

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war eine quantitative Analyse der 2-dimensionalen Diffusion von Adsorbaten auf Einkristalloberflächen auf atomarer Skala.

Einen ersten thematischen Schwerpunkt bildeten Experimente, die mit Hilfe eines Video-STM-Systems durchgeführt wurden. Dieses bietet im Vergleich zu herkömmlichen STM-Systemen eine deutliche bessere Zeitauflösung mit Bildraten bis ca. 20 Hz. Bei diesen Untersuchungen sollte insbesondere der Frage nachgegangen werden, inwieweit sich Konzepte, die bisher der Theorie stochastischer Prozesse und Gittergasmodellen (z.B. Monte-Carlo-Simulationen der Diffusionskoeffizienten) vorbehalten waren, nunmehr auf experimentell gewonnene Daten übertragen lassen. Daraus ergeben sich neue Möglichkeiten, die den Theorien zugrundeliegenden Modelle zu verifizieren.

Die Grundlage dieser Untersuchungen bildete ein neuartiges Verfahren zur Auswertung von Daten des Video-STM-Systems, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Dieses Verfahren erlaubt die vollständig computergestützte Erkennung und zeitliche Verfolgung atomarer Konfigurationen des Adsorbates. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens wurde am Beispiel des Systems Sauerstoff auf Ru(0001) demonstriert. Bisherige Untersuchungen auf atomarer Skala waren wegen der begrenzten Datenmenge meist auf quasi-eindimensionale Bewegung beschränkt; durch die computergestützte Bildauswertung stehen nun erstmals genügend Daten für eine tiefgehende statistische Auswertung experimenteller Teilchentrajektorien auch bei zweidimensionaler Bewegung zur Verfügung. Die Analyse dieser Trajektorien erfolgte auf verschiedenen Wegen.

Die erste Möglichkeit besteht in der statistischen Auswertung der Bewegung der Adsorbateilchen zwischen zwei STM-Bildern in Abhängigkeit von der Konfiguration der Teilchen. So konnte zunächst ermittelt werden, daß die Bewegung *isolierter* Sauerstoffatome auf der Ru(0001)-Fläche über unkorrelierte Sprünge zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen erfolgt; es treten keine

längeren Sprünge auf. Diese Bewegung entspricht somit exakt dem von EINSTEIN postulierten Modell der stochastischen Bewegung (sog. „random walk“) auf einem Gitter. Die Sprungfrequenz isolierter O-Atome auf Ru(0001) beträgt bei Raumtemperatur  $16.6 \pm 0.8$  Hz.

Bei endlichen Bedeckungen muß dieses Modell jedoch modifiziert werden, da dann die adsorbierten Teilchen gegenseitig wechselwirken und auf diese Weise die Sprungraten der Teilchen, abhängig von der Konfiguration, beeinflußt werden. Um den Einfluß dieser Wechselwirkung zu ermitteln, wurde eine neue Methode entwickelt, mit der die Bewegung von *Teilchenpaaren* analysiert werden kann. Diese Methode bedient sich der Master-Gleichungen, die dem stochastischen Prozeß der Diffusion zugrundeliegen. Damit konnte gezeigt werden, daß die Aufenthaltsdauer eines Adsorbatteilchens auf einem Platz durch ein anderes Adsorbatteilchen bis zu einer Entfernung von 3 Gitterkonstanten erheblich beeinflußt wird. Mit den vorliegenden experimentellen Daten konnte ein Potential für die laterale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen im Bereich von  $\sqrt{3}$  bis 3 Gitterkonstanten (ca. 4.7 bis 8 Å) abgeleitet werden, das für diese Veränderung der Aufenthaltszeiten verantwortlich ist. Dieses Potential zeigt ein Minimum von ca. -50 meV bei einer Entfernung von 2 Gitterkonstanten; zu kürzeren Distanzen steigt es steil an, während es zu größeren Entfernungen langsamer abflacht. Die Ursache dieses Potentials ist sehr wahrscheinlich die indirekte elektronische Wechselwirkung. Dieser Wechselwirkung liegt zugrunde, daß Zustände der Adsorbatteilchen in das Substrat tunneln und dort mit elektronischen Substratzuständen koppeln. Die Interferenz zweier solcher Zustände verursacht die indirekte elektronische Wechselwirkung.

Diese beiden Auswertungsverfahren, die Verfolgung von isolierten Teilchen bzw. von Teilchenpaaren, sind mikroskopische Konzepte, die entsprechend auf die Messung mikroskopischer Größen (Sprungrate und Wechselwirkung) abzielen. Daneben gestattet die computergestützte Teilchenverfolgung jedoch auch die Untersuchung der Ensemblebewegung, also gleichsam des thermodynamischen Mittels; in diesem Fall kann damit z.B. der — konzeptionell makroskopische — Diffusionskoeffizient gemessen werden.

Eine Möglichkeit, die Ensemblebewegung zu untersuchen, stellt die Analyse der Teilchenzahlfluktuationen eines Ausschnittes der Probe dar. Verschiedene Varianten einer solchen Analyse wurden benutzt und verglichen. Es stellte sich heraus, daß eine Auswertung der Teilchenzahl-Korrelationsfunktion trotz einer relativ großen Unsicherheit, die durch die Kriechbewegung der Piezokeramiken verursacht wird, sehr gut möglich ist; aus den Daten konnten chemische Diffusionskoeffizienten extrahiert werden, die relativ gut mit theoretischen Erwartungen zu diesem System übereinstimmen. Der chemische Diffusionskoeffizient für das System O/Ru(0001) sinkt bei Raum-

temperatur von  $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  bei  $\Theta \rightarrow 0$  auf  $7.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  bei einer Sauerstoffbedeckung von 0.04 ML. Diese Absenkung wird durch den attraktiven Teil der Wechselwirkung zwischen den Teilchen verursacht; die Repulsion bei kürzeren Abständen zwischen den Adsorbatteilchen wirkt sich bei diesen Bedeckungen noch nicht auf den Diffusionskoeffizienten aus.

Eine Größe, die alternativ Aufschluß über den Diffusionskoeffizienten gibt, ist das mittlere Schwankungsquadrat der Teilchenzahl in einem Ausschnitt der Oberfläche. Eine Analyse dieser Größe war bisher theoretischen Untersuchungen vorbehalten. Sie konnte nun erstmals aus experimentellen Daten bestimmt werden. Auch hier wurde eine recht gute Übereinstimmung mit theoretischen Werten festgestellt.

Die Weiterentwicklung der Methode der computergestützten Teilchenverfolgung aus STM-Daten erscheint durchaus lohnend. Einige Fragen konnten wegen zu geringer Größe der zur Verfügung stehenden Datensätze immer noch nicht beantwortet werden. Dazu gehört zum einen die Frage nach den Dreikörperwechselwirkungen, die mit einer Analyse wie der im Abschnitt 3.4 dargelegten wahrscheinlich besser zu beantworten ist als mit Monte-Carlo-Simulationen von Phasendiagrammen. Darüberhinaus konnte auch eine langsam variierende Wechselwirkung, die weiter als 3 Gitterkonstanten reicht, nicht völlig ausgeschlossen werden. Weiterhin könnte eine solche Auswertung von temperaturvariablen Messungen interessanten Aufschluß über den Sprungmechanismus selbst geben, dies würde jedoch einen anderen STM-Aufbau erfordern. Bezüglich der Teilchenzahl-Fluktuationen wäre es möglicherweise interessant, die Fluktuationen der Besetzung einzelner Gitterplätze zu untersuchen, indem die STM-Spitze über einem bestimmten Platz festgehalten wird und die Fluktuationen des Tunnelstromes analysiert werden; dies würde die Zeitauflösung deutlich verbessern, da dann nicht mehr die mechanischen Schwingungen der begrenzende Faktor sind, sondern die Geschwindigkeit der Meßelektronik. Durch eine derartige Analyse von fcc- und hcp-Plätzen könnte möglicherweise auch die Frage geklärt werden, ob der Sprung eines O-Atoms auf Ru(0001) zwischen zwei hcp-Plätzen über den dazwischenliegenden fcc-Platz führt und ob das Teilchen dort equilibriert.

Neben diesen Untersuchungen einer einzelnen adsorbierten Spezies bildeten Experimente zur Diffusion in einem Koadsorbatssystem den anderen Schwerpunkt dieser Arbeit. Ein solches System ist der realistischere Fall im Hinblick auf Vorgänge bei heterogen katalysierten Reaktionen. Die Wahl fiel hier auf das System S + CO auf Pt(111), das mit einem temperaturvariablen STM untersucht wurde. Zunächst wurde die Diffusion von Schwefel auf der sonst sauberen Pt(111)-Fläche untersucht. Dabei wurde ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 550 meV bei

einem Vorfaktor von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  gefunden. Durch Koadsorption von CO erhöht sich die Mobilität des Schwefels, jedoch bleibt bis zu einer CO-Bedeckung von fast einer halben Monolage die Aktivierungsenergie für die Diffusion des Schwefels annähernd konstant; die Erhöhung der Mobilität wird also in erster Linie durch einen höheren Vorfaktor verursacht. Für dieses Verhalten wurden physikalische Modelle vorgeschlagen; eine endgültige Klärung der Ursache würde jedoch Beugungsexperimente (LEED oder Heliumatomstreuung) oder schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IRAS oder HREELS) erfordern.

Die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen bestimmen neben der Diffusion auch thermodynamische Eigenschaften des Systems, wie z.B. das Phasenverhalten. Um eventuell Aufschluß über die Wechselwirkungsverhältnisse im System S+CO/Pt(111) zu erhalten, wurden alternativ zu den Diffusionsmessungen Experimente zur Thermodynamik der Koadsorbatschicht durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß dieses System im Temperaturbereich von 190 K bis ca. 240 K keine Phasentrennung zeigt. Es konnte jedoch nicht ermittelt werden, ob die Mischungsenthalpie negativ ist und dieses System damit prinzipiell keine Entmischung zeigt oder ob sie positiv ist und die Entmischung durch die zu geringe Schwefelmobilität bei niedrigeren Temperaturen kinetisch gehindert wird.

Insgesamt wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß mit Hilfe der — bisher in erster Linie für strukturelle Untersuchungen benutzten — Rastertunnelmikroskopie auch dynamische Prozesse auf Oberflächen sehr tiefgehend analysiert werden können. Gerade die Video–STM–Technik birgt dabei dank ihrer atomaren räumlichen Auflösung bei gleichzeitig recht hoher Zeitauflösung das Potential in sich, das Verständnis des Übergangs von mikroskopischen Konzepten zu makroskopischen Phänomenen erheblich voranzubringen.