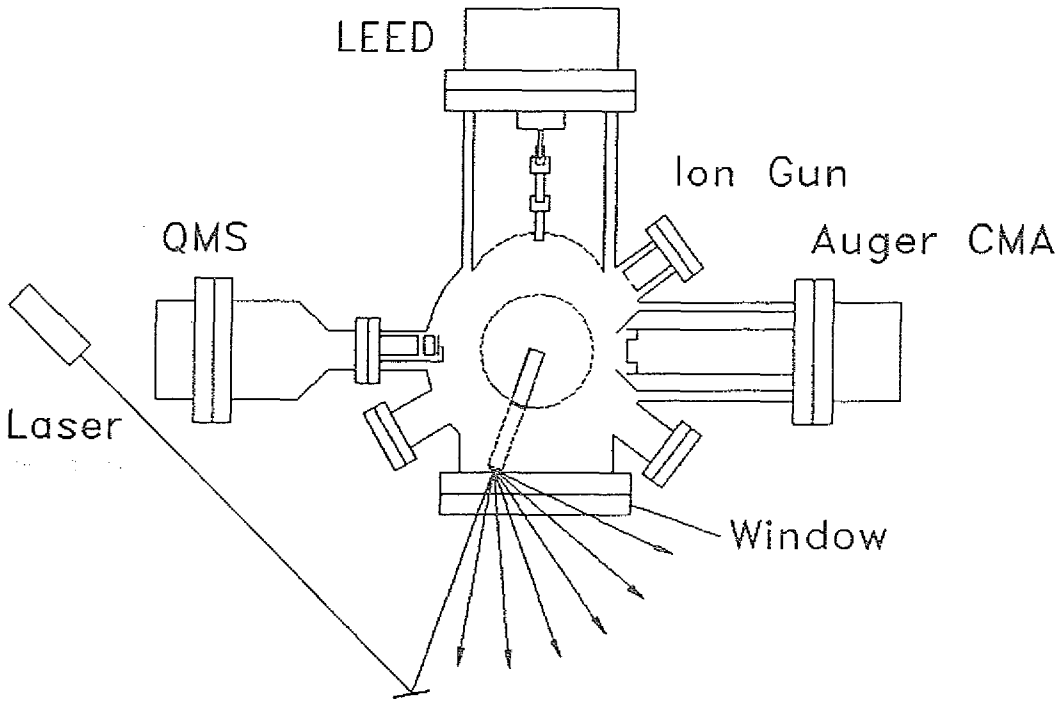


Abb. 6.1

Schematischer Versuchsaufbau für die Laserbeugung von periodischen Oberflächenprofilen in einer Aufsicht (Erläuterungen im Text).

auf Werte von $\leq 1 \times 10^{-8}$ *mbar* anstieg. Zur Kontrolle des Restgases diente ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS). Die Oberflächenstruktur und Oberflächenverunreinigungen konnten mit Hilfe der Beugung von langsamen Elektronen (Low Energy Electron Diffraction: LEED) und mit der Augerelektronen-Spektroskopie (AES) untersucht werden. Dabei wurden die Augerelektronen mit einem zylindrischen Spiegelanalysator (Cylindrical Mirror Analyzer: CMA) detektiert. Weiter konnte die Kristalloberfläche mit einer Ionenkanone (Ion gun) durch Ionenbeschuß gereinigt werden. Die Probe wurde mit Hilfe zweier Ta-Bleche, die in seitlichen Schlitzen des Kristalls befestigt wurden, auf den Probenhalter eines L-förmigen Manipulators (Off-axis Manipulator) montiert. Geheizt wurde die Probe von der Rückseite durch Elektronenbeschuß, wobei die Temperatur über ein Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen wurde, das in einem der Schlitze in der Seite des Kristalls eingeklemmt war.

Nach dem Einbau traten anfänglich Cl, K, C und O als Verunreinigungen auf der Probe auf. Diese konnten durch mehrmaliges Sputtern der Oberflächen für 30 min mit 1 *KeV* Ar-Ionen bei einem Ar-Druck von 2×10^{-4} *mbar* entfernt werden. Beim erstmaligen Heizen auf Temperaturen oberhalb von etwa 1000 K segregierte Ca aus dem Volumen an die Oberfläche. Dieses Ca konnte durch wiederholte Heiz- und Sputterzyklen (1 *keV* Ar-Ionen) so weit reduziert werden, daß es für die Zeit der Messung der Profilform mit dem Laser (siehe unten) keine Rolle spielte. Nach längerem Heizen (mehrere Stunden) auf hohe Temperaturen traten nur geringe Mengen von C auf der Probenoberfläche auf.

Zur Messung der Profilformen wurde bei einer bestimmten Probentemperatur von außen ein Laserstrahl (He-Ne Laser mit 10 mW Leistung; Wellenlänge 0.6328 μm) durch ein Glasfenster (siehe Abb. 6.1) auf das Oberflächenprofil gerichtet. Da für eine genaue Bestimmung der Profilform die Intensität von möglichst vielen Beugungsordnungen gemessen werden muß (vgl. Abs. 3.2), wurde die Probe mit Hilfe eines dafür konstruierten Schlittens bis etwa 20 *mm* vor das Fenster gefahren (vgl. Abb. 6.1). Dadurch konnten alle aus der Oberfläche austretenden Beugungsordnungen aufgenommen werden. Der Laserstrahl wurde über einen Spiegel so justiert, daß der Strahl senkrecht auf die Probenoberfläche fiel. Mit einer Photodiode wurden nacheinander die Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen aufgenommen und als y-Wert auf einem Schreiber aufgezeichnet. Das Signal für den x-Wert auf dem Schreiber bildete dabei der Spannungsabfall an einem Widerstandsdraht, der sich proportional zur Bewegung der Photodiode änderte.

Die Oberflächenprofile waren anfänglich nach der Präparation noch leicht asymmetrisch, d.h. es bestanden kleinere Unterschiede zwischen den Breiten der beiden Halbperioden der Profile. Dies ließ sich leicht aus dem großen Fehler erkennen, der bei der Anpassung von berechneten symmetrischen Profilen (Trapez, Sinusprofil, usw.) an die experimentellen Profile auftrat. Um diese Symmetrie zu erreichen, wurden die 5.4 μm Profile für etwa 30 min auf 1123 K geheizt. Danach waren die Profile symmetrisch und hatten den quasi-stationären Zustand (vgl. Abs. 3.1) angenommen. Die Profilamplituden betrugen dann noch etwa 0.18-0.2 μm. Da die zeitliche Änderung der Profilform durch Oberflächen-Selbstdiffusion umgekehrt proportional zur 4.Potenz der Periodizität des Profils ist (vgl. Gl.(2.32)) wurde die Symmetrie für das 5.4 μm Profil im allgemeinen eher erreicht. Deshalb wurde zuerst dieses Profil bei verschiedenen Temperaturen ausgemessen, dabei aber gleichzeitig das 7 μm Profil kontrolliert. Nachdem dieses ebenfalls symmetrisch war, wurden die Mes-

sungen an diesem Profil durchgeführt. Nach Abschluß der Messungen wurde der Kristall ausgebaut und mit Interferenz-, Rasterelektronen- und Rastertunnelmikroskopie untersucht.

6.3 Meßaufbau für das XPD-Experiment

Die Experimente wurden in einer UHV-Kammer durchgeführt, wobei der Rezipient für die spezielle Anforderung von XPD, d.h. die Aufnahme der Polarwinkelverteilungen der Röntgen-Photoelektronen, neu konstruiert worden war.

Abb. 6.2 zeigt die geometrische Anordnung der wichtigsten Komponenten in einem vertikalen Schnitt durch die Analysenebene. Die Probe befindet sich auf einem sog. *On-Axis*-Manipulator, d.h. sie befindet sich im Zentrum der Analysenebene. Zur Erzeugung der Röntgen-Photonen dient eine Twin-Röntgenröhre (Dual X-ray-Tube) mit zwei Anoden aus Mg und Al, die intensive K_α-Strahlung bei 1253.6 *eV* (Mg) und 1486.6 *eV* (Al) liefern. Bei den Messungen kann jeweils zwischen diesen beiden Energien ausgewählt werden. Zur Durchführung von AES dient eine 3 kV Elektronenkanone (Electron gun). Die Auger- oder Röntgen-Photoelektronen werden in einem Halbkugelanalysator (Hemispherical Analyzer) mit vorgeschalteter elektronenoptischer Linse energieaufgelöst detektiert. Der Winkel zwischen der Rotationsachse der Probe und der Zylinderachse der Linse des Analysators beträgt 90° und zwischen der Rotationsachse der Probe und der Röntgenröhre 35°. Diese Geometrie ist in dem Einsatz in Abb. 6.2 noch einmal deutlicher dargestellt. Neben diesen Geräten enthält die UHV-Kammer ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse des Restgases und eine Penning-Sputterquelle (Sputterquelle mit *kalter* Kathode) zur Reinigung der Probenoberfläche. In der UHV-Kammer herrscht ein Basisdruck von $\leq 1 \times 10^{-10}$ *mbar*, der jedoch beim Heizen der Pb-Probe bis auf $\simeq 3 \times 10^{-9}$ *mbar* anstieg.

Der Halbkugelanalysator mit einem Radius von 100 *mm* besitzt einen rechteckigen Eintrittsspalt ($4 \times 8\ mm^2$), wobei die schmale Seite, d.h. die energiedispersive Richtung, senkrecht zur Rotationsachse der Probe liegt. Die Energieauflösung für die Photoelektronen beträgt bei einer Durchlaßenergie von 125 *eV* und verwendeter Mg- oder Al-K_α Strahlung etwa 2.5 *eV*. Für die Winkelauflösung des Analysators wurde in einem Vorversuch mit einer Ni(110)-Probe, die sehr scharfe XPD-Strukturen zeigte, ein Wert von $\lesssim 2°$ ermittelt.

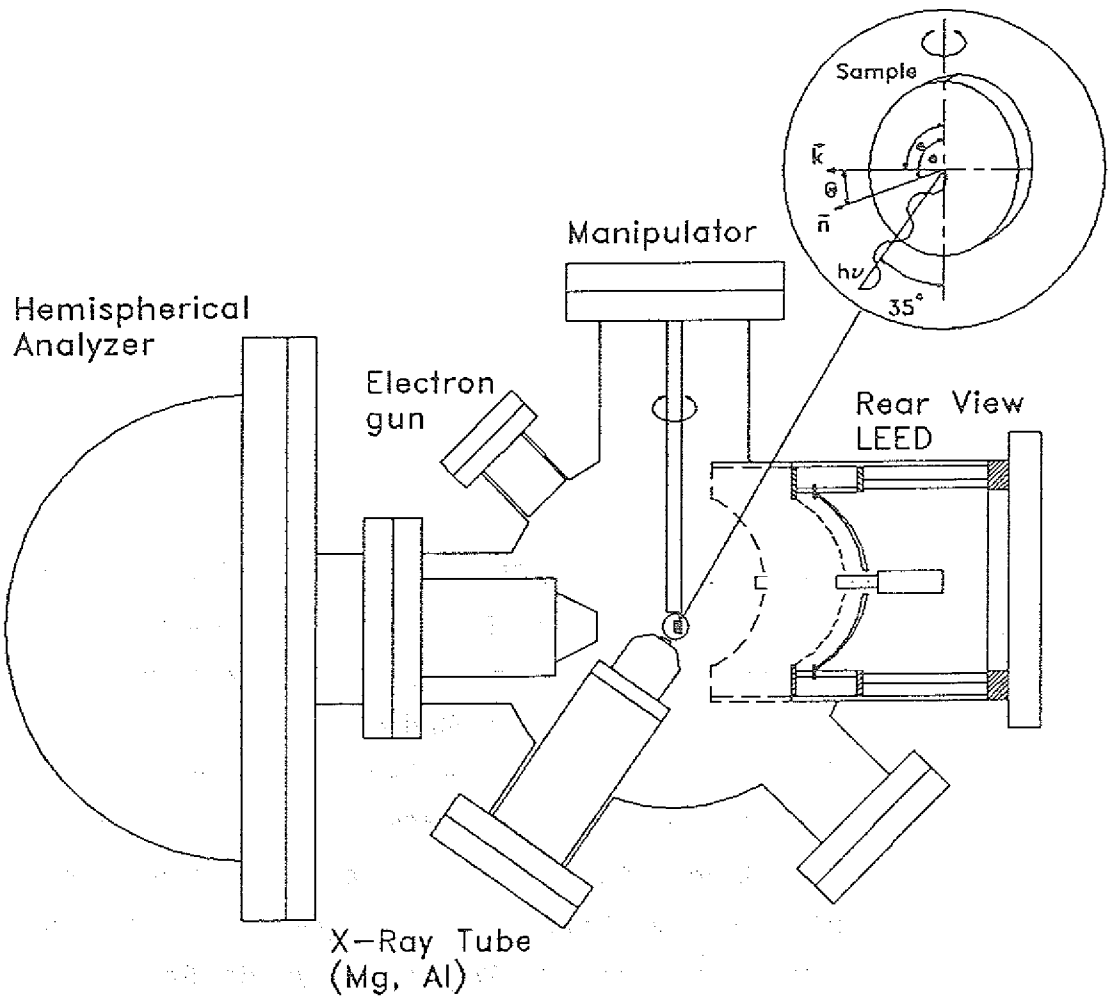


Abb. 6.2

Geometrische Anordnung der wichtigsten Komponenten für Polar-XPD in einem vertikalen Schnitt (Erläuterungen im Text).

Die Einkristalle werden so auf den Probenhalter montiert, daß ein bestimmter Azimut senkrecht zur Rotationsachse der Probe liegt. Die Probenoberfläche liegt dabei genau in der Rotationsachse. Die azimutale Orientierung der Probe wird im UHV mittels LEED kontrolliert.[34] Die LEED-Optik ist eine verschiebbare *Rear-View* 3-Gitter-LEED-Optik, die aus dem Zentrum der Analysenebene zurückgezogen werden kann (siehe Abb. 6.2). Um die Nullposition ($\theta = 0°$) kann die Probe $\pm$ 70° vor

[34] Mittlerweile ist es möglich den Azimut der Probe im UHV zu verändern und mit LEED in-situ zu kontrollieren.

dem Spektrometer gedreht werden. Die Drehung der Probe wird von einem Schrittmotor geleistet, der außen am Manipulator befestigt ist. Dabei sind minimale Winkelschritte von 0.25° möglich. Der Schrittmotor wird von einem Computer gesteuert, der auch gleichzeitig über ein Interface zur Aufnahme der Elektronenintensitäten und zur weiteren Datenverarbeitung benutzt wird.

Die Messungen der Polarwinkelverteilungen der Photoelektronen werden folgendermaßen durchgeführt. Der Kristall wird in eine beliebige Anfangsposition gedreht [typischerweise $+(-)70°$]. Vom Computer lassen sich bis zu zehn verschiedene Energien vorgeben, für die die Elektronenintensität gemessen wird (Zeit für Messung wird vorgegeben). Dabei werden z.B. Energien der Intensitätsmaxima von Rumpfniveaus im XPS-Spektrum ausgewählt. Bei der hier vorliegenden Energieauflösung des Analysators spielen leichte Energieverschiebungen dieser Maxima während der Messung kein Rolle. Nach der Intensitätsmessung wird die Probe um einen definierten Winkel (typischerweise 0.25 oder 0.5°) weiter gedreht und wiederum alle Energien gemessen. Nach einem gesamten Winkeldurchlauf wird die Anfangsposition wieder eingenommen und die Intensitäten beim nächsten Winkeldurchlauf zu den vorherigen addiert. Dabei wird nach jedem Winkeldurchlauf kontrolliert, ob die gleiche Anfangsposition wieder eingenommen wird. Typischerweise werden zwischen vier und zehn Winkeldurchläufe aufaddiert, um eine gute Statistik der Intensitäten zu erreichen.

Der Pb(110)-Kristall (Scheibe mit 10mm Durchmesser und 3mm Dicke) wurde aus einem Einkristallrohling durch Funkenerosion geschnitten, mechanisch und chemisch poliert, und mit einem Röntgen-Diffraktometer bis auf eine Genauigkeit von 0.1° orientiert /276/. Nach dem erstmaligen Einbau des Kristalls ins UHV zeigten sich mit AES nur C und O als Oberflächenverunreinigungen. Diese konnten jedoch durch mehrmaligen Ionenbeschuß der Probenoberfläche für 5 min mit $2\,keV$ Ar-Ionen bei einem Ar-Druck von $2 \times 10^{-4}\,mbar$ entfernt werden. Nach dieser erstmaligen Reinigung und nachfolgendem Heizen auf $\simeq 570\,K$ zeigte sich ein einwandfreies LEED-Muster. Nach der erstmaligen Reinigung traten nur noch geringe Mengen 0 als Verunreinigung auf der Probe auf, meist beim Abkühlen der Probe, wenn sie auf höhere Temperaturen geheizt worden war. Dieses Verhalten war auch schon in der früheren LEED-Untersuchung bei Pb(110) beobachtet worden /204/. Diese geringen Mengen 0 wurden durch Ionenbeschuß der Probe für 5 min mit $500\,eV$ Ar- Ionen entfernt.

Der Probenhalter bestand aus einer Kupferplatte ($30 \times 15 \times 1.5\ mm^3$), die über eine Kupferlitze in Kontakt mit einem Flüssig-Stickstoffreservoir war. Damit konnte die Probe bis auf ca. 130 K gekühlt werden. Geheizt wurde die Probe indirekt über einen Mantel-Heizleiter, der in der Kupferplatte eingebettet war. Für die Untersuchung des Pb-Kristalls in der Nähe des Schmelzpunktes war eine genaue Temperaturkontrolle entscheidend. Die Temperatur der Probe wurde deshalb unabhängig durch zwei Eisen-Konstantan-Thermoelemente gemessen. Das eine war an der Kupferplatte befestigt und das andere wurde in einen Schlitz in der Seite des Kristalls geklemmt. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermoelementen betrug weniger als 1 K. Als Referenztemperatur für die Temperatursteuerung wurde jedoch immer die Temperatur der Kupferplatte gewählt. Schwankungen der Raumtemperatur wurden durch ein Referenzthermoelement in Eiswasser kompensiert. Nach den Messungen wurde das Thermoelement über den Schmelzpunkt von Pb (600.7 K) geeicht.

7.0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Temperaturverhalten der Struktur von Festkörperoberflächen und die Verbindung von Oberflächenstruktur und Anisotropie der spezifischen freien Oberflächenenergie untersucht. Dazu wurde die Form von eindimensionalen periodischen Oberflächenprofilen mit Wellenlängen von 5-7 μm und Amplituden von 0.05-0.2 μm auf Au(111)-, Au(100)- und Au(110)-Oberflächen entlang einer bestimmten kristallographischen Zone mit Laserbeugung, Interferenz-, Rasterelektronen- und Rastertunnelmikroskopie ausgemessen. Ferner wurde das Temperaturverhalten der Pb(110)-Oberfläche über einen großen Temperaturbereich bis nahe an den Schmelzpunkt mit der Röntgen-Photoelektronenbeugung untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Au(111)-Profile entlang der $<112>$-Zone zeigen im Temperaturbereich zwischen 1023 und 1173 K (Schmelzpunkt: $T_m = 1338\,K$) ausgedehnte flache Bereiche mit (111)-Orientierung, die durch einen Cusp in der spezifischen freien Oberflächenenergie γ (unstetige Ableitung von γ nach den Winkelvariablen) bei dieser Orientierung hervorgerufen werden. Das bedeutet, daß die (111)-Oberfläche bei Temperaturen von $\leq$ 1173 K *nicht* thermodynamisch rauh ist.

- Aus den Rastertunnelmikroskop- (RTM-)Aufnahmen erkennt man, daß die Au(111)-Profile entlang der $<112>$-Zone neben der (111)-Facette gleichzeitig eine Facette mit einer Orientierung besitzen, die etwa 2° neben (111) liegt. Diese Facette entspricht einer vizinalen Fläche, die aus (111)-Terrassen und monoatomaren Stufen besteht, wobei die Terrassenbreiten gerade der längeren Seite der Elementarzelle der rekonstruierten Au(111)-Fläche entspricht, die eine $(23 \times \sqrt{3})$-Rekonstruktion aufweist. Das bedeutet, daß die γ-Funktion neben dem Cusp bei der (111)-Orientierung einen zweiten Cusp etwa 2° neben (111) aufweist. Dies stimmt sehr gut mit einer kürzlich durchgeführten Berechnung der spezifischen Oberflächenenergie für vizinale Oberflächen der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche überein.

- Die Au(100)-Profile entlang der $<110>$-Zone zeigen im Temperaturbereich zwischen 973 und 1173 K flache Bereiche mit (100)-Orientierung, die durch einen Cusp von γ bei dieser Orientierung entstehen. Damit ist auch die (100)-Oberfläche bei Temperaturen von $\leq$ 1173 K *nicht* thermodynamisch rauh.

- Die Flanke der Au(100)-Profile in der $<110>$-Zone ist facettiert, wobei sich nicht alle auftretenden Orientierungen eindeutig bestimmen lassen. In den RTM-Bildern ist ein Bereich mit einem Winkel von $\simeq 4.8°$ bezogen auf (100) erkennbar, welcher der (17,1,1)-Fläche entsprechen könnte. Hinweise warum diese Fläche stabiler als benachbarte Orientierungen sein könnte, gibt eine neuere LEED-Untersuchung der thermischen Facettierung gestufter Au(100)-Oberflächen. In dieser wurde gefunden, daß die (11,1,1)- und die (13,1,1)-Fläche im Gegensatz zu benachbarten Orientierungen nicht facettieren. Dabei wiesen die (100)-Terrassen dieser Flächen eine (5×1) Rekonstruktion auf, mit der längeren Seite der Elementarzelle senkrecht zu den Stufen. Als Begründung für die Stabilität dieser Flächen wurde angegeben, daß die Terrassen der Flächen die (5×1) Elementarzelle aufnehmen können und die Flächen monoatomare äquidistante Stufen besitzen. Diese Eigenschaften besitzt auch die (17,1,1)-Fläche. Ob bei diesen vizinalen Orientierungen neben (100) in der $<110>$-Zone ebenfalls Cusps in der γ-Funktion vorliegen, konnte aus dieser Untersuchung nicht ermittelt werden.

- Aus der Bestimmung der Oberflächenprofile mit Hilfe der Laserbeugung findet man näherungsweise unter der Annahme einer kontinuierlichen γ-Funktion für Au(111) in der $<112>$-Zone eine maximale Anisotropie der γ-Funktion von 6 - 8 % und für Au(100) in der $<110>$-Zone von 0.5 - 1 % in dem gemessenen Temperaturbereich.

- Die aus der γ-Funktion ermittelten relativen Werte für die freie Stufenenergie f_s der vizinalen Oberflächen in beiden Zonen nehmen annähernd linear mit steigender Temperatur ab. Dabei sind die Werte von f_s bei den vizinalen Au(111)-Oberflächen in der $<112>$-Zone wesentlich größer als die bei den vizinalen Au(100)-Oberflächen in der $<110>$-Zone. Dies läßt sich qualitativ dadurch erklären, daß diese vizinalen Au(111)-Flächen monoatomare {210}-artige Stufen besitzen, während bei diesen vizinalen Au(100)-Flächen monoatomare {111}-artige Stufen auftreten.

- Die Au(110)-Profile in der $<100>$-Zone sind oberhalb von 973 K annähernd sinusförmig, d.h. sie werden durch eine nahezu isotrope γ-Funktion in der Nähe der (110)-Orientierung beschrieben. Ob noch ein kleiner Cusp in der γ-Funktion bei dieser Orientierung existiert, konnte aus den experimentellen Profilformen nicht ermittelt werden.

- Die Au(110)-Profile in der $<110>$-Zone sind oberhalb von 973 K im Bereich der (110)-Orientierung abgerundet, und in der Flanke tritt die (111)-Fläche auf. Diese Profilform läßt sich in dem verwendeten Formalismus für γ nicht beschreiben. Aus theoretischen Überlegungen folgt jedoch, daß γ auch bei der (110)-Orientierung in dieser Zone oberhalb von 973 K isotrop ist.

- Aus der nahezu isotropen γ-Funktion bei der (110)-Orientierung folgt, daß die Au(110)-Oberfläche oberhalb von 973 K ($\gtrsim 0.7\ T_m$) entweder schon thermodynamisch rauh ist oder sich nahe an ihrem Rauhigkeitsübergang befindet.

- Bei Pb(110) zeigen die Polarwinkelverteilungen der $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen mit 1345 eV kinetischer Energie im $[1\bar{1}0]$-, [001]- und $[1\bar{1}2]$-Azimut zwischen 208 und 599.3 K ($T_m = 600.7\ K$) ausgeprägte Modulationen in den Intensitäten. Diese lassen sich als Vorwärtsstreuung der Photoelektronen entlang kristallographischer Richtungen im Volumen erklären.

- Die relativen Vorwärtstreu-Intensitäten in den Polarwinkelverteilungen zeigen im unteren Temperaturbereich bis $\simeq 350\ K$ im $[1\bar{1}0]$-Azimut und bis $\simeq 500\ K$ im [001]-Azimut eine exponentielle Abnahme mit steigender Temperatur, was auf Debye-Waller-Effekte zurückzuführen ist. Oberhalb von $\simeq 500\ K$ nehmen alle Vorwärtstreu-Intensitäten wesentlich schneller mit steigender Temperatur ab, was durch eine zunehmende Unordnug der Pb(110)-Oberfldche hervorgerufen wird.

- Aus der Auswertung der relativen Vorwärtsstreu-Intensitäten in einem einfachen Modell auf der Basis eines Landau-Modells für Oberflächenschmelzen der fcc(110)-Oberfläche folgt, daß oberhalb von $\simeq 580\ K$ anisotropes Oberflächenschmelzen auf Pb(110) auftritt. Die quasi-flüssige Schicht wächst dabei in Übereinstimmung mit früheren Experimenten und mit der Theorie logarithmisch mit steigender Temperatur. Die Ordnung in der quasi-flüssigen Schicht nimmt in $[1\bar{1}0]$-Richtung schneller mit steigender Temperatur ab als in [001]-Richtung, was die Anisotropie des Oberflächenschmelzens für die Pb(110)-Oberfläche zeigt. Durch Einsetzen eines Literaturwertes von 4.8 Å für die Korrelationslänge in flüssigem Pb lassen sich die maximalen Korrelationslängen im $[1\bar{1}0]$-Azimut zu ≤ 2 Å und im [001]-Azimut zu $\simeq 4$ Å abschätzen.

- In der quasi-flüssigen Schicht werden die Vorwärtsstreu-Intensitäten der Photoelektronen im wesentlichen durch elastische Vielfachstreuung gedämpft, wie aus einem Zusatzexperiment mit K im Monolagenbereich auf Pb(110) folgt. Dabei findet man für die $Pb4f_{7/2}$-Photoelektronen in K eine elastische mittlere freie Weglänge von (8 ± 4) Å, während die inelastische mittlere freie Weglänge (45 ± 5) Å beträgt.

- Der Temperaturbereich zwischen etwa 350 und 570 K läßt unter Berücksichtigung einer Theorie für die anisotrope Rauhigkeit der fcc(110)-Oberfläche und einer früheren Untersuchung der temperaturabhängigen Pb-Gleichgewichtskristallform qualitativ deuten. Die kleinere Abweichung der Vorwärtsstreu-Intensitäten bei Winkeln größer null im $[1\bar{1}0]$-Azimut vom Debye-Waller-Verhalten oberhalb von $\simeq 350\,K$ resultiert unter der Voraussetzung, daß die Vorwärtsstreu-Intensitäten empfindlich auf das Auftreten von Stufen sind, aus der vermehrten Erzeugung von $< 110 >$-Stufen auf der Oberfläche, d.h. Stufen mit Stufenkanten parallel zur $< 110 >$-Richtung. Bis $\simeq 500\,K$ werden vornehmlich $< 110 >$-Stufen erzeugt, da sie die kleinere freie Stufenenergie haben, und oberhalb auch in zunehmendem Maße dazu senkrechte $< 100 >$-Stufen. Aus der Gleichgewichtskristallform von Pb folgt, daß bei $\simeq 570\,K$ ein Rauhigkeitsübergang vorliegen sollte.

- Im Hinblick auf einen methodischen Aspekt zeigt die hier durchgeführte Untersuchung der Pb(110)-Oberfläche auch, daß die Röntgen-Photoelektronenbeugung sehr gut für die Untersuchung von temperaturabhängigen strukturellen Phasenübergängen an Oberflächen geeignet ist.

8.0 Literaturverzeichnis

1. J.W. Gibbs, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Collected Works (New York: Longmans, Green & Co., 1928) 1, pp.55-353
2. R.C. Tolman, J. Chem. Phys. 16 (1948) 758
3. C. Herring, chapter in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, eds. R. Gomer and C.S. Smith (The University of Chicago Press, 1953), p.5
4. W.W. Mullins, in *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics* (Am. Soc. Metals, Metal Park, Ohio, 1963), p.17
5. C. Herring, Chapter in *The Physics of Powder Metallurgy*, ed. W.E. Kingston, 1.ed. (McGraw-Hill, Book Company, Inc, 1951), p.143
6. J.M. Blakely, *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon Press, 1973)
7. P. Curie, Bull. Soc. min. de France 8 (1885) 145
8. G. Wulff, Zeits. f. Kristallog. 34 (1901) 449
9. C. Herring, Phys. Rev 82 (1951), 87
10. L.D. Landau and E.M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Vol.1 (Pergamon, Oxford 1980)
11. M. Wortis, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Vol.7, eds. R. Vanselow and R. Howe (Springer Verlag, Berlin 1988), p.367
12. A.F. Andreev, Sov. Phys JETP 53 (1981), 1063
13. F.C. Frank, in *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics* (Am. Soc. Metals, Metal Park, Ohio, 1963), p.1
14. N.A. Gjostein, Acta Met. 11 (1963) 969
15. E.E. Gruber and W.W. Mullins, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 875
16. H.B. Callen, *Thermodynamics* (John Whiley & Sons, Inc., New York, 1960), p.146ff
17. M.E. Fisher, J. Math. Phys. 5 (1964), 944
18. H. van Beijeren and I. Nolden, in *Structure and Dynamics of Surfaces II*, eds. W. Schommers and P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin, 1987), p.259
19. N.K. Adam, *Physics and Chemistry of Surfaces*, (Oxford Press, 1930)
20. W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Mathemat./Physikal. Klasse S (1927) 135
21. J.N. Stanski, Z. Phys. Chemie 136 (1928) 259
22. N. Cabrera and R.V. Coleman, in *The Art and Science of Growing Crystals*, ed. J.J. Gilman (John Wiley, New York, 1963), pp.3-28
23. W.T. Read and W. Shockley, Phys. Rev 78 (1950) 275
24. D.S. Fisher and J.D. Weeks, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1077
25. E. Fradkin, Phys. Rev. B 28 (1983) 5338

26. I.N. Stranski und R. Kaischev, Z. Kristallogr. 78 (1931) 373
27. I.N. Stranski und R. Suhrmann, Z. Kristallogr. 105 (1944) 481
28. I.N. Stranski und R. Suhrmann, Annln. Phys.1 (1947) 153
29. J.K. Mackenzie, A.J.W. Moore and J.F. Nicholas, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 185
30. M. Drechsler, in *Surface Mobilities on Solid Materials*, ed. Vu Thien Binh (Plenum, New York 1983), p.405
31. C. Jayaprakash and W.F. Saam, Phys. Rev. B 30 (1984) 3916
32. S. Tochev, in *Crystal Growth: An Intorduction*, ed. P. Hartmann (North-Holland, Amsterdam, 1973), pp.328-341
33. P. Bennema, *ibid.* pp.342-357
34. H.P. Bonzel and K. Dückers, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, eds. R. Vanselow and R. Howe (Springer, Berlin, 1988), p.429
35. R. Benedek, J. Phys. F 8 (1978) 1119
36. D. Wolf, Surface Sci. 226 (1990) 389
37. J.F. van der Veen, R.M. Troup, R.G. Smeenk and F.W. Saris, Surface Sci. 82 (1979) 468
38. J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen, R.N. Barnett, U. Landmann and C.L. Cleveland, Surf. Sci. 172 (1986) 319
39. M.S. Daw and M.I. Baskes, Phys. Rev. B 29 (1984) 6443
40. G.J. Ackland and M.W. Finnis, Philos. Mag. A 54 (1986) 301
41. S.M. Foiles, M.I. Baskes and M.S. Daw, Phys. Rev. B 33 (1986) 7983
42. F. Ercolessi, A. Bartolini, M. Garofalo, M. Parrinello and E. Tosatti, Surface Sci. 189/190 (1987) 636
43. K.M. Ho and H.P. Bohnen, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1833
44. K.P. Bohnen and K.M. Ho, Vacuum 41 (1990) 416
45. A. Bartolini, F. Ercolessi and E. Tosatti, Vacuum 41 (1990) 307
46. J.F. van der Veen, B. Pluis and A.W. Denier van der Gon, in *Surface Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, eds. R. Vanselow and R. Howe (Springer, Berlin, 1988), p.455
47. M. Holzer and M. Wortis, Phys. Rev. B 40 (1989) 11044
48. C. Rottmann and M. Wortis, Phys. Rev. B 29 (1984) 328
49. C. Rottmann, M. Wortis, J.C. Heyraud and J.J. Métois, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1009
50. J. Villain, D.R. Grempel and J. Lapujoulade, J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 809

51. J.D. Weeks, in *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, ed. T. Riste (Plenum, New York, 1980), p.293
52. J.D. Weeks and G.H. Gilmer, Adv. Chem. Phys. 40 (1979) 157
53. W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 243 (1951) 299
54. S.T. Chui and J.D. Weeks, Phys. Rev. B 14 (1976) 4978
55. V.L. Berezinskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 59 (1970) 901; 61 (1972) 1144; Sov.Phys. JETP 32 (1971) 493; 34 (1972) 610
56. J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless, J.Phys. C 6 (1973) 1181
57. J.M. Kosterlitz, J.Phys. C 7 (1974) 1046
58. H. van Beijeren, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 993
59. E.H. Lieb and F.Y. Wu, Two-dimensional ferroelectric models, in *Phase Transactions and Critical Phenomena*, Vol I, eds. C. Domb and M.S. Green (Academie, New York, 1972)
60. K.K. Mon, S. Wansleben, D.P. Landau and K. Binder, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 708
61. J. Fröhlich and T. Spencer, Commun. Math. Phys. 81 (1981) 527
62. C. Jayaprakash, C. Rottmann and W.F. Saam, Phys. Rev. B 30 (1984) 6549
63. A. Kashuba and V. Pokrovsky, Europhys. Lett. 10 (1989) 581
64. A. Trayanov, A.C. Levi and E. Tosatti, Surface Sci. 233 (1990) 184
65. H.P. Bonzel, U. Breuer und M. Wortis, in Vorbereitung
66. A. Trayanov, A.C. Levi and E. Tosatti, Europhys. Lett. 8 (1989) 657
67. A.C. Levi and M. Touzani, Surface Sci. 218 (1989) 223
68. W. W. Mullins, J. Appl. Phys. 30 (1959) 77
69. H.P. Bonzel, in *Structure and Properties of Metal Surfaces*, Vol.1, ed. S. Shimodaira (Maruzen, Tokyo, 1973), pp.248-328
70. H.P. Bonzel, in *Surface Mobilities on Solid Materials*, ed. Vu Thien Binh (Plenum Press, New York, 1983), pp.195-218
71. W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases* (Academic Press, Inc., New York, 1952)
72. W.W. Mullins, J. Appl. Phys. 28 (1957) 333
73. H.P. Bonzel, E. Preuss and B. Steffen, Appl. Phys. A 35 (1984) 1
74. M. Wortis, in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VI*, ed. E.G.D. Cohan (North-Holland, Amsterdam, 1985), pp.87-123
75. R.T. King and W.W. Mullins, Acta Met. 10 (1962) 601
76. F.A. Nichols and W.W. Mullins, Trans. Metall. Soc. AIME 233 (1965) 1840

77. N.A. Gjostein, in *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics* (Am. Soc. Metals, Metal Park, Ohio, 1963), pp.99-154
78. W.W. Mullins, Philos. Mag. 6 (1961) 1313
79. J.W. Cahn, J. Phys. Chem. Solids Suppl. 1 (1967) 1
80. A.D. Brailsford and N.A. Gjostein, J. Appl. Phys. 46 (1975) 2390
81. H.P. Bonzel, E. Preuss and B. Steffen, Surface Sci. 145 (1984) 20
82. H.P. Bonzel, N. Freyer and E. Preuss, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 1024
83. E. Preuss, N. Freyer and H.P. Bonzel, Appl. Phys. A (1986) 137
84. A. Rettori and J. Villain, J. Phys. (Paris) 49 (1988) 257
85. F. Lançon and J. Villain, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 293
86. M. Ozdemir and A. Zangwill, Phys. Rev. B 42 (1990) 5013
87. W.R. Tyson and W.A. Miller, Surface Sci. 62 (1977) 267
88. G. Lang, *Surface Tension of Liquids* in: Handbook of Chemistry and Physics, 54th ed. (CRC Press, 1973/74), p.F-19
89. H. Mykura, Acta. Met. 5 (1957) 346
90. W.L. Winterbottom and N.A. Gjostein, Acta. Met. 14 (1966) 1033
91. M. McLean and H. Mykura, Surface Sci. 5 (1966) 466
92. W.L. Winterbottom and N.A. Gjostein, Acta Met. 14 (1966) 1041
93. M. McLean and B. Gale, Philos. Mag. 20 (1969) 1033
94. E.D. Hondros and M. McLean, Colloq. Inst. C.N.R.S. 187 (1970) 219
95. M. McLean, Acta. Met. 19 (1971) 387
96. B.E. Sundquist, Acta. Met. 12 (1964) 67
97. J.C. Heyraud and J.J. Métois, J. Crystal Growth 50 (1980) 571
98. J.C. Heyraud and J.J. Métois, Acta. Met. 28 (1980) 1789
99. J.C. Heyraud and J.J. Métois, Surface Sci. 177 (1986) 213
100. J.J. Métois and J.C. Heyraud, Surface Sci. 180 (1987) 647
101. J.C. Heyraud and J.J. Métois, Surface Sci. 128 (1983) 334
102. W.L. Winterbottom, in *Surfaces and Interfaces I*, eds. J.J. Burke, N.L. Reed and V. Weiss (Suracuse University Press, 1967), p.133.
103. A.J.W. Moore, in *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, (Am. Soc. Metals, Metal Park, Ohio, 1963), p.155
104. E.D. Williams and N.C. Bartelt, Ultramicroscopy 31 (1989) 36
105. T. Barsotti, J.M. Bermond and M. Drechsler, Surface Sci. 146 (1984) 467
106. P.G. Shewmon and W.M. Robertson, in *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, (Am. Soc. Metals, Metal Park, Ohio, 1963), p.67
107. N.A. Gjostein, Acta. Metall. 11 (1963) 957

108. A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, 1988)
109. P.S. Maiya and J.M. Blakely, J. Appl. Phys. 38 (1967) 698
110. H.P. Bonzel and N.A. Gjostein, Appl. Phys. Letters 10 (1967) 258
111. H.P. Bonzel and N.A. Gjostein, J. Appl. Phys. 39 (1968) 3480
112. H.P. Bonzel, in Landolt-Börnstein, New Series Vol.III
113. K. Yamashita, H.P. Bonzel and H. Ibach, Appl. Phys. 25 (1981) 231
114. E. Preuss and N. Freyer, in *The Structure of Surfaces II*, eds. J.F. van der Veen and M.A. Van Hove, Springer Series in Surface Science Vol. 11 (Springer-Verlag Berlin, 1987), p.606
115. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (London) A 79 (1907) 399; Phil. Mag. 14 (1907) 60
116. T.B.A. Senior, Can. J. Phys. 37 (1959) 787 and 1572
117. L.M. Brekhovskikh, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 23 (1952) 275
118. W.C. Meecham, J. Appl. Phys. 27 (1956) 361
119. P. Beckmann and A. Spizzichino, *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces* (Pergamon Press, 1963)
120. G.W. Stroke, Rev. Opt. 39 (1960) 291
121. J.A. Aas, Appl. Opt. 11 (1972) 1579
122. K.H. Rieder, A. Baratoff and U.T. Höchli, Surface Sci. 100 (1980) L475
123. N. Garcia, J. Chem. Phys. 67 (1977) 897
124. M.S. Caceci and W.P. Cacheris, Byte May 1984 p.340
125. W. Moritz and D. Wolf, Surface Sci. 88 (1979) L29
126. M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian,L.L. Kesmodel, I. Bartos and G.A. Somorjai, Surface Sci. 103 (1981) 189
127. J. Perderau, J.P. Biberian and G.E. Rhead, J. Phys. F 4 (1974) 798
128. J.C. Campuzano, M.S. Foster, G. Jennings and R.F. Willis, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2684
129. N. Freyer, Dissertation D82 (RWTH Aachen), Jül.-Bericht 2003 (1985), Forschungszentrum Jülich GmbH, Postfach 1913, D-5170 Jülich
130. K. Besocke, Surface Sci. 181 (1987) 145
131. *Handbook of Chemistry and Physics*, 59th ed. CRC Press (1978-79)
132. W.J. Kaiser and R.C. Jaklevic, Surface Sci. 181 (1987) 55
133. U. Harten, A.M. Lahee, J.P. Toennies and C. Wöll, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2619
134. C. Wöll, S. Chiang, R.J. Wilson and P.H. Lippel, Phys. Rev. B 39 (1989) 7988
135. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (HRW International Editions, 1976)
136. K. Takayanagi, J. Microsc. 136 (1984) 287

137. M. Sotto and J.C. Bouillard, Surface Sci. 214 (1989) 97

138. N.A. Gjostein, Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 785

139. A.R. Ubbelohde, *The Molten State of Matter* (Whiley, New York, 1978)

140. R.M. Cotteril, E.J. Jensen and W.D. Kristensen, in *Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting*, ed. T. Riste (Nordhoff, Leiden, 1974), p.405

141. G. Tamman, Z. Phys. Chem. 68 (1910) 205

142. F.A. Lindemann, Z. Phys. 11 (1910) 609

143. M.G. Lagally, in *Surface Physics of Materials*, Vol.2, ed. J.M. Blakely (Academic Press, New York, 1971), p.419

144. I.N. Stranski, Z. Phys. 119 (1942) 22

145. I.N. Stranski, Naturwissenschaften 30 (1942) 425

146. I.N. Stranski, Naturwissenschaften 31 (1943) 144

147. L. Pietronero and E. Tosatti, Solid State Commun. 32 (1979) 255

148. C.S. Jayanthi, E. Tosatti, A. Fasolino and L. Pietronero, Surface Sci. 152/153 (1985) 155

149. P. Stoltze, J.K. Nørskov and U. Landman, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 440

150. R. Lipowsky, Ferroelectrics 73 (1987) 69

151. J.S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon, Oxford, 1982)

152. R. Lipowsky, private Mitteilung

153. B. Widom, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1332

154. D.M. Kroll and R. Lipowsky, Phys. Rev. B 28 (1983) 6435

155. R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2876

156. R. Lipowsky, *Critical Behavior of Interfaces: Wetting, Surface Melting and Related Phenomena*, Habilitationsschrift, Universität München 1987, veröffentlicht als Jül-Spez-438 der KFA Jülich, Postfach 1913, D-5170 Jülich

157. A.R. Miedema, Z. Metallk. 69 (1978) 287

158. A.R. Miedema and F.J.A. den Broeder, Z. Metallk. 70 (1979) 14

159. P. Nozières, J. Phys. (Paris) 50 (1989) 2541

160. H. Löwen, Surface Sci. 234 (1990) 315

161. R.T. Lyzkva, A.Y. Mitus and A.Z. Pataskinskii, Sov. Phys. JETP 54 (1981) 1168

162. R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1575

163. R. Lipowsky and W. Speth, Phys. Rev. B 28 (1983) 3983

164. K. Binder, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol.8, eds. C. Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983), pp.1-144

165. A.C. Levi and E. Tosatti, Surface Sci. 189/190 (1987) 641

166. E. Tosatti, in *The Structure of Surfaces II*, eds. J.F. van der Veen and M.A. Van Hove (Springer Series in Surface Science 11, 1988), p.535
167. R. Lipowsky, U. Breuer, K.C. Prince and H.P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 913
168. R. Lipowsky, U. Breuer, K.C. Prince and H.P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2105 (Erwiderung zum Kommentar /176/)
169. R. Lipowsky, in *Proceedings of the International Workshop on Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems*, San Louis Potosi, Mexico, Springer Proceedings in Physics (Springer-Verlag, New York) (in Vorbereitung)
170. R. Lipowsky, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2485
171. B. Widom, J. Chem. Phys. 68 (1978) 3878
172. R. Kikuchi and J.W. Cahn, Phys. Rev. B (1980) 1893
173. L.V. Mikheev and A.A. Chernov, Sov. Phys. JETP 65 (1987) 971
174. H. Löwen, T. Beier and H. Wagner, Europhys. Lett. 9 (1989) 791
175. H. Löwen, R. Ohnesorge and H. Wagner, eingereicht bei Phys. Rev. A
176. H. Löwen, Phys. Rev. Lett. 64 (1989) 2104 (Kommentar zu /168/)
177. H. Löwen and T. Beier, Phys. Rev. B 41 (1990) 4435
178. A. Trayanov and E. Tosatti, in *The Structure of Surfaces II*, eds. J.F. van der Veen and M.A. Van Hove (Springer Series in Surface Science 11, 1988), p.554
179. A. Trayanov and E. Tosatti, Phys. Rev. B 38 (1988) 6961
180. J.Q. Broughton and L.V. Woodcock, J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) 2743
181. J.Q. Broughton and G.H. Gilmer, Acta. Metall. 31 (1983) 845
182. J.Q. Broughton and G.H. Gilmer, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5095
183. X.J. Chen, F. Ercolessi, A.C. Levi, E. Tosatti and A. Trayanov, Vacuum 41 (1990) 406
184. E.T. Chen, R.N. Barnett and U. Landman, Phys. Rev. B 40 (1989) 924
185. *Ordering in Two Dimensions*, ed. S.K. Sinha (Elsevier, North-Holland, New York, 1980)
186. P. Zeppenfeld, Dissertation D 5 (Universität Bonn,) Jül-Bericht 2305 (1989) Forschungszentrum Jülich GmbH, Postfach 1913, D-5170 Jülich
187. Da-Ming Zhu and J.G. Dash, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2959
188. Da-Ming Zhu and J.G. Dash, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 432
189. N. Greiser, G.A. Held, R. Frahm, R.L. Greene, P.M. Horn and R.M. Sutter, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1706
190. J. Bösiger und S. Leutwyler, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1895
191. J. Krim, J.P. Coulomb and J. Bouzidi, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 583

192. M. Bienfait, P. Zeppenfeld, J.M. Gay and J.P. Palmari, Surface Sci. 226 (1990) 327
193. D. Nenov, Prog. Cryst. Growth and Charact. 9 (1984) 185
194. K.D. Stock and E. Menzel, Surface Sci. 61 (1976) 272
195. K.D. Stock, Surface Sci. 91 (1980) 655
196. G. Fritsch and E. Lüscher, Phil. Mag. A 48 (1983) 21
197. G. Fritsch, H. Diletti and E. Lüscher, Phil. Mag. A 50 (1984) 545
198. J.W.M. Frenken and J.F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 134
199. J.W.M. Frenken, P.M.J. Marée and J.F. van der Veen, Phys. Rev. B 34 (1986) 7506
200. B. Pluis, A.W. Denier van der Gon, J.W.M. Frenken and J.F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2678
201. J.W.M. Frenken, J.P. Toennies and Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett 60 (1988) 1727
202. K.C. Prince, U. Breuer and H.P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1146
203. P.H. Fuoss, L.J. Norton and S. Brennan, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2046
204. U. Breuer, H.P. Bonzel, K.C. Prince and R. Lipowsky, Surface Sci. 223 (1989) 258
205. B. Pluis, T.N. Taylor, D. Frenkel and J.F. van der Veen, Phys. Rev. B 40 (1989) 1353
206. W. Dürr, D. Pescia, J.W. Krewer and W. Gudat, Solid State Commun. 73 (1990) 119
207. A. Pavlovska, H. Steffen and E. Bauer, Surface Sci. 234 (1990) 143
208. U. Breuer, O. Knauff and H.P. Bonzel Phys. Rev. B 41 (1990) 10848
209. P. von Blanckenhagen, W. Schommers and V. Voegele, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 649
210. A.W. Denier van der Gon, R.J. Smith, J.M. Gay, D.J. O'Connor and J.F. van der Veen, Surface Sci. 227 (1990) 143
211. E.G. McRae and R.A. Malic, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1437
212. E.G. McRae and R.A. Malic, Phys. Rev. B 38 (1988) 13163
213. D.J. Friedman, T. Tran and C.S. Fadley, in Vorbereitung
214. C.S. Fadley, erscheint in *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface-Science*, ed. R.Z. Bachrach (Plenum Press, New York, 1990)
215. N.T. Gladkich, R. Niedermayer and K. Spiegel, Phys. Status Solidi 15 (1966) 181
216. J. Henrion and G.E. Rhead, Surface Sci. 29 (1972) 20
217. G. Devaud and R.H. Willens, Phys. Rev. Lett. 57 (1972) 2683
218. G. Lewin, *Fundamentals of Vacuum Science and Technology* (McGraw-Hill, New York, 1965)
219. R.M. Goodman and G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 52 (1970) 6325
220. J.J. Métois and J.C. Heyraud, Ultramicroscopy 31 (1989) 73

221. J.C. Heyraud, J.J. Métois and J.M. Bermond, J. Cryst. Growth 98 (1989) 355
222. A. Pavlovska, K. Faulian and E. Bauer, Surface Sci. 221 (1989) 233
223. H.N. Yang, T.M. Lu and G.C. Wang, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2148
224. Y.S. Li, J. Quinn, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B 40 (1989) 8239
225. J.W. Krewer, W. Dürr, D. Pescia and R. Feder, Solid State Commun. 74 (1990) 137
226. U. Breuer, K.C. Prince, H.P. Bonzel, W. Oed, K. Heinz, G. Schmidt und K. Müller, Surface Sci. 239 (1990) L493
227. J.W.M. Frenken, F. Huussen and J.F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 401
228. A. Pavlovska and E. Bauer, Europhys. Lett. 9 (1989) 797
229. J.C. Heyraud and J.J. Métois, J. Cryst. Growth 82 (1987) 269
230. H.N. Yang, T.M. Lu and G.C. Wang, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1621
231. K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn and E. Olsen, Phys. Lett. 32 A (1970) 221
232. C.S. Fadley and S.A.L. Bergstrom, Phys. Lett. 35A (1971) 375
233. A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1203; Phys. Rev. B 13 (1976) 544
234. C.S. Fadley, in *Progress in Surface Science*, Vol.16, ed. S.G. Davison (Pergamon Press, New York, 1984), p.275
235. C.S. Fadley, Phys. Scr. T 17 (1987) p.39
236. J. Osterwalder, Arabian Journal for Science and Engineering, 1989 (in Vorbereitung)
237. C.J. Powell, J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 47 (1988) 197
238. M. Sagurton, E.L. Bullock and C.S. Fadley, Phys. Rev. B 30 (1984) 7332; Surface Sci. 182 (1987) 287
239. H.C. Poon and S.Y. Tong, Phys. Rev. B 30 (1984) 6211
240. L.G. Petersson, S. Kono, N.F.T. Hall, C.S. Fadley and J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1545
241. W.F. Egelhoff, Jr., Phys. Rev. B 30 (1984) 1052
242. D.A. Wesner, Vacuum 41 (1990) 85
243. R.E. De Wames, W.F. Hall and G.W. Lehman, Phys. Rev. 148 (1966) 181
244. R.E. De Wames and W.F. Hall, Acta. Cryst. A 24 (1968) 206
245. S.M. Goldberg, R.J. Baird, S. Kono, N.F.T. Hall and C.S. Fadley, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 21 (1980) 1
246. R. Trehan, J. Osterwalder and C.S. Fadley, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 42 (1987) 187
247. P.A. Lee, Phys. Rev. B 13 (1976) 5261
248. S. Kono, S.M. Goldberg, N.F.T. Hall and C.S. Fadley, Phys. Rev. B 22 (1980) 6085

249. J.J. Barton and D.A. Shirley, Phys. Rev. B 32 (1985) 1906
250. J.J. Rehr, R.C. Albers, C.R. Natoli and E.A. Stern, Phys. Rev. B 34 (1986) 4350
251. J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, C.R. Natoli, C.S. Fadley and J. Osterwalder, Phys. Rev. B 39 (1989) 5632
252. J.J. Barton and D.A. Shirley, Phys. Rev. B 32 (1985) 1892
253. S.Y. Tong, H.C. Poon and D.R. Snider, Phys. Rev. B 32 (1985) 2096
254. W.F. Egelhoff, Jr., Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 559
255. M.L. Xu, J.J. Barton and M.A. Van Hove, Phys. Rev. B 39 (1989) 8275
256. M.L. Xu and M.A. Van Hove, Surface Sci. 207 (1989) 215
257. J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, (Academic Press, London, 1974)
258. R. Trehan and C.S. Fadley, Phys. Rev. B 34 (1986) 6784
259. U. Breuer, O. Knauff and H.P. Bonzel, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 2489
260. W.F. Egelhoff, Jr., Phys. Rev. B 30 (1984) 1052
261. E.L. Bullock and C.S. Fadley, Phys. Rev. B 31 (1985) 1212
262. W.F. Egelhoff,Jr., I. Jacob, J.M. Rudd, J.F. Cochran and B. Heinrich, J.Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 1582
263. S.A. Chambers, S.B. Anderson and J.H. Weaver, Phys. Rev. B 32 (1985) 581
264. S.A. Chambers, S.B. Anderson and J.H.Weaver, Phys. Rev. B 32 (1985) 4872
265. S.A. Chambers, S.B. Anderson, H.W. Chen and J.H. Weaver, Phys. Rev. B 35 (1987) 2592
266. H.P. Bonzel, U. Breuer and O. Knauff, Surface Sci. 237 (1990) L398
267. K.C. Prince, Surface Sci. 193 (1988) L24
268. G. Pirug and H.P. Bonzel, Surface Sci. 194 (1988) 159
269. M. Fink and A.C. Yates, Atomic Data 1 (1970) 385
270. R.W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, (G. Bell and Sons, London, 1958)
271. P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 63
272. L. Mikheev and A. Trayanov, Phys. Rev. B 41 (1990) 12282
273. C.J. Powell, private Mitteilung
274. L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Science Vol.45 (Springer Verlag, Berlin, 1989), p.83
275. E. Bauer, Zeitschr. f. Kristallogr. 110 (1958) 372
276. U. Linke, private Mitteilung

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums Jülich im Teilinstitut unter der Leitung von Prof. H. Ibach durchgeführt, wobei ich Herrn Ibach für die Möglichkeit der Durchführung der Arbeit in diesem Institut sehr danke.

Die Arbeit wurde betreut von Prof. H.P. Bonzel. Herr Bonzel hat den Fortgang der Experimente mit kritischem Interesse in zahlreichen fruchtbaren Diskussionen verfolgt. Seine Förderung hat entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. B. Poelsema, Dr. G. Pirug, Dr. E. Preuß und Dr. K.C. Prince für zahlreiche Anregungen, Hinweise und Diskussionen.

Herrn H.P. Coenen danke ich für die Hilfe bei Konstruktionen, Reparaturen und vielen anderen technischen Problemen und Herrn O. Knauff für die Unterstützung bei der Durchführung eines Teils der Experimente und bei Computerproblemen.

Herrn U. Linke danke ich für die hervorragende Präparation der Kristalle, für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop und für viele hilfreiche Hinweise bei der Behandlung der Kristalle.

Herrn K. Besocke und Herrn M. Teske danke ich die Möglichkeit der Benutzung des Rastertunnelmikroskops und für die Anleitung beim Arbeiten mit diesem faszinierenden Gerät.

Ebenfalls zu Dank verpflichtet fühle ich mich Frau A.M. Franken für die Anfertigung vieler Zeichnungen und Frau B. Schumacher für die Durchführung der Fotoarbeiten.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts, deren Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken - insbesondere bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt. Durch das angenehme Arbeitsklima im Institut wurde die Freude an der experimentellen Arbeit erheblich gefördet.

Schließlich möchte ich meinen Eltern und meiner Frau Angela für ihre kontinuierliche Unterstützung und Ermunterung danken, wobei der Dank an meine Frau darüber hinaus auch für ihre Hilfe bei der Erstellung des Manuskriptes gilt. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2480
Mai 1991
ISSN 0366-0885