

**Elektronenspektroskopische Untersuchungen
zur Wechselwirkung von Atomen und einfachen
Molekülen mit einer Ru(10-10)-Oberfläche**

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

Eingereicht am
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der
Freien Universität Berlin

von
Dipl.-Phys. Klaus Jürgen Schmidt
aus Tübingen
2002

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der Disputation: 30.08.2002

Während der Promotionszeit erschienene Veröffentlichungen:

- K. J. Schmidt and K. Christmann
The Adsorption of Xenon on Ru (10-10): An Angle-Resolved UV Photoemission Study
eingereicht bei Surf. Sci. (2002)
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S.L.M. Schroeder, K. Christmann
Spontaneous and electron-induced adsorption of oxygen on Au(110)-(1x2)
Surf. Sci. **511** (2002) 65
- K. J. Schmidt and K. Christmann
The Adsorption of Xenon on a Ruthenium (10-10)-Surface
Surf. Sci. **492** (2001) 167
- S. Schömann, K. J. Schmidt, H. Peisert, T. Chassé and K. Horn
Electronic and surfactant effects of As interlayers at Ag/InP(110) interfaces
Surf. Sci. **352-354** (1996) 855

Tagungsbeiträge

- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Verhandl. DPG (VI) (2001)
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, R. Cames, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Verhandl. DPG (VI) 35 (2000) 685
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, A. Heiland, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Verhandl. DPG (VI) 35 (2000) 694
- K. J. Schmidt und K. Christmann
Verhandlungen DPG 5 (1999) O - 28.5
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Verhandlungen DPG 4 (1999) 877
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 1999, Tagungsband, V7
- A. Vollmer, K. J. Schmidt, A. Mohr, R. Wagner und K. Christmann
Verhandlungen DPG 5 (1999) 907
- K. J. Schmidt, A. Vollmer, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Verhandlungen DPG 5 (1998) 888
- A. Heiland, A. Vollmer, K. J. Schmidt, S. Moldenhauer, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Verhandlungen DPG 5 (1998) 920

- K. J. Schmidt, A. Vollmer, A. Heiland, S. Moldenhauer und K. Christmann
Verhandlungen DPG 5 (1997) 883
- P. Rech, K. J. Schmidt* und K. Christmann
Verhandlungen DPG 5 (1996) O - 14.3
- U. Muschiol, K. J. Schmidt, E. Schwarz und K. Christmann
Verhandlungen DPG 5 (1996) O - 9.1

Jahresberichte

- P.K. Schmidt, K.J. Schmidt, and K. Christmann
Chemisorbed Molecular Hydrogen on a Pd(210) Surface
BESSY-Jahresbericht 1999, p. 324
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, R. Cames, K. Christmann and S.L.M. Schroeder
Atomically chemisorbed oxygen on Au(110)-(1x2)
BESSY-Jahresbericht 1999
- K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, A. Vollmer, und K. Christmann
Polarisation-Resolved-UPS of Molecular Oxygen on Ru(10-10)
BESSY-Jahresbericht 1998
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Molecularly and Atomically Adsorbed Oxygen on Au(110)-(1x2)
BESSY-Jahresbericht 1998
- K. J. Schmidt, A. Vollmer, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Photoemission Studies with Xenon Adsorbed on a Ruthenium (10-10)-Surface
BESSY-Jahresbericht 1997, p. 326
- A. Vollmer, K. J. Schmidt, S.L.M. Schroeder und K. Christmann
Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Ag Films on Re(10-10)
BESSY-Jahresbericht 1997, p. 379
- A.Heiland, A. Vollmer, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
A NEXAFS Study of the Adsorption of 1,4-Dioxane on Ag(110)
BESSY-Jahresbericht 1997, p. 355
- K. J. Schmidt, A. Vollmer, P. Rech und K. Christmann
Über die Wechselwirkung von molekularem Sauerstoff mit einer Ruthenium (10-10)-Oberfläche
BESSY-Jahresbericht 1996, p. 340

- S. Schömann, K. J. Schmidt, H. Peisert, T. Chassé, and K. Horn
Passivation and Surfactant Effects by Arsenic Interlayers at Ag/InP(110) and Sn/InP(110) Interfaces
BESSY-Jahresbericht 1995, p. 307
- P. Rech, A. Vollmer, K. J. Schmidt, U. Muschiol, E. Schwarz, F. Schneider und K. Christmann
Zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit einer Rhodium(110)- und einer Ruthenium (10-10)-Oberfläche
BESSY-Jahresbericht 1995, p. 342

Posterpräsentationen

- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder and K. Christmann
Adsorption of Ethylene and Carbon Monoxide on Au(110)-(1x2)
ECOSS 19, Madrid 2000
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder and K. Christmann
Adsorption of Methanol and Water on Au(110)-(1x2): A Comparative Study
ECOSS 19, Madrid 2000
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, K. Christmann and S. L. M. Schroeder
Interaction of CO and CO₂ with clean and oxygen-precovered Au(110)-(1x2)
ECOSS 18, Wien 1999
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, R. Cames, S. L. M. Schroeder and K. Christmann
Molecularly and atomically adsorbed oxygen on Au(110)-(1x2)
ECOSS 18, Wien 1999
- J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, R. Cames, S.L.M. Schroeder and K. Christmann
Interaction of CO and CO₂ with clean and oxygen-precovered Au(110)-(1x2)
BESSY Nutzertreffen 1999
- K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, A. Vollmer, und K. Christmann
Adsorption von Xenon und Sauerstoff auf Ru(10-10)
BESSY Nutzertreffen 1998
- K. J. Schmidt, A. Vollmer, S. L. M. Schroeder und K. Christmann
Tieftemperaturadsorption von Atomen und Molekülen auf Ru(10-10)
BESSY Nutzertreffen 1997
- K. J. Schmidt, P. Rech, U. Muschiol, A. Vollmer und K. Christmann
Wechselwirkung von Sauerstoff und Wasserstoff mit 4d-Übergangsmetalloberflächen- eine kombinierte LEED/TDS/ $\Delta\Phi$ /HREELS und ARUPS Studie
BESSY Nutzertreffen 1996

Lebenslauf

Name	Schmidt
Vorname	Klaus Jürgen
Geburtsdatum	30. August 1965
Geburtsort	72070 Tübingen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Hermann Schmidt Elfriede Schmidt geb. Karlinger
Geschwister	vier

Schule

1971-1975	Grundschule Mössingen
1975-1985	Quenstedt-Gymnasium Mössingen
Mai 1985	Abitur

Zivildienst

10/1985-01/1987	Verwaltungs- und Betreuungsaufgaben in der Körperbehindertenförderung Mössingen
-----------------	--

Studium

SS 1987 – WS 1993	Physikstudium an der Freien Universität Berlin
10/1989	Vordiplom Physik
12/1993	Diplom Physik
04/1992-03/1994	Tutor, Betreuung des Praktikums "Physik für Mediziner, Pharmazeuten und Geologen" an der FU Berlin
11/1994-07/1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Wilhelm-Ostwald- Institut, Universität Leipzig
08/1995-08/2002	Promotionsstudium am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin

Berlin, 30. August 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Eigenschaften des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption	6
2.1	Ruthenium	6
2.1.1	Die Ru(10-10)-Oberfläche	7
2.2	Xenon	8
2.3	Sauerstoff	9
2.4	Die Adsorption	11
3	Messmethoden und Experimentelles	14
3.1	LEED	14
	<i>Physikalische Grundlagen</i>	14
	<i>Experimentelles</i>	16
3.2	Photoelektronenspektroskopie	17
	<i>Physikalische Grundlagen</i>	17
	<i>Experimentelles</i>	20
3.3	Austrittsarbeitsmessungen	22
	<i>Physikalische Grundlagen</i>	22
	<i>Experimentelles</i>	23
3.4	Thermodesorptionsspektroskopie	26
	<i>Physikalische Grundlagen</i>	26
3.4.1	Temperaturmessung	28
3.4.2	Temperaturregelung	29
3.5	Inverse Photoemission	32
	<i>Physikalische Grundlagen</i>	32
	<i>Experimentelles</i>	33
3.6	Vakuumerzeugung	34
3.7	Probenpräparation	36
4	Resultate zur Xenon-Adsorption	38
4.1	LEED-Ergebnisse	38
4.1.1	Voraussetzungen	38
4.1.2	Beugungsbilder	39

<i>Die (3x1)-Phase</i>	40
<i>Die (2x5)-Phase</i>	41
<i>Entwicklung der Monolage</i>	43
<i>Übergang zur zweiten Lage</i>	45
<i>Multilagenwachstum</i>	47
4.1.3 Intensitätsmessungen	48
4.2 Thermodesorptionsmessungen	52
4.2.1 Voraussetzungen.....	52
4.2.2 Thermodesorptionsspektren.....	53
4.2.3 Bedeckungseichung	56
4.2.4 Haftkoeffizient	62
4.2.5 Energetik der Desorption.....	63
4.3 Austrittsarbeit	70
4.4 UPS-Messungen	75
4.4.1 Reine Oberfläche	75
4.4.2 Lagenweise Verschiebung der Xe4d- und 5p-Level	76
4.4.3 Peaksplitting 5p _{3/2}	78
4.4.4 Veränderungen im d-Band.....	80
4.4.5 Bindungsenergie 5p _{1/2}	81
4.4.6 Bandstruktur	83
<i>Bandstruktur 0.95 ML</i>	85
<i>Bandstruktur 1 ML</i>	88
4.5 LEED- und TDS-Messungen nach Präadsorption von Wasserstoff	91
4.5.1 LEED	92
4.5.2 Thermodesorption.....	93
4.6 Diskussion	96
4.6.1 Strukturmodelle zu den LEED-Phasen	96
<i>Kinematische LEED-Rechnung</i>	97
<i>(3x1)-Phase</i>	97
<i>(2x5)-Phase</i>	101
<i>Monolage</i>	102
<i>Zweite Lage</i>	104
<i>Multilage</i>	106
4.6.2 Energetische Betrachtungen.....	107
<i>Diffusionsbarriere</i>	107
<i>Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung</i>	107
<i>Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung</i>	112

<i>Resultierende Wechselwirkung</i>	114
4.6.3 Vergleich der Bandstrukturen der Xe-Monolage auf Ru(10-10), Cu(110), H/Ni(110) und H/Pt(110)(1x2).....	117
4.7 Anhang (Simulationsrechnungen)	121
4.7.1 Simulation der TD-Spektren	121
4.7.2 Monte Carlo Simulation.....	124
5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption.....	130
5.1 Bekannte Sauerstoffphasen: c(2x4)2O und (2x1)pg2O auf Ru(10-10).....	131
5.2 Weitere Beugungsbilder atomarer Sauerstoffspezies auf Ru(10-10)	133
5.2.1 Adsorption von Sauerstoff bei 850 K	133
5.2.2 Adsorption von Sauerstoff bei 30 K mit anschließendem Heizen auf 600 K.....	133
5.3 Beugungsbild der molekularen Sauerstoffspezies	135
5.4 Thermodesorptionsmessungen.....	136
5.4.1 Voraussetzungen.....	136
5.5 Austrittsarbeitsmessungen	138
5.6 UPS-Messungen	140
5.6.1 Dosisserie mit He I-Strahlung.....	141
5.6.2 Polarisationsaufgelöste Dosisserie mit Synchrotronlicht (TGM2).....	142
5.6.3 Temperaturserie mit He I.....	146
5.7 IPE-Messungen	147
5.7.1 Die reine Oberfläche und die (2x1)pg2O-Phase	147
5.7.2 IPE-Spektren des molekularen Sauerstoffs	151
5.7.3 Polarisationsaufgelöste Messungen	152
5.8 Diskussion.....	155
5.8.1 Strukturmodell für den molekular physisorbierten Sauerstoff	157
6 Zusammenfassung	165
6.1 Xenon-Adsorption	165
6.2 Sauerstoff-Adsorption.....	166
Summary.....	167
Xenon adsorption.....	167
Oxygen adsorption.....	168

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Christmann danke ich für seinen außerordentlich motivierenden, steten Zuspruch nicht nur bei den Experimenten. Durch den Freiraum, den er mir zu selbständigem und eigenverantwortlichem Arbeiten ließ, konnte ich meine Fähigkeiten mit viel Freude entfalten.

Dr. Sven Schröder bin ich für seine Unterstützung bei der Literaturrecherche und seine Hilfe bei meinen ersten Gehversuchen mit VB3.0 zu Dank verpflichtet.

Für ihre wissenschaftliche Anteilnahme möchte ich mich besonders bei meinem ehemaligen Diplomanden Michael Gottfried sowie bei Dr. Peter Rech, Dr. Dirk Schlatterbeck, Regine Küster und Ronald Wagner bedanken. Ihr echtes, fachliches Interesse kam dieser Arbeit zugute.

Meinen Kolleginnen und Kollegen Dr. Pia K. Schmidt, Claus Schröter, Dr. Manfred Parschau, Dr. Olaf Kurtz, Dr. Claudia Luhmann, Astrid Heiland, Astrid Mohr und Dr. Uwe Muschiol danke ich für das gute Arbeitsklima und die vielen, auflockernden Gespräche. Norbert Weiher, Dirk Rosenthal, Christian Pauls und den anderen „Neuzugängen“ wünsche ich gutes Gelingen, viel Geduld und noch mehr Erfolg bei ihren Experimenten.

Bei Rudolf Cames möchte ich mich für seine Unterstützung nicht nur bei BESSY-Meßzeiten bedanken.

Karin Schubert danke ich neben der hervorragenden Unterstützung in organisatorischen Dingen auch für den leckeren Kaffee, den ich oft morgens nach einer der zahlreichen Nachtschichten als erster probieren durfte.

Dr. Felix Stolze habe ich es zu verdanken, daß die UHV-Kammer mit der neuen Golddrahtdichtung in den letzten Jahren im tiefen 11er-Bereich geblieben ist und der Ru-Kristall nach elektrochemischer Behandlung wieder in neuem Glanz erstrahlte.

Mein besonderer Dank gilt auch der feinmechanischen Werkstatt im Institut. Hr. Hesse, Hr. Binkowski, Hr. Dede und nicht zuletzt Hr. Gilardoni haben viele Werkstücke mit großer Präzision und nach dem Zauberspruch „BESSY!“ oft in Windeseile hergestellt.

Dr. Helmut Schürmann danke ich für die gute Zusammenarbeit am TGM2 und sein Angebot für die Nutzerbetreuung an der Beamline, das ich leider nicht wahrgenommen habe.

Herrn Dr. W. Braun danke ich für seine unbürokratische Unterstützung, auch bei meinem Anliegen, eine zusätzliche Meßzeit am zeitweise ungenutzten 1m-Seya durchzuführen.

Dr. O. Schwarzkopf, I. Packe, Dr. A. Gaupp, Dr. C. Jung, H. Pfau, M. Mast und allen anderen Mitarbeitern der ehemaligen BESSY I-Crew danke ich für die stets gewährte Hilfe bei technischen Problemen an den Beamlines TGM2, TGM3, TGM4, SX700/II und 1m-Seya.

Herrn Dr. H. Over (FHI) und Herrn Dr. W. Widdra (TU München) danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft über manche Eigenschaften des Xe-Systems.

Dem Kristallabor am FHI in Berlin möchte ich danken, daß es meinem Kristall durch eine Oberflächenabtragung von 200 µm und die Berücksichtigung meiner Wünsche bezüglich der achteckigen Form wieder zu einem ansehnlichen LEED-Bild sowie einem sehr guten Temperaturverhalten verhalf.

Prof. Dr. K.-H. Rieder am Fachbereich Physik danke ich für sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für die Möglichkeit, an der Aufdampfquelle Kontaktierungsgold auf NaCl-Kristalle zu bringen. Ganz herzlich möchte ich Dr. Reinhold Koch danken, der mir kurzfristig einen geprüften Ru-Kristall für eine BESSY-Meßzeit zur Verfügung stellte.

Meinen ehemaligen Vorgesetzten Prof. Dr. Szargan und Prof. Dr. Chassé möchte ich für die Zeit am Wilhelm-Ostwald-Institut in Leipzig danken, wo ich einiges über Halbleitergrenzflächen, UPS, XPS, SAM und russische Schaltpläne gelernt habe. Auch meinen ehemaligen Mitarbeitern dort, allen voran Dr. Stefan Schömann, Ronald Hesse und Dr. Heiko Peisert gebührt mein Dank für ihre wissenschaftliche und technische Hilfestellung.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern und Geschwistern sowie meinen Freundinnen und Freunden Karin Santen, Roland Parchem, Lucia Weitschies, Michael Dörner und Kerstin Kühnert herzlich bedanken, die mir neben meiner Arbeit individuell in vielen Fragen hilfreich zur Seite standen.