

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Die Messungen zum atomaren und molekularen Sauerstoff waren von relativ langwierigen Aufheiz- bzw. Abkühlphasen begleitet. Um molekularen Sauerstoff auf der Oberfläche zu halten, mußten Temperaturen unter 60 K eingestellt werden. Problematisch war bei den Heizzyklen, daß das für tiefe Temperaturen aufgrund des hohen Temperaturkoeffizienten gut geeignete NiCr-Ni-Thermoelement nur bis maximal 1535 K getempert werden kann, ohne zu schmelzen. Um den atomaren Sauerstoff restlos zu desorbieren, waren jedoch Temperzeiten von mindestens 2 Minuten bei 1450 K notwendig, weil atomarer Sauerstoff auf Ru(10-10) stark gebunden ist und erst im Bereich zwischen 1000 und 1500 K desorbiert [Ore77], [Kle78]. Durch direkte Wärmeleitung und die Abstrahlung der Probe wurde so der gesamte Kühlfinger aufgeheizt, was seinerseits wieder massive Desorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff an der Kühlfingeroberfläche und starke Re-Adsorptionseffekte während des darauffolgenden Abkühlens zur Folge hatte. Der Abkühlzyklus von 1450 K bis auf 30 K dauerte über 45 Minuten, und die Probe war danach stark aus dem Restgas kontaminiert. Deswegen wurde die Oberfläche nach diesem Abkühlzyklus noch mehrere Male kurz auf 1450 K geheizt, danach wieder abgekühlt und anschließend kurz auf 600 K erhitzt, um nochmals H₂ und CO zu entfernen. Der mechanische Streß dieser Temperprozeduren führte dazu, daß im Laufe von ca. 15 solcher Zyklen das Thermoelement regelmäßig versprödete und brach. Verstärkt wurde dies auch durch die indirekte Heizung, da die Elektronen aus der Wendel das Thermoelement lokal stärker als die Probe aufheizten, wobei einmal das Thermoelement an einer stärker gekrümmten Stelle wegen der hohen Feldstärke sogar verdampfte und der Dampf die Oberfläche des Kristalls benetzte. Durch Abtragen der Oberfläche um 200 µm im Kristalllabor des Fritz-Haber-Instituts (FHI) in Berlin und elektrochemische Nachbehandlung konnte nach zweimonatiger Präparation die reine Ru(10-10)-Fläche wieder hergestellt werden. Durch eine zusätzliche Nachbearbeitung am FHI konnte aus der rechteckigen Form der Probe eine achteckige erhalten werden, so daß mit der resultierenden geringeren Probenmasse die Abkühlzeit auf die Hälfte reduziert wurde. Um das UHV nicht mehr ganz so häufig wegen eines defekten Thermoelements brechen zu müssen, wurde die direkte Heizung durch die Wahl von dünnen Tantaldrähten ($\varnothing=0.2$ mm) soweit modifiziert, daß Temperaturen bis knapp 1450 K (allerdings sehr langsam) ohne Gefährdung des Thermoelements erhalten werden konnten. Gleichzeitig hatte die direkte Heizung gegenüber der indirekten den Vorteil, daß die Abstrahlung auf den Kühlfinger reduziert wurde. Die geringere Masse des Kristalls wirkte sich außerdem positiv bezüglich einer höheren Verwindungssteifigkeit des Probenaufbaus während des direkten Heizens aus, so daß mit dem Manipulator absolute Kristallpositionen reproduzierbarer eingestellt werden konnten.

Bevor zu dem eigentlichen Thema der Arbeit, nämlich der Beschreibung der Adsorption von molekularem Sauerstoff, übergegangen wird, werden in Kap. 5.1 bereits bekannte Ergebnisse und

in Kap 5.2 die in dieser Arbeit neu hinzugekommene Erkenntnisse über atomare O-Adsorption skizziert.

5.1 Bekannte Sauerstoffphasen: $c(2 \times 4)2\text{O}$ und $(2 \times 1)pg2\text{O}$ auf Ru(10-10)

Die Adsorption von Sauerstoff auf Ru(10-10) bei 300 K erfolgt dissoziativ und führt bei einer Bedeckung $\Theta_{\text{O/Ru}}=0.5$ zu einer $c(2 \times 4)$ -Phase und bei $\Theta_{\text{O/Ru}}=1.0$ zu einer (2×1) -Phase mit Gleitspiegelebene, die mit STM und LEED von Burg [Bur95], mit ARUPS von Rech [Rec97], mit vergleichenden DFT-Rechnungen zu LEED [Sch98] sowie mit XPS [Bar00] ausführlich untersucht wurden. Eine etwas bessere Ordnung der Phasen erhält man durch kurze, thermische Aktivierung bis ca. 400 K. Beide Phasen enthalten jeweils zwei Sauerstoffatome in der Elementarzelle und sind durch eine zickzack-Anordnung der Sauerstoffatome entlang der Ru-Reihen gekennzeichnet. Die LEED-Phasen sind in Abb. 5.1 zusammen mit den entsprechenden Strukturmodellen in Abb. 5.2 gezeigt. In dieser Arbeit wird die (2×1) -Phase mit $\Theta_{\text{O/Ru}}=1.0$ wie auch bei [Sch98] als $(2 \times 1)pg2\text{O}$ -Phase bezeichnet. Damit soll die Tatsache unterstrichen werden, daß diese Phase eine Gleitspiegelebene, $p2mg$ -Symmetrie und zwei Sauerstoffatome in der Elementarzelle besitzt. Gegenüber einer "normalen" $p(2 \times 1)$ -Phase fehlen bei senkrechtem Elektroneneinfall alle Reflexe mit dem Index $(h+\frac{1}{2}, 0)$, wobei $h \in \mathbb{Z}$. Vermutlich ähnliche (2×1) -Phasen, die ebenfalls eine Gleitspiegelebene aufweisen, deren Bedeckungsgrad aber nicht explizit nachgemessen wurde, werden im folgenden mit $(2 \times 1)pg$ -Phase bezeichnet. Sicher ist, daß diese Phasen mehr als ein Atom in der (2×1) -Elementarzelle enthalten müssen, um die systematischen Auslöschungen der $(2 \times 1)pg2\text{O}$ -Struktur zu bewirken. In diesen Phasen ist $\Theta_{\text{O/Ru}}$ also mindestens 1.0.

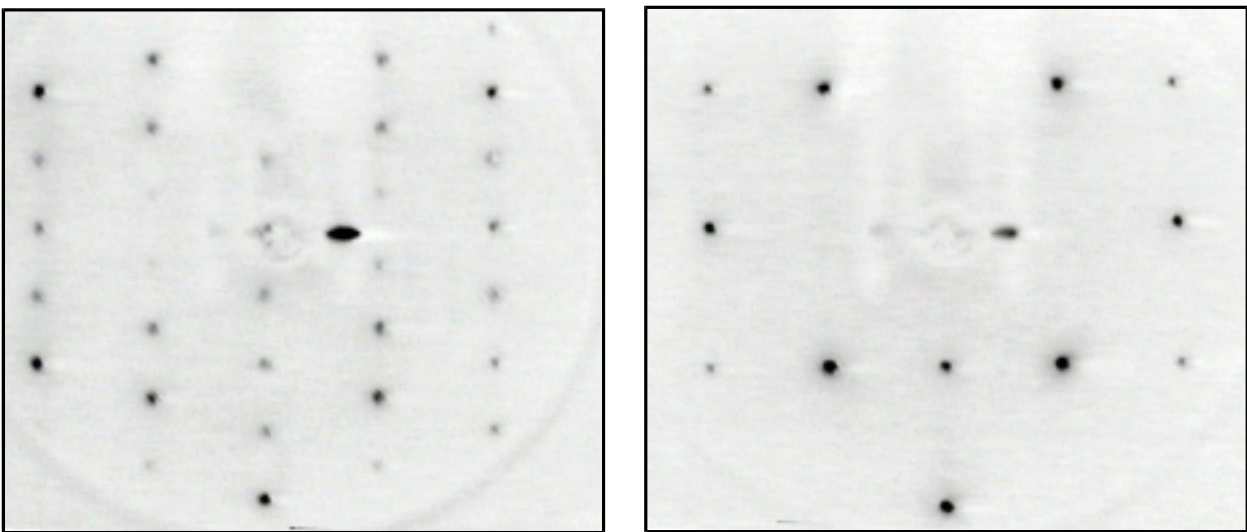


Abbildung 5.1: LEED-Phasen der $c(2 \times 4)2\text{O}$ - und der $(2 \times 1)pg2\text{O}$ -Phase bei 115 eV

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Aus den hier vorliegenden Messungen ergab sich, daß nach der Einstellung einer gut geordneten $(2 \times 1)pg2O$ -Phase diese bei Temperaturen von 30 K bis ~ 900 K beobachtet werden kann. Die $c(2 \times 4)2O$ -Phase zeigt das charakteristische LEED-Bild im Temperaturbereich 30 K bis ~ 600 K. Beide Phasen lagen nach dem Heizen auf diese Temperaturen jedoch schlechter geordnet vor.

Von Orent und Hansen [Ore77] wurde außerdem eine $c(2 \times 6)$ -Struktur bei einer höheren Adsorptionstemperatur von ~ 670 K und hohen Sauerstoffdosen gefunden. Sowohl in dieser Arbeit als auch bei Burg [Bur95] und Rech [Rec97] konnte diese $c(2 \times 6)$ -Phase unter den von den Autoren angegebenen Bedingungen nicht reproduziert werden. Auch die von [Ore77] angegebene $c(4 \times 8)$ - und (7×1) -Struktur bei Hochtemperaturadsorption wurde in dieser Arbeit nicht beobachtet.

Eine (2×1) -Phase mit einer Double-Layer-Missing-Row-Struktur wie bei Sauerstoffadsorption auf $Co(10-10)$ [Koc93], [Koc94] wurde auf $Ru(10-10)$ nicht gefunden.

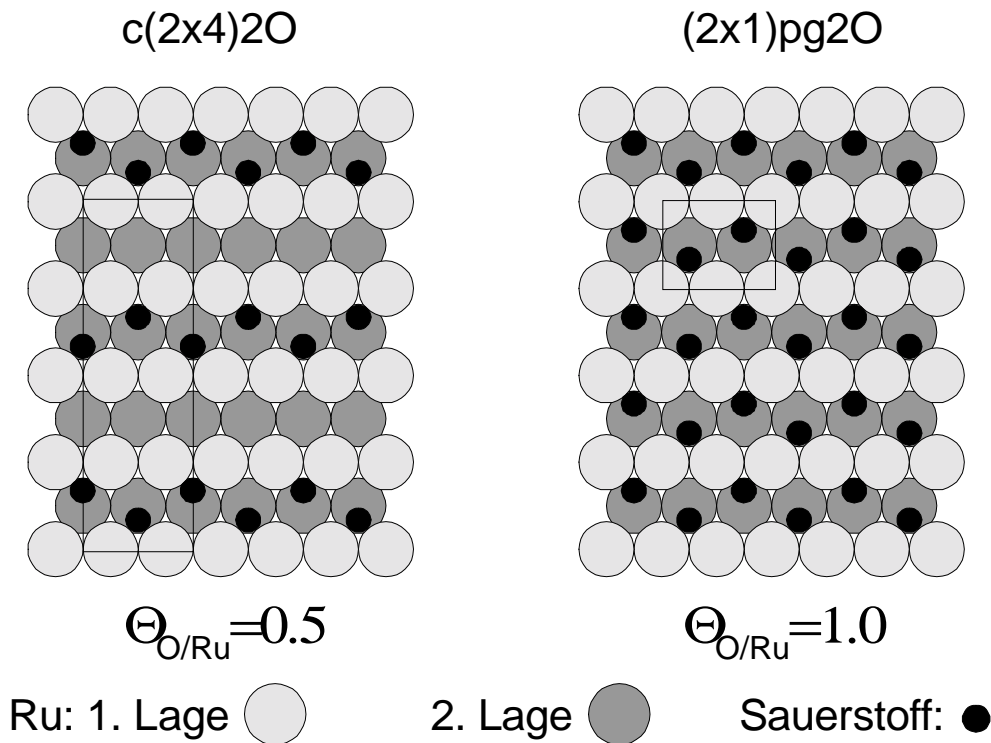


Abbildung 5.2: Strukturmodelle für die $c(2 \times 4)2O$ - und die $(2 \times 1)pg2O$ -Phase. In beiden Phasen besetzen die Sauerstoffatome nach [Sch98] und [Bar00] hcp-Plätze

5.2 Weitere Beugungsbilder atomarer Sauerstoffspezies auf Ru(10-10)

Im Vorfeld der Untersuchungen zur Adsorption von molekularem Sauerstoff wurden weitere LEED-Phasen beobachtet. In diesem Zusammenhang wird der nachfolgenden Datenauswertung vorgegriffen: Sauerstoff adsorbiert auch bei 30 K Adsorptionstemperatur auf der reinen Ru(10-10)-Oberfläche nicht molekular, sondern er dissoziiert. Aus der Tieftemperaturadsorption ergeben sich aber neue LEED-Strukturen, über die bisher noch nicht berichtet wurde.

5.2.1 Adsorption von Sauerstoff bei 850 K

Sauerstoffangebot bei einer Kristalltemperatur von 850 K führt zur Entwicklung einer nichtprimitiven $(2 \times 1)pg$ -Phase, die ebenso wie die $(2 \times 1)pg_2O$ -Phase eine Gleitspiegelebene aufweist. Diese Phase ist bis zur Desorption stabil und zeigte beim Abkühlen besonders bei 750 K sehr scharfe Überstrukturreflexe. Im Gegensatz zur Adsorption bei Raumtemperatur war die Ordnung dieser Phase auch nach Heizen auf 1000 K sehr gut. Das Bild dieser Hochtemperatur (HT)-Sauerstoffphase ändert sich, wenn man die Probe unter Raumtemperatur abkühlen läßt.

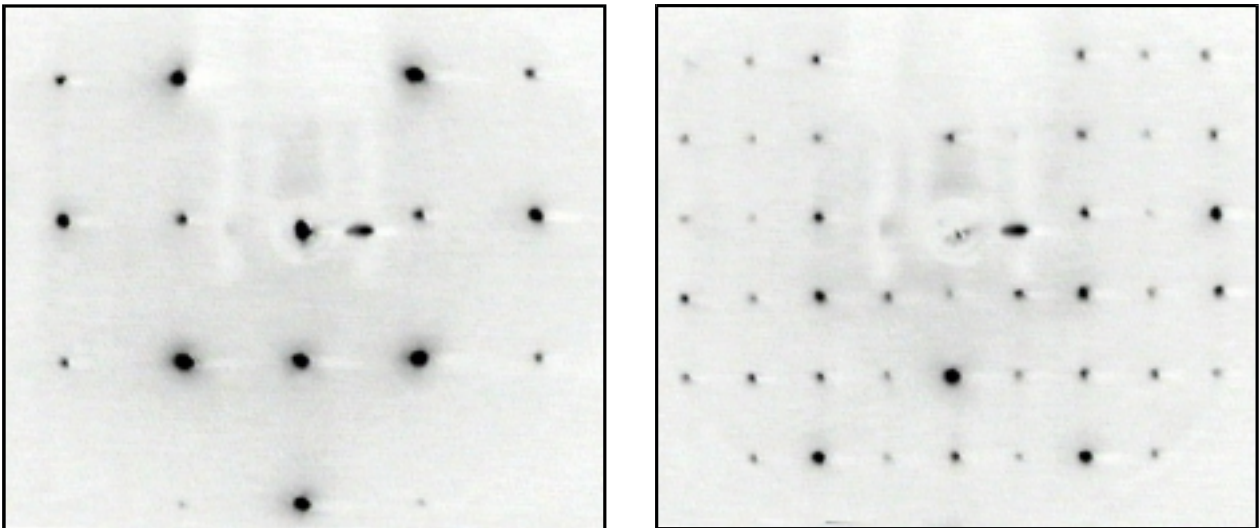


Abbildung 5.3: LEED-Bilder der $p(2 \times 1)$ -Phase bei 115 und 310 eV ($T=100$ K)

Bei Temperaturen <250 K werden die bei einer Gleitspiegelstruktur fehlenden $(h+\frac{1}{2},0)$ -Reflexe ($h \in \mathbb{Z}$) sichtbar, so daß das LEED-Bild eine $p(2 \times 1)$ -Struktur repräsentiert. Diese Veränderung ist reversibel. Diese $p(2 \times 1)$ -Phase wurde auch von [Sch98] unterhalb Raumtemperatur beobachtet.

5.2.2 Adsorption von Sauerstoff bei 30 K mit anschließendem Heizen auf 600 K

In der vorliegenden Arbeit wurde eine $c(2 \times 8)$ -Phase gefunden, für deren Ausbildung jedoch eine tiefe Adsorptionstemperatur ($T \leq 30$ K) Bedingung ist. Abb. 5.4 links zeigt diese Phase. Erzeugt wird sie durch Adsorption von Sauerstoff bei 30 K bis zum Maximum der Austrittsarbeitskurve

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

und anschließendes Heizen auf 600 K (Das Maximum der $\Delta\phi$ -Kurve kennzeichnet den Übergang von dissoziativer zu molekularer Adsorption). Ihre maximale Ordnung weist diese Phase zwischen 300 und 400 K auf. Oberhalb von 500 K wandelt sie sich reversibel in eine $(2 \times 1)_{pg}$ -Phase um, die wie die HT-Phase bis 1200 K beobachtet werden kann. Bei tieferen Temperaturen als 200 K können eine $(2 \times 1)_{pg}$ -Phase und die $c(2 \times 8)$ -Phase koexistieren, die folgende Besonderheit zeigen: Die $(2 \times 1)_{pg}$ -Reflexe zeigen eine Gleitspiegelstruktur, die sich auch dahingehend auswirkt, daß die Intensität der $c(2 \times 8)$ -Phase nur dort erscheint, wo auch die $(2 \times 1)_{pg}$ -Phase Überstrukturreflexe zeigt. Vereinfacht kann diese Tieftemperaturphase als $(2 \times 1)_{pg}$ -Phase mit "Split-Spots" in $[0001]$ -Richtung bezeichnet werden, der im Temperaturbereich zwischen 30 und 200 K die Reflexe einer einfachen $(2 \times 1)_{pg}$ -Phase überlagert sind. Diese bei Änderung der Temperatur reversiblen Phasenumwandlungen wurden mangels Möglichkeit zur Bedeckungsrechnung nicht genauer untersucht.

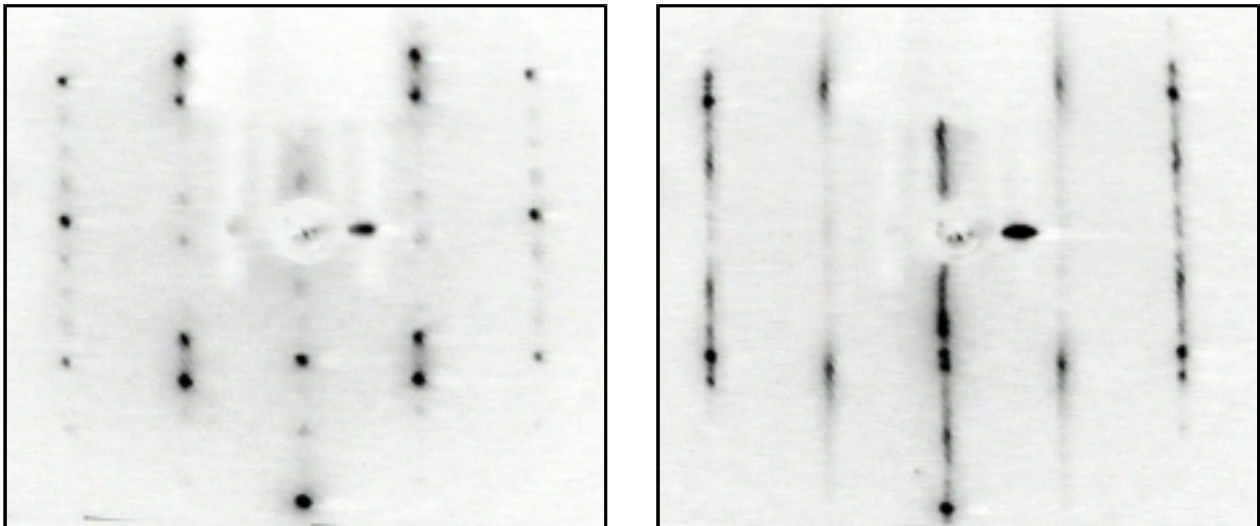


Abbildung 5.4: LEED-Bilder der $c(2 \times 8)$ - und einer streifigen Phase bei 115 eV

Mehrfache Adsorption bei 30 K und anschließendes Heizen auf 600 K führt nach dem Erscheinen der $c(2 \times 8)$ -Phase zu in $[0001]$ -Richtung verstreiften Phasen. Eine bezüglich der Reflexpositionen noch identifizierbare Phase war eine (2×5) -Struktur. Gleichzeitig werden die Positionen von Reflexen, die in den Streifen zu erkennen sind, energieabhängig. Es handelt sich also um laufende Reflexe, die auf eine massive, weitreichende Umordnung oder Facettierung der Oberfläche hindeuten, wobei die Periodizität in $[1-210]$ -Richtung beibehalten wird, die Korrelation über die Gräben jedoch aufgehoben ist und somit nur noch vorwiegend eindimensional geordnete Strukturen vorliegen.

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Die $c(2 \times 8)$ -Phase bildet vermutlich den Vorläufer einer oxidischen Phase. Sie kann durch Heizen bis 1450 K (und damit unter Verringerung der Sauerstoffbedeckung) wieder in die $(2 \times 1)_{pg}$ -Phase überführt werden. Bei den streifigen Phasen ist dies nicht möglich; die Bildung dieser Phasen ist irreversibel. Nach Präparation einer streifigen Phase sind außerdem lange Heizzyklen notwendig, um die reine Oberfläche wieder herzustellen, es handelt sich vermutlich um Phasen mit inkorporiertem Sauerstoff oder sogar um Oberflächenoxide.

5.3 Beugungsbild der molekularen Sauerstoffspezies

Während bei der Adsorption von Sauerstoff bei 30 K und bei auf den Kristall gerichtetem Elektronenstrahl keine geordneten LEED-Phasen beobachtet wurden, änderte sich die Situation bei abgeschalteter LEED-Kanone.

Bei geringen Dosen (unterhalb der Bedeckung, bei der molekularer Sauerstoff auf der Oberfläche vorliegt), war kurz nach dem Einschalten außer erhöhtem Untergrund kein LEED-Bild zu erkennen. Höhere Dosen, bei denen bereits molekularer Sauerstoff auf der Oberfläche vorliegt, führten zu einem LEED-Bild mit hexagonaler Symmetrie, das jedoch innerhalb kürzester Zeit nach dem Einschalten der Kanone (< 3 sec.) verschwand, wobei hier noch verschiedene andere LEED-Strukturen zu sehen waren, die sich jedoch stark überlagerten und eher diffuse Reflexe besaßen, so daß die entsprechenden Ordnungsphasen nicht im Detail studiert werden konnten.

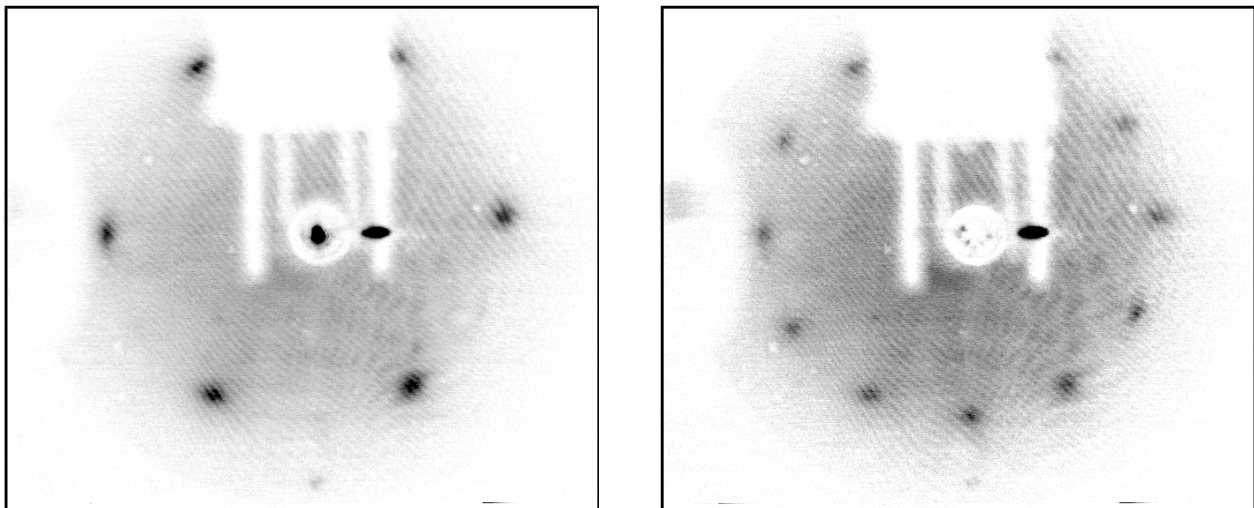


Abbildung 5.5: LEED-Bilder verschiedener Domänen molekularen Sauerstoffs bei 115 eV

Abb. 5.5 zeigt die LEED-Bilder, die nach dem Dosieren von ~ 4 ML O_2 mit laufender Videokamera simultan mit dem Einschalten der LEED-Kanone aufgezeichnet wurden. Im linken Teilbild erkennt man die hexagonale Symmetrie, im rechten Teilbild liegen zwei hexagonale

Domänen vor, die um Vielfache von 30° gegeneinander rotiert sind. In beiden Bildern kann man auch den (0,-2)-Reflex des Grundgitters noch schwach sehen (unterer Bildrand). Im Rahmen der Auflösung ist die Anordnung der Zusatzreflexe exakt hexagonal. Die Eichung am Grundgitter ergibt für den Abstand zweier O_2 -Moleküle 2.8 \AA , was genau dem Zweifachen des vdW-Radius des Sauerstoffmoleküls (1.4 \AA) entspricht.

5.4 Thermodesorptionsmessungen

5.4.1 Voraussetzungen

Die bei 300 K gesättigte Sauerstoffphase auf Ru(10-10) zeigt in der Thermodesorption einen breiten Zustand ab $\sim 1200 \text{ K}$ mit einem Maximum in der Rate bei ca. 1350 K [Kle77]. Adsorption bei höherer Temperatur führt in den Thermodesorptionsspektren zu zwei weiteren Zuständen mit schmalen Maxima bei $\sim 1100 \text{ K}$ und $\sim 1200 \text{ K}$, die als oxidische Phasen diskutiert wurden [Kle78], neuere TD-Spektren auch bei [Ove01b].

Wegen der am Anfang von Kap. 5 geschilderten Probleme konnten in dieser Arbeit keine Thermodesorptionsdaten zum atomaren Sauerstoff gesammelt werden. Die Endtemperatur von 1450 K konnte nur so langsam erreicht werden, daß die Heizrate zu gering war, um nennenswerte Desorptionsraten zu erzielen. Hohe Raten wären aber notwendig gewesen, da mit zunehmender Temperatur auch Sauerstoffdesorption vom Kühlfinger einsetzte, die allein einen relativ hohen Partialdruck im Massenspektrometersignal ausmachte. Aufgrund dieser technischen Probleme war es nicht möglich, die Gesamtbedeckung aus Thermodesorptionsdaten zu ermitteln, sondern nur den Anteil des molekular desorbierenden Sauerstoffs. Die Thermodesorptionsdaten beschränkten sich daher auf den Bereich zwischen 29 K und 600 K .

Die Adsorption des Sauerstoffs wurde bei 30 K auf der reinen Oberfläche vorgenommen.

Es wurden zwei Desorptionszustände α und β gefunden, die in Abb. 5.6 gezeigt sind. Die Heizrate betrug 4.8 K/s . Der α -Zustand zeigt eine gemeinsame Anstiegsflanke mit einer maximalen Desorptionsrate bei $\sim 38 \text{ K}$. Der β -Zustand desorbiert nach erster Ordnung bei einer Temperatur von ca. 59 K .

Die Auswertung nach 0. Ordnung für Peak α mit Hilfe eines Arrheniusplots ergab eine Desorptionsenergie von 8.2 kJ/mol . Die Sublimationsenthalpie von festem Sauerstoff beträgt im Vergleich dazu 7.264 kJ/mol [Dan67].

Weil das Maximum des β -Zustands von der Bedeckung weitgehend unabhängig ist, wurde die Auswertung nach Redhead (1. Ordnung) vorgenommen. Sie ergab eine Desorptionsenergie von 14 kJ/mol bei einem angenommenen Frequenzfaktor von $10^{13}/\text{s}$.

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Wie später mit Hilfe der Austritts- und UPS-Messungen gezeigt wird, kann der β -Peak der Monolage physisorbierten molekularen Sauerstoffs zugesprochen werden. Dann entspricht der α -Peak also Desorption aus der zweiten Lage.

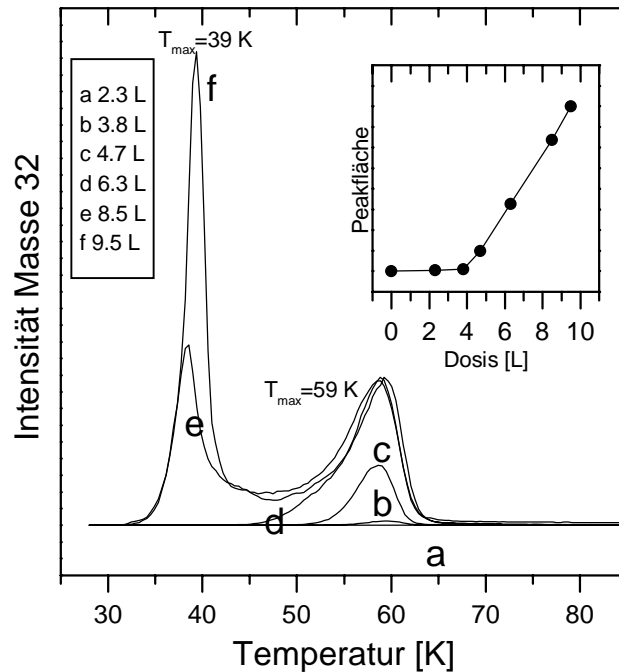


Abbildung 5.6: Thermodesorptionsspektren für O₂/ Ru(10-10) (Masse 32), Heizrate 4.8 K/s

Neben der Desorption des molekularen Sauerstoffs kann man aber den Thermodesorptionsspektren auch entnehmen, daß der Sauerstoff nicht nur molekular auf der Oberfläche vorliegt, sondern teilweise dissoziiert ist. Das Inlet in Abb. 5.6 zeigt die Auftragung der Peakflächen (also der Restbedeckung an molekularem Sauerstoff vor der Desorption) über der Dosis. Bis zu einer Dosis von 3.4 L desorbiert auf der Ru(10-10)-Fläche kein Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 29 und 600 K, in dem sowohl physisorbierter als auch chemisorbierter Sauerstoff sicherlich desorbieren würden. Ab einer Dosis von ca. 3.4 L wächst die Fläche der dann sichtbaren Desorptionspeaks annähernd proportional zur Dosis. Molekularer Sauerstoff kann also erst auf der durch dissoziierten Sauerstoff passivierten Oberfläche - im folgenden O/Ru(10-10) genannt - adsorbieren.

5.5 Austrittsarbemessungen

Die Austrittsarbeit wurde während der Adsorption kontinuierlich mittels UV-Lampe und Elektronenanalysator bei einem Lichteinfallswinkel von 45° und einem Analysatorwinkel von 0° bezüglich der Probennormale gemessen.

Adsorption bei 300 K

Die Adsorption von Sauerstoff bei 300 K führt zu einer Austrittsarbeitserhöhung von maximal 1.02 eV in der $(2 \times 1)pg_2O$ -Sättigungsphase (Abb. 5.7). Klein und Shih [Kle77] beobachteten eine maximale Austrittsarbemänderung von 1.05 eV. Bis auf etwas geringere Dosiswerte stimmt der Verlauf ihrer Austrittsarbemänderungskurve qualitativ mit Abb. 5.7 überein.

Die Austrittsarbeit steigt bis zu einer Dosis von ca. 2.5 L steil an. Dann flacht die Kurve immer mehr ab und nähert sich allmählich bei ~ 7 L dem Endwert von 1.02 eV. Eine Erhöhung der Austrittsarbeit nach Sauerstoffadsorption bei Temperaturen über 100 K mit ähnlichem Verlauf wurde auch auf Re(10-10) [Len94], Rh(110) [Woh93] und anderen Übergangsmetalloberflächen gefunden. Die Zunahme der Austrittsarbeit ist charakteristisch für die atomare Adsorption, bei der Ladung an das elektronegative Sauerstoffatom übergeht, so daß ein Dipolmoment entsteht, dessen negativer Pol in Richtung Vakuum zeigt.

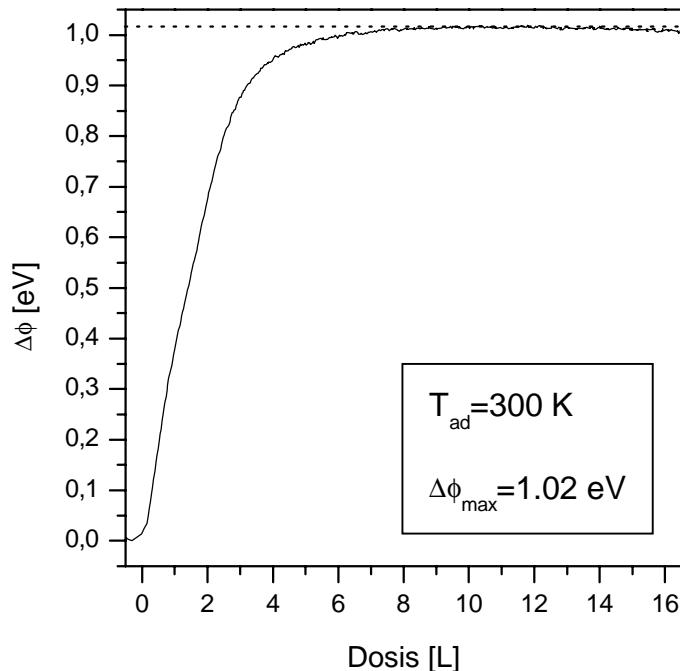


Abbildung 5.7: Austrittsarbemänderung nach Sauerstoffadsorption bei 300 K

Adsorption bei 30 K

Abb. 5.8 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis bei 30 K. Der Verlauf der Kurve läßt sich in 3 Bereiche unterteilen und mit den TDS-Daten korrelieren. Im Bereich I nimmt die Austrittsarbeit annähernd linear zu, bei einer Dosis von ~ 3.2 L flacht die Steigung schnell ab, und es wird ein Maximum von 1.3 eV bei 3.4 L erreicht. Das Maximum fällt mit dem Beginn der Desorption aus Zustand β zusammen. Anschließend nimmt die Austrittsarbeit bis zur Mitte von Bereich II um ca. 100 meV ab, danach wird die Abnahme mit weiteren 50 meV bis 6.5 L etwas geringer. In Bereich III, wo in den TD-Spektren Desorption aus Zustand α einsetzt, nimmt die Austrittsarbeit linear, aber nur noch sehr wenig ab. Die Unterteilung in atomaren, physisorbierten und kondensierten Sauerstoff wurde aufgrund der TD-Daten und der nachfolgend vorgestellten UPS-Daten gewählt.

Ein konstanter Endwert konnte nicht beobachtet werden. Möglicherweise liegt dies daran, daß der Sauerstoff vermutlich anfangs in wohlgeordneten, durch die O/Ru(10-10)-Oberfläche geprägten Schichten aufwächst, ab einer gewissen Schichtdicke aber die Konfiguration des kondensierten Sauerstoffkristalls einnehmen möchte. Dadurch kommt es zu Spannungen und nachfolgender Aufrauung in den Schichten, was sich in einer abnehmenden Austrittsarbeit äußern könnte.

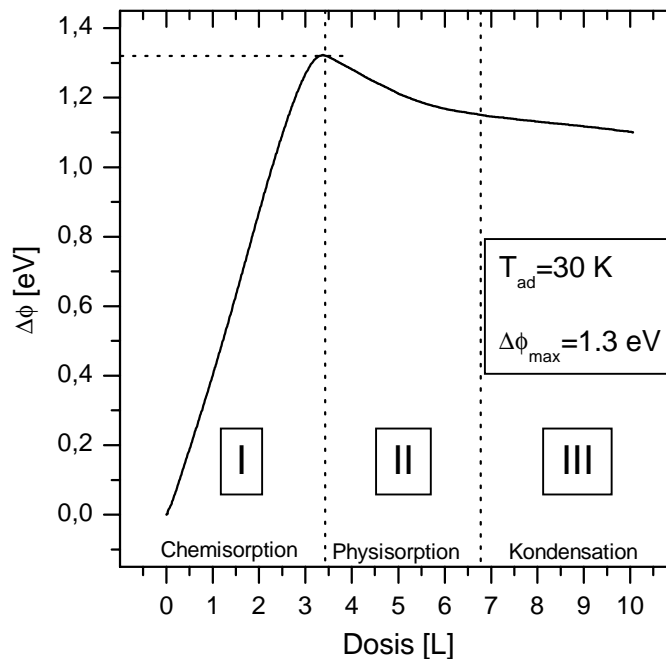


Abbildung 5.8: Austrittsleistungsänderung nach Sauerstoffadsorption bei 30 K

5.6 UPS-Messungen

UPS-Messungen zur Sauerstoffadsorption wurden teils im Labor, teils an den BESSY-Strahlrohren 1m-Seya und am TGM2 vorgenommen. Wie auch bei der Xenonadsorption zeigen die Valenzen des Sauerstoffmoleküls einen hohen Wirkungsquerschnitt bei relativ niedrigen Photonenenergien, so daß mit He I-Strahlung bei 21.22 eV und am Synchrotron zwischen 20 eV und 40 eV hohe Intensitäten erzielt wurden. Anders sieht es für die Detektierbarkeit der *atomaren* Spezies aus. Es ist bekannt, daß die O(2p)-Emission auf 3d-Metallen intensiver ausfällt als auf 4d- und 5d-Metallen, wenn auch über die Ursache kontroverse Diskussionen geführt wurden [Mil78], [Küp78]. Die Detektion der O(2p)-Zustände ist speziell auf Ruthenium dadurch erschwert, daß reines Ru(10-10) einen prägnanten Zustand bei ~ 5.8 eV in dem für atomare Adsorption auf Übergangsmetalloberflächen typischen Sauerstoffemissionsbereich von 4-7 eV [Küp78] hat. Mit He I-Strahlung konnten keine O(2p)-induzierten Zustände gesehen werden, am Synchrotron mit ca. 100 mal höherem Photonenfluß und vor allem bei Verwendung höherer Photonenenergie wurden diese Emissionen aber schließlich doch eindeutig identifiziert.

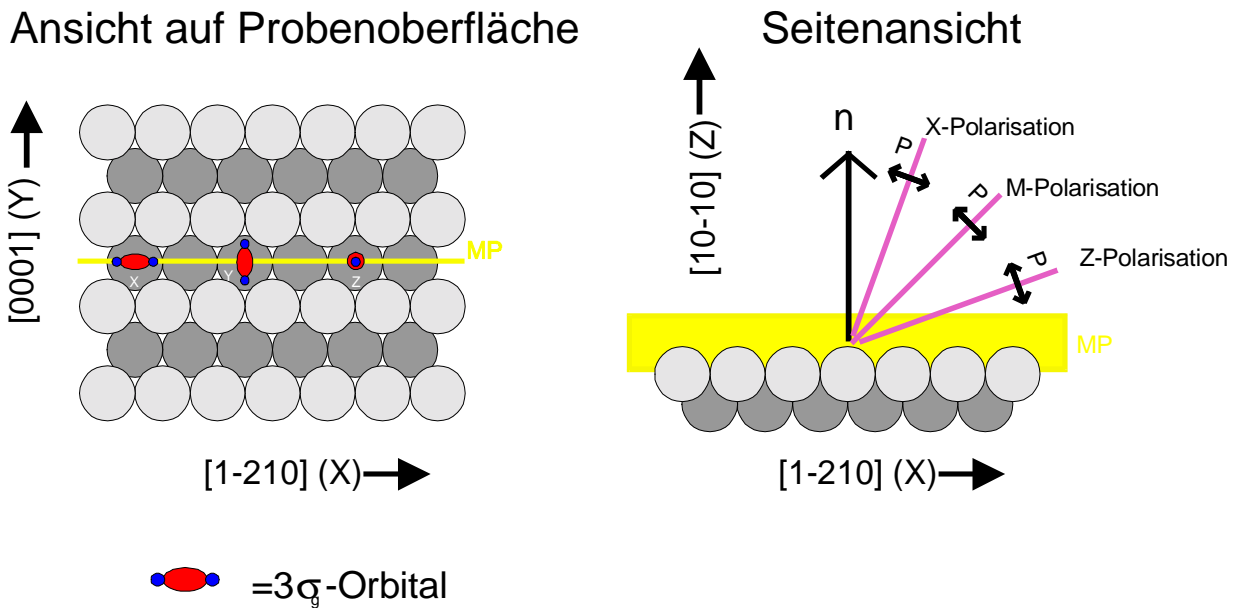


Abbildung 5.9: Einstellen verschiedener Polarisationsrichtungen durch Drehen von Kristall und Energieanalysator. Der Polarisationsvektor P (Doppelpfeil) steht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts

Um Informationen über die Orientierung des Sauerstoffmoleküls zu bekommen, wurden die Messungen teilweise polarisationsabhängig durchgeführt. Der Kristall war dabei so orientiert, daß der Polarisationsvektor des Lichts durch Drehen des Manipulators zwischen 19° (X-Polarisation), 45° (Mischpolarisation) und 63° (Z-Polarisation) zur Probennormale stehen konnte. In diesen

Positionen war eine Kontrolle des Lichtstrahlengangs durch an gegenüber dem Strahlrohr um 38° , 90° und 126° versetzt angebrachten Sichtflanschen möglich [Baa84]. Abb. 5.9 verdeutlicht die Meßgeometrie.

5.6.1 Dosisserie mit He I-Strahlung

Die Spektren in Abb. 5.10 entstanden kumulativ bei einer Adsorptionstemperatur von 30 K in Normalemission mit unpolarisierter He I-Strahlung unter einem Lichteinfallswinkel von 45° . Um den Sekundärelektroneneinsatz mitmessen zu können, wurde an den Kristall eine Spannung von -10 V gegenüber der UHV-Kammer gelegt.

Das unterste Spektrum entspricht dem der frisch präparierten sauberen Oberfläche. Mit zunehmender Dosis nimmt die Intensität im Ru4d-Band kontinuierlich ab, bei 3.8 L sind aber bis auf die erhöhte Intensität bei ~ 10 eV Bindungsenergie keine Zusatzemissionen zu erkennen, die vom Sauerstoff herrühren. Bei einer Dosis von 4.7 L sieht man deutlich Emission bei 5, 8 und 10 eV. Ab einer Dosis von 6.3 L erkennt man klar noch einen vierten Peak bei 13 eV. Mit weiterer Erhöhung der Dosis wachsen alle Zusatz-Intensitäten weiter an.

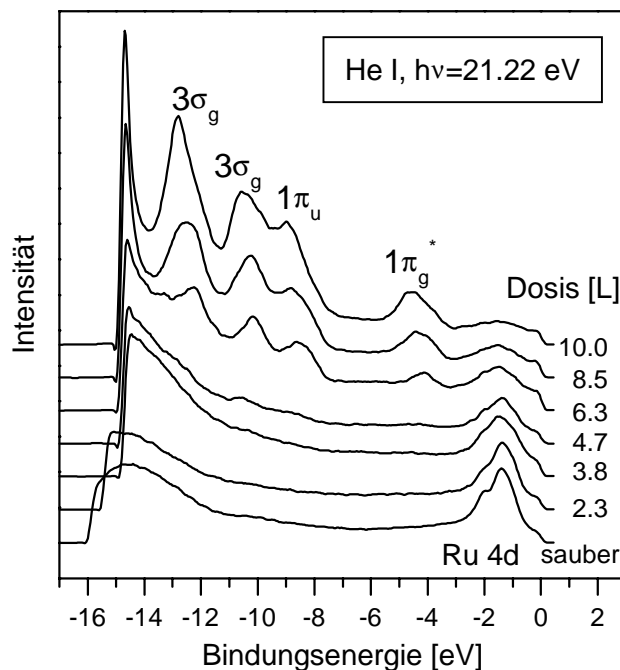


Abbildung 5.10: Dosisserie O_2 mit He I-Strahlung ($h\nu=21.22$ eV)

Der Verlauf der Austrittsarbeit ist in Abb. 5.10 gut an der Verschiebung des Sekundärelektroneneinsatzes zu erkennen. Das Spektrum mit der geringsten Breite ist das 3.8 L-Spektrum, dort ist die Austrittsarbeit also maximal.

5.6.2 Polarisationsaufgelöste Dosisserie mit Synchrotronlicht (TGM2)

Höhere Lichtintensitäten und höhere Photonenenergien als mit der He I-Lampe sind am Synchrotron erreichbar und erwiesen sich als vorteilhaft bei der Identifikation atomaren Sauerstoffs auf der Oberfläche.

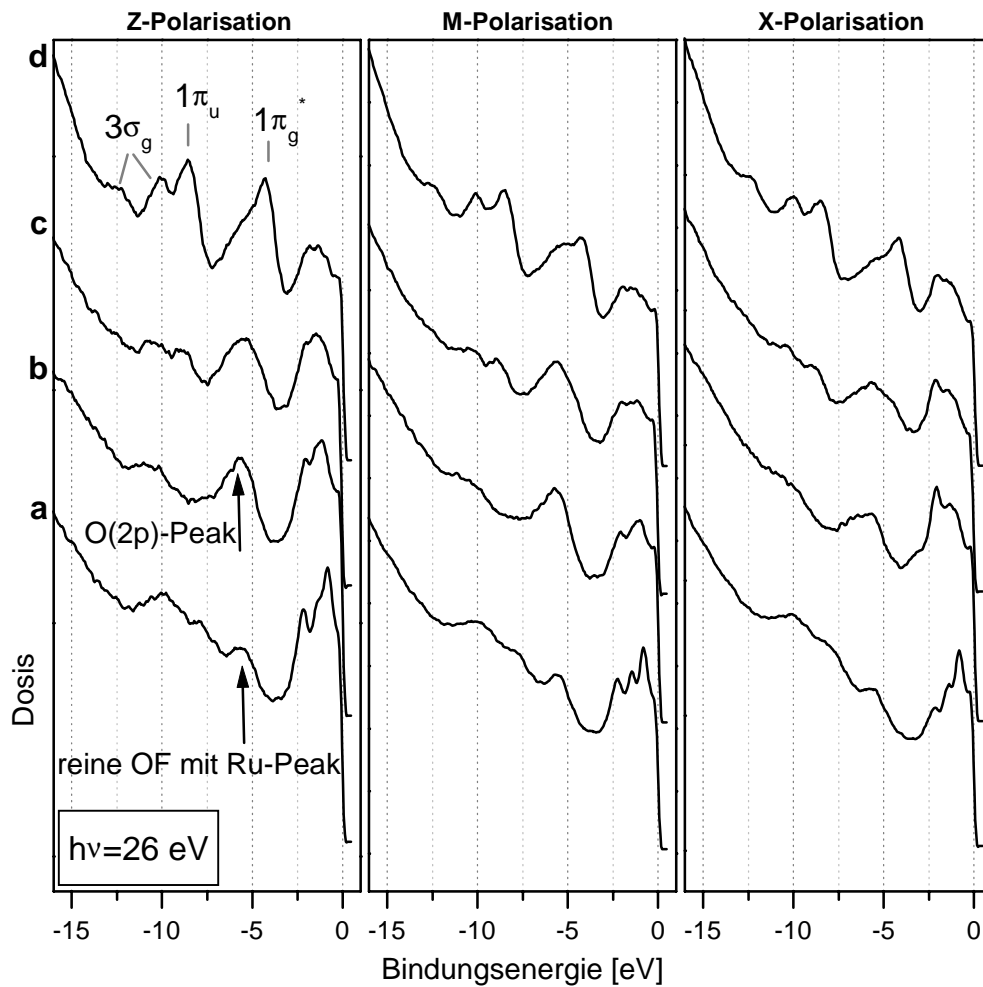


Abbildung 5.11: Polarisationsabhängige Spektren bei $h\nu=26\text{ eV}$ nach folgenden Dosen:

a) saubere Oberfläche, b) 3.0 L, c) 4.0 L, d) 5.0 L

Abb. 5.11 zeigt UPS-Spektren in drei Polarisationsrichtungen (links Z-, in der Mitte Misch- und rechts X-Polarisation) bei einer Photonenenergie von 26 eV in Normalemission. An den Kristall wurde zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses eine Drückspannung von -10 V

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

angelegt. Adsorbiert wurde Sauerstoff bei 30 K, und es wurden für jeweils eine Dosis die drei Polarisationsrichtungen vermessen. Die Doppelppeakstruktur zwischen 8 und 10 eV im Spektrum a der reinen Oberfläche ist auf einen Endzustandseffekt zurückzuführen; sie verschiebt sich bei höherer Photonenenergie zu höherer Bindungsenergie. Der Peak bei ~5.8 eV stammt vom Ru4d-Band.

Nach einer Dosis von 3 L (Spektrum b) sieht man eine deutliche Zunahme der Intensität bei ~5.8 eV (siehe Pfeil links), die aufgrund früherer ARUPS-Messungen von Sauerstoff auf Ru(10-10) bei 300 K [Rec97] eindeutig als Ergebnis *atomarer* Sauerstoffadsorption identifiziert werden können. Weiter ergibt sich bei dieser Dosis die schon bei Xenonadsorption bemerkte Abschwächung der Intensität in der Doppelppeakstruktur sowie eine verminderte Emission aus Zuständen im Ru4d-Band. Im 4 L-Spektrum c zeigen weitere Zustände bei 9 und 10 eV ($3\sigma_g$) und 11 eV ($1\pi_u$) sowie eine Verbreiterung des 5.8 eV-Zustands das Aufwachsen physisorbierten Sauerstoffs an. Das Spektrum d mit 5 L entspricht einer Bedeckung von ~0.5 Monolagen molekularen Sauerstoffs, was durch Vergleich mit Austrittsarbemessungen und TD-Spektren ermittelt wurde.

Die Verbreiterung des 5.8 eV-Zustands wird hier deutlich erkennbar durch einen wachsenden Peak bei 4.5 eV, der dem halbbesetzten $1\pi_g^*$ -Molekülorbital zuzuordnen ist. Die Intensität in den $3\sigma_g$ -Zuständen ist in Z-Polarisation geringer als in X-Polarisation.

O_2 -Orbital	Gasphase, VIP (eV)	Peak (eV)	$E_{Rel.}$ von O_2 auf O/Ru(10-10) (eV) $\phi_{O/Ru} = 6.6$ eV
$1\pi_g^*$	-12.3	-4.1	1.6
$1\pi_u$	-16.7	-8.42	1.68
$3\sigma_g$ ($^4\Sigma_g^-$)	-18.2	-9.67	1.93
$3\sigma_g$ ($^2\Sigma_g^-$)	-20.4	-12.11	1.69

Tabelle 5.1: Vergleich der Bindungsenergien in der ersten O_2 -Schicht auf O/Ru(10-10) mit der Gasphase (VIP=vertikales Ionisations-Potential, $E_{Rel.}$ =Relaxationsenergie). Die Relaxationsenergie ist nicht auf die Austrittsarbeit ϕ_{clean} der reinen Oberfläche, sondern auf die Austrittsarbeit $\phi_{O/Ru}$ der mit atomarem Sauerstoff gesättigten O/Ru(10-10)-Fläche bezogen.

In den 3 L- und 4 L-Spektren sind keine weiteren Zustände bei höherer Bindungsenergie als 7 eV zu sehen, wie sie durch molekular chemisorbierten Sauerstoff auf Pt(111) unter 100 K [Gla80], [Fis80], auf Ag(110) unter 140 K [Bac81] und auf Pd(110) unter 160 K [Mil89] entstehen. Auch

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

molekular physisorbierter Sauerstoff liegt bei dem 3 L-Spektrum mit seinen Zuständen bei höherer Bindungsenergie offensichtlich noch nicht vor, denn dieser sollte sich bereits bei kleinen Bedeckungen durch den hohen Wirkungsquerschnitt der Molekülorbitale gut detektieren lassen.

Vergleicht man die Lage der Peaks mit einem Gasphasenspektrum von Sauerstoff, so findet man die gleichen energetischen Abstände der Zustände (Tabelle 5.1), man kann also davon ausgehen, daß der Sauerstoff nach einer Dosis von ca. 3.5 L *physisorbiert*. In Tabelle 5.1, die die Peakpositionen aus Spektrum d) enthält, ist in der letzten Spalte die Relaxationsenergie aufgeführt, die wie folgt erhalten wurde: Die Bindungsenergie wird bezüglich der Vakuumenergie angenommen, d. h. die Austrittsarbeit wird zu der Bindungsenergie (bezüglich der Fermikante) addiert. Als Austrittsarbeit wurde hier nicht die der reinen Oberfläche benutzt, sondern die der mit chemisorbiertem Sauerstoff vorbelegten Fläche ($\phi_{O/Ru} = \phi_{clean} + \Delta\phi = 5.3 \text{ eV} + 1.3 \text{ eV} = 6.6 \text{ eV}$). Die Relaxationsenergie entspricht dann der Differenz zwischen den Gasphasenwerten und der Bindungsenergie bezüglich der Vakuumenergie.

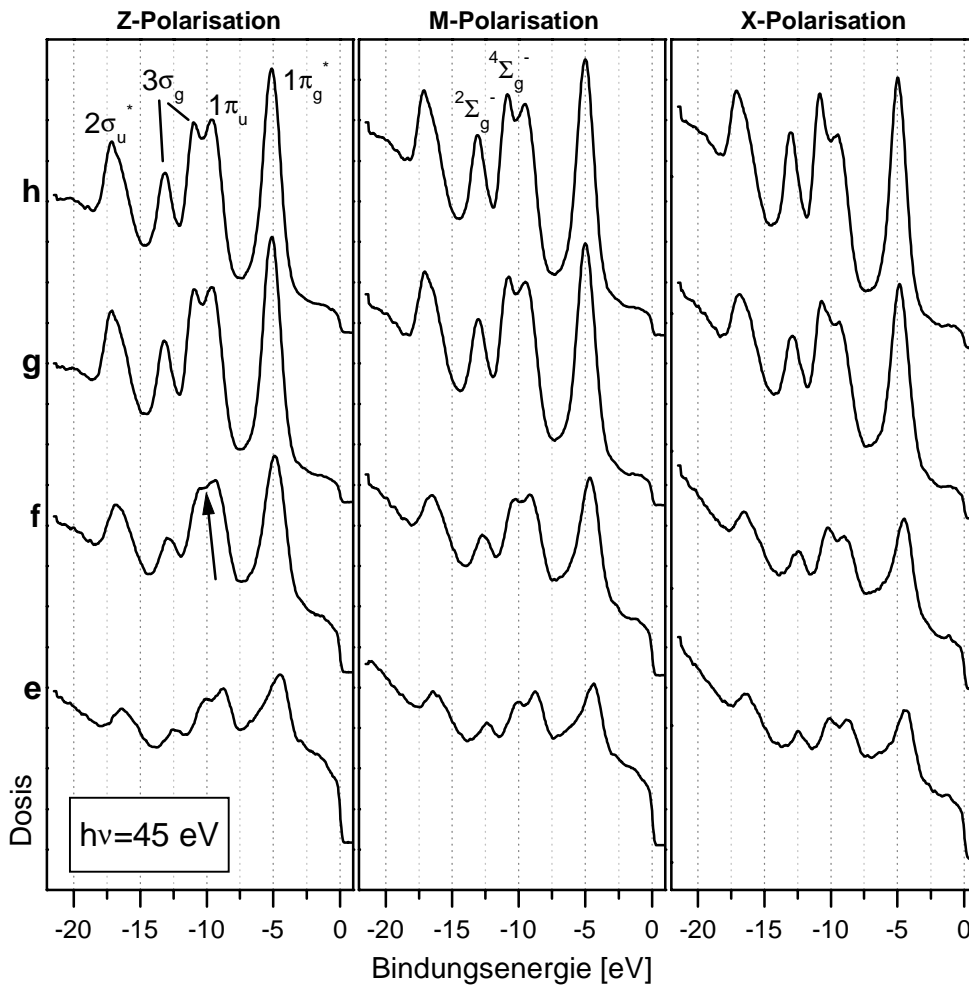


Abbildung 5.12: Fortsetzung der Serie aus Abb. 5.11 mit $h\nu=45 \text{ eV}$ nach folgenden Dosen:

e) 6.0 L, f) 7.0 L, g) 8.0 L, h) 9.0 L

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Bei dem p_z -abgeleiteten $3\sigma_g$ -Orbital sind in Klammern die beiden O_2^+ -Endzustände angegeben. Der Quartett-Zustand hat eine niedrigere Bindungsenergie.

Das Fehlen von Zuständen höherer Energie als 7 eV und das Auftreten von Peaks, die von atomarem Sauerstoff herrühren, ist ein weiteres Indiz, daß das Sauerstoffmolekül auch bei einer Adsorptionstemperatur von 30 K auf der Ru(10-10)-Oberfläche dissoziiert. Diese Schlußfolgerung wäre allein aus den Thermodesorptionsmessungen, die in dem für Desorption von molekular chemisorbierten Sauerstoff charakteristischen Temperaturbereich von 100 bis 250 K keine Zustände zeigen, nicht zulässig, da Chemisorption und vor allem Dissoziation auch durch die thermisch zugeführte Energie einer Desorption vorangehen können (was auch auf den meisten Übergangsmetallen der Fall ist. Nach meinem Wissen erfolgt die temperaturbedingte Desorption von physisorbiertem Sauerstoff auf reinen Oberflächen lediglich bei Gold [Got99] ohne vorherige Chemisorption). Prinzipiell ist es zwar möglich, daß sowohl bei den Austrittsarbeitsmessungen als auch den UPS-Daten der Sauerstoff durch die UV-Bestrahlung aktiviert wird, wie Gottfried dies auf Au(110) demonstrierte [Got99]. Dies kann mit den hier verwendeten Meßmethoden für Ru(10-10) nicht ausgeschlossen werden. Jedoch ist es sehr wahrscheinlich, daß Sauerstoff auf Ru ebenso wie auf den meisten anderen Übergangsmetall-Oberflächen spontan dissoziiert. Auf Ru(10-10) wurde nach wenigen Minuten Bestrahlungsdauer lediglich eine Verringerung der Photoemissionsintensitäten des molekularen Sauerstoffs, jedoch keine Zunahme im Signal des atomaren Sauerstoffs festgestellt.

O ₂ -Orbital	Gasphase, VIP (eV)	Peak (eV)	E _{Rel.} von O ₂ auf O/Ru(10-10) (eV) $\phi_{O/Ru} = 6.6 \text{ eV}$
$1\pi_g^*$	-12.3	-4.99	0.71
$1\pi_u$	-16.7	-9.46	0.64
$3\sigma_g (^4\Sigma_g^-)$	-18.2	-10.88	0.72
$3\sigma_g (^2\Sigma_g^-)$	-20.4	-12.98	0.82
$2\sigma_u^*$	-24.6	-17.05	0.95

Tabelle 5.2: Vergleich der Peaklagen in der O₂-Multilage auf O/Ru(10-10) mit den Bindungsenergien in der Gasphase. In Tabelle 5.1 sind die hier verwendeten Abkürzungen erläutert.

Weiterhin ist zu erkennen, daß der durch atomaren Sauerstoff bei 5.8 eV induzierte Zustand nach dem Erscheinen der Mehrfachpeakstruktur nicht weiter anwächst. Dies bedeutet, daß die

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Oberfläche erst mit atomarem Sauerstoff gesättigt wird, bevor molekularer Sauerstoff adsorbieren kann. Der molekulare Sauerstoff befindet sich also bei Annäherung an die Oberfläche wahrscheinlich in einem sehr mobilen Vorläufer- (precursor-) Zustand, der das Aufsuchen der energetisch günstigsten Plätze ermöglicht. Insofern findet keine Adsorption von molekularem Sauerstoff auf der atomaren Schicht statt, solange noch Bereiche der reinen Oberfläche vorliegen. Andererseits kann man daraus schließen, daß die Ru(10-10)-Oberfläche selbst bei Temperaturen unter 30 K noch so reaktiv ist, daß erst eine Passivierung durch die atomare Sauerstoffspezies die Adsorption von molekularem Sauerstoff ermöglicht.

In Abb. 5.12 ist die Serie aus Abb. 5.11 fortgesetzt, wobei hier die Photonenenergie auf 45 eV erhöht wurde, um auch das $2\sigma_u^*$ -Orbital mit aufzuzeichnen. Die Serie beginnt mit etwas weniger als einer Monolage physisorbierten Sauerstoffs (unterstes Spektrum e). Wie auch schon in der physisorbierten Schicht, ist die höhere Intensität der $3\sigma_g$ -Emission in X-Polarisation offensichtlich. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Intensität der $3\sigma_g$ -Emission in allen drei Polarisationsrichtungen stärker als die der anderen Peaks zu. Außerdem verschieben sich alle Peaks zwischen Spektrum e und Spektrum f zu höherer Bindungsenergie. Dies zeigt sich besonders in Spektrum f in Z-Polarisation, bei dem die dicht beieinander liegenden $3\sigma_g$ ($^4\Sigma_g^-$)- und $1\pi_u$ -Zustände durch Beiträge aus der physisorbierten *und* kondensierten Schicht schlechter separierbar sind (Pfeil in Abb. 5.12). Tabelle 5.2 zeigt die Peakpositionen in Spektrum h und die entsprechende Relaxationsenergie, die niedriger als bei physisorbiertem O₂ ist.

5.6.3 Temperaturserie mit He I

Temperaturabhängige UPS-Messungen werden in Abb. 5.13 gezeigt, zusammen mit den entsprechenden LEED-Phasen. Die durch atomaren Sauerstoff verursachte Emission bei 5.8 eV ist in den He I-Spektren nicht zu erkennen, man sieht jedoch einige Änderungen in der Austrittsarbeit und im Ru4d-Band.

Da keine TD-Spektren vom atomaren Sauerstoff gemessen werden konnten, war ein wichtiges Ergebnis dieser Serie, daß nach Sauerstoffadsorption die reine Oberfläche erst nach längerem Tempern (je nach Bedeckung 2-5 Minuten oder durch mehrere Temperzyklen mit einer Dauer von ca. 2 Minuten) auf 1450 K erhalten wurde, wie man an der Form des d-Bandes und dem Einsatz der Sekundärelektronenkante erkennen kann. Selektive Veränderungen im d-Band beim Durchlaufen der verschiedenen LEED-Phasen konnten in dieser Serie nicht beobachtet werden. Jedoch zeichnet sich die reine, adsorbatfreie Oberfläche bei (He I-Strahlung) durch eine hohe Intensität bei 1.4 eV und eine prägnante Schulter (siehe Pfeile) bei 2.0 eV aus.

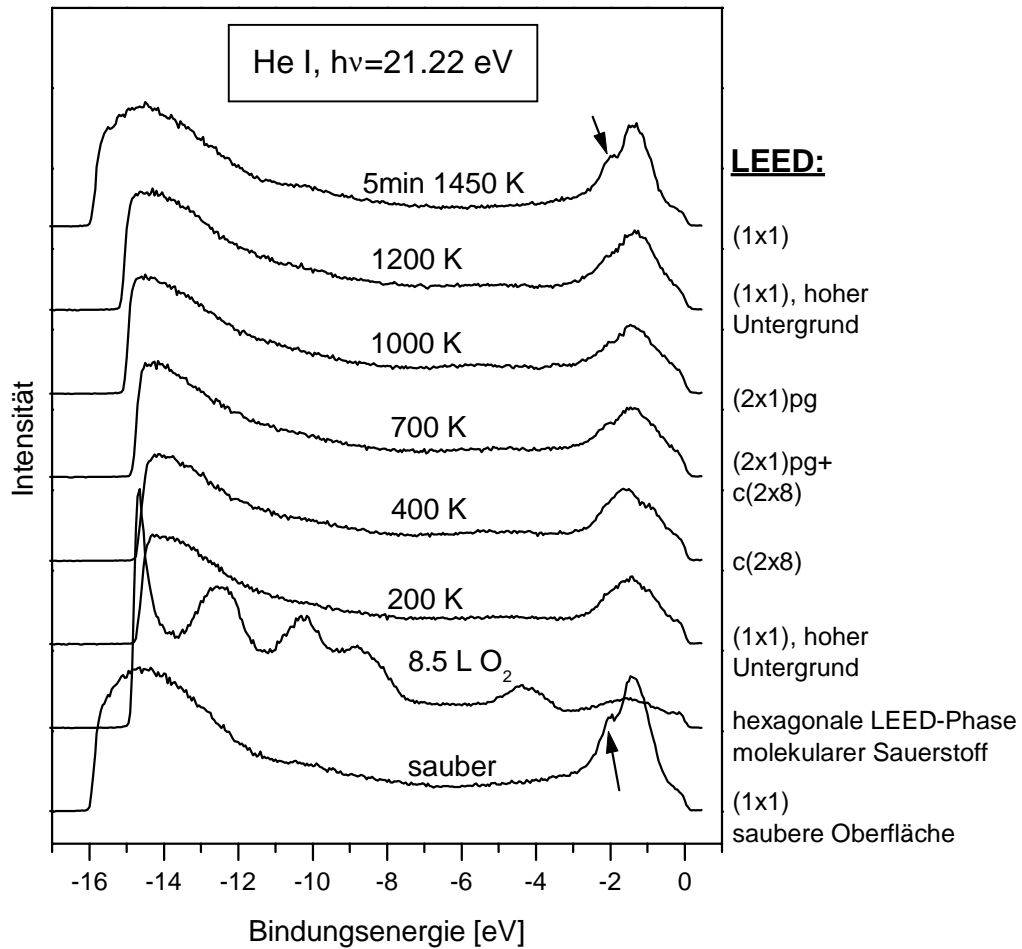


Abbildung 5.13: Temperserie O₂/O/Ru(10-10)

5.7 IPE-Messungen

Als zur Photoemission komplementäre Meßmethode wurden im Labor Messungen der Bremsstrahlung von Elektronen an Oberflächen im Isochromaten-Modus bei 9.4 eV Photonenenergie durchgeführt. Die Auflösung des Geiger-Müller-Zählrohres betrug mit dem SrF₂-Fenster ca. 400 meV, die Auflösung der von P. Rech konstruierten Elektronenkanone mit einer "Niedertemperaturkathode" (~1200 K) aus BaO beträgt ~240 meV [Rec97]. Die in die Spektren eingehende Gesamtauflösung ist besser als 500 meV.

5.7.1 Die reine Oberfläche und die (2x1)pg₂O-Phase

Um eine Unterscheidung zwischen Zuständen von atomaren und molekularem Sauerstoff vornehmen zu können, wurden zuerst die c(2x4)₂O- und die (2x1)pg₂O-Phase mit IPE

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

untersucht. Dabei zeigte sich, daß in den Spektren durch den atomaren Sauerstoff kaum Veränderungen gegenüber den Spektren der sauberen Oberfläche auftraten. Diese Veränderungen beschränkten sich außerdem lediglich auf eine Dämpfung der Intensität von Zuständen der reinen Oberfläche. Neue Zustände, wie sie beispielsweise bei den Sauerstoffphasen auf Co(10-10) im Energiebereich zwischen 3 und 5 eV und bei 0.5-0.8 eV auftreten [Rec97], wurden auf Ru(10-10) trotz ausreichender Zählstatistik nicht beobachtet.

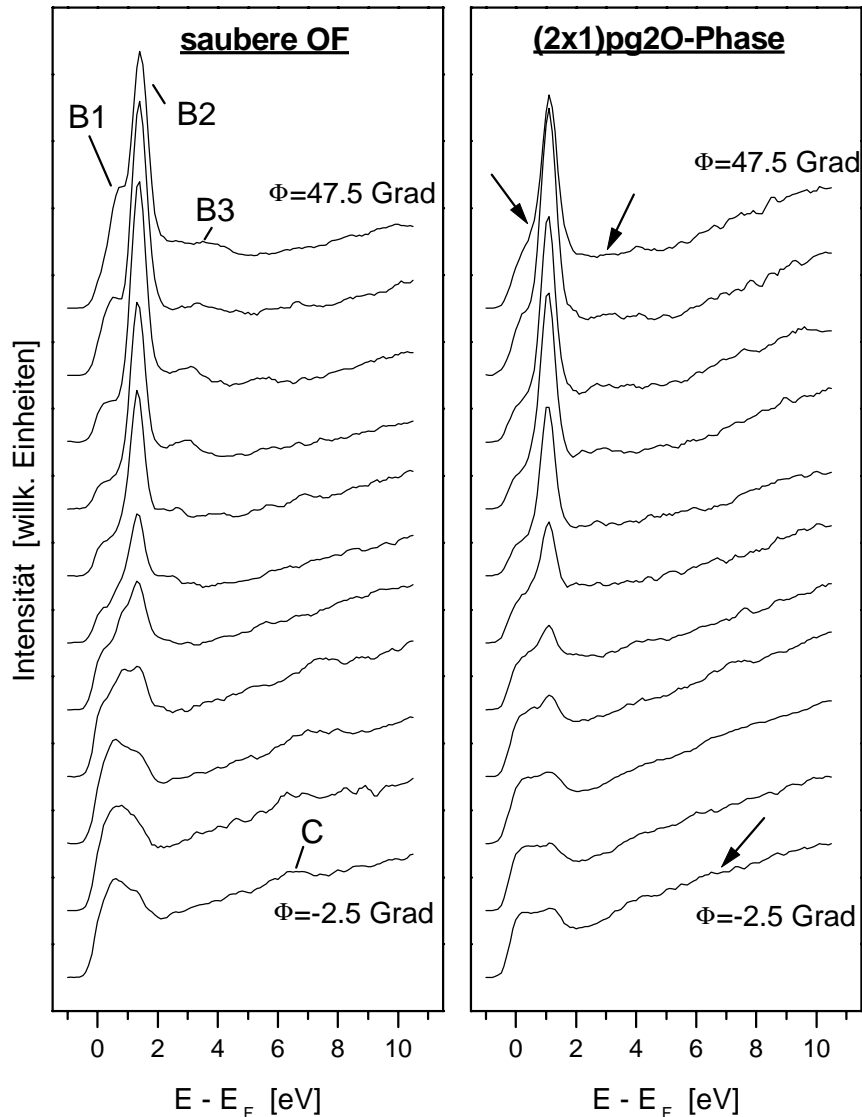


Abbildung 5.14: ARIPESpektren der reinen Oberfläche im Vergleich zur (2x1)pg2O-Phase in 5°-Schritten, Detektionswinkel $\alpha=45^\circ$. Die Adsorptions- und Meßtemperatur war 300 K. Die kaum sichtbaren Unterschiede zwischen den Spektren der sauberen Oberfläche und der (2x1)pg2O-Phase sind durch Pfeile markiert.

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

In Abb. 5.14 sind die winkelaufgelösten (ARIPE=Angle Resolved IPE) Spektren der reinen Oberfläche und der (2x1)pg2O-Phase gezeigt. Die Probe und der UV-Detektor blieben bei diesen Spektren ortsfest, bewegt wurde die Elektronenkanone um den Winkel Φ . Auf eine Darstellung der c(2x4)2O-Phase wurde verzichtet, da die Änderungen dort noch geringfügiger sind. Die Unterschiede in den Spektren sind durch Pfeile markiert. Am auffälligsten ist die starke Dämpfung der Schulter an der Fermikante.

Die Aufzeichnung eines Spektrums der oben gezeigten Serien dauerte 15 Minuten. Die reine Oberfläche wurde nach jedem zweiten Spektrum auf 1450 K geflasht, um adsorbiertes Restgas zu desorbieren. Die Sauerstoffphasen erwiesen sich gegenüber dem Restgas und dem Beschuß mit Elektronen hoher Stromdichte als resistent.

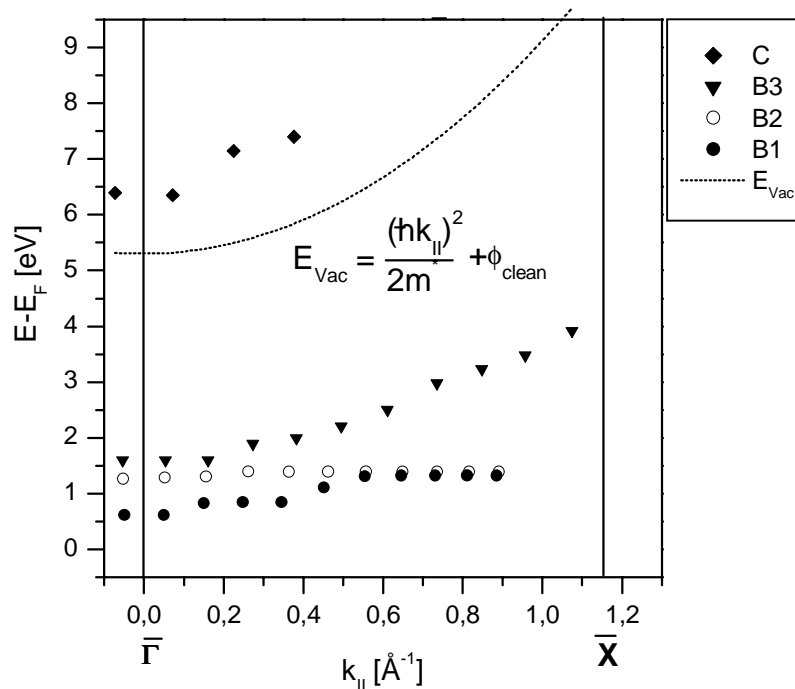


Abbildung 5.15: Bandstruktur $E(k_{||})$ der reinen Oberfläche in $[1-210]$ -Richtung

Neben der Intensität in der Nähe der Fermikante wurde auch die Struktur bei ~ 6.4 eV stark gedämpft. Abb. 5.15 zeigt eine $E(k_{||})$ -Auftragung der Spektren der reinen Oberfläche in Σ -Richtung im ΓX -Azimuth und die Vakuumenergieparabel E_{Vac} (Γ : $E_{Vac}=5.3$ eV, X : $E_{Vac}=10.4$ eV), unterhalb derer gebundene Oberflächenzustände existieren können. Die effektive Elektronenmasse m^* wurde hier vereinfachend für alle Elektronenzustände der Ruhemasse m_e des freien Elektrons gleichgesetzt. Am Γ -Punkt findet sich ein Zustand B1 bei 0.6 eV, der bis zur Zonenmitte um ca. 0.5 eV aufwärts dispergiert und wegen der Überlappung mit dem nahezu

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

dispersionslosen Zustand B2 bei 1.3 eV nicht separat bis zum Zonenrand X verfolgt werden kann. Bei 1.6 eV am Γ -Punkt ist eine schwache Struktur B3 zu erkennen, die aufgrund des beschränkten Winkelbereiches der IPE-Kanone nicht ganz bis zum Zonenrand gemessen werden konnte. Diese dispergiert um ca. 2 eV aufwärts. Oberhalb der Vakuumenergie befindet sich ein weiterer Zustand C bei 6.4 eV, der von Γ aufwärts dispergiert, ab 0.4 \AA^{-1} aber nicht mehr sichtbar ist.

Der Ursprung des Peaks (oder der "Stufe") C ist unklar. Da er oberhalb der Vakuumenergie liegt, kann es sich nicht um einen Rydberg-ähnlichen Bildkraftzustand handeln. Elastisch an der Probe gebeugte Elektronen, die auf das Zählrohrfenster treffen und dort Zählimpulse auslösen, kommen nur bedingt in Frage, da die Struktur auch bei $\alpha=35^\circ$ zwischen Geiger-Müller-Zählrohr und Probennormale die gleichen Energien aufweist, wobei die Intensität unter diesem Winkel etwas höher ist als bei den oben gezeigten 45° -Spektren. Bei $\alpha=60^\circ$ konnte kaum noch Intensität in diesem Energiebereich festgestellt werden. Der Ursprung dieses Zustands könnte aber auch meßtechnischer Natur sein: Drube [Dru89] fand mit Target Current Spectroscopy (TCS) auf Ir(111) besonders bei senkrechtem Elektroneneinfall Energiebereiche, die eine erhöhte Reflektivität der Probe bewirkten. Diese elastisch gestreuten Ladungen bewirken im Meßmodus "konstante Ladung/Meßpunkt" zusätzliche Peaks in diesen Energiebereichen, da dort der Untergrund wegen des fehlenden Ladungsnachschubes über einen langen Zeitraum aufintegriert wird, während diese Zustände im Modus "konstante Zeit/Meßpunkt" nicht auftreten. Da sämtliche IPE-Spektren der vorliegenden Arbeit im Modus "konstante Ladung/Meßpunkt" aufgezeichnet wurden, könnte Peak C ein ähnlicher Effekt zugrundeliegen.

Auch B3 spiegelt keinen gebundenen Bildkraftzustand wieder, obwohl derartige Zustände besonders auf fcc(100)- und fcc(111)-Metalloberflächen oft gefunden werden. Diese Bildkraftzustände liegen üblicherweise bis zu 1 eV unter E_{Vac} , keinesfalls aber um bis zu 3.7 eV darunter, wie es bei B3 der Fall sein würde.

An dieser Stelle ist für die Identifizierung der anderen Bänder ein Vergleich mit Bandgaps der auf (110)-Flächen projizierten fcc-Volumenbandstruktur sinnvoll. Die Oberflächen von Ni, Cu und Ag zeigen um den Zonenrand X ein Bandgap im Volumenband [Alt88], dessen untere Grenze je nach Metall bei 1.8 bis 2 eV liegt. Bei Y existiert ebenfalls ein Gap, das in der Nähe der Fermienergie seine untere Bandkante hat und dessen obere Bandkante bei über 3.8 eV (für Ni(110) sogar bei ~ 6.6 eV) liegt. Bei Γ allerdings existiert bei diesen 3 Flächen im Energiebereich von 0-4 eV kein Gap. Insofern können dort keine Oberflächenzustände lokalisiert sein. Nun ist die hcp(1010)-Oberfläche strukturell mit den fcc(110)-Oberflächen eng verwandt. Speziell von Co(10-10) ist auch bekannt, daß eine Volumenbandlücke bei Y existiert [Bod94]. Vermutlich wird Ru(10-10) aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeit mit den fcc(110)-Flächen bei Γ ebenfalls kein Gap besitzen. Bei den Bändern B1 bis B3 handelt es sich also aller Wahrscheinlichkeit nach um Volumenbänder.

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Es gibt aber auch noch einige allgemeingültigere Hinweise, die bei der Identifizierung der Bänder hilfreich sind. Oberflächenzustände sind generell empfindlich gegen Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit, insbesondere durch Adsorption werden sie in ihrer Intensität gegenüber Volumenbändern stärker gedämpft. Der einzige Zustand, der nach Sauerstoffadsorption merklich in der Intensität abgeschwächt ist, ist B3. Allerdings ist er bei Elektroneneinfallswinkeln zwischen 32.5° und 47.5° doch relativ gut zu erkennen.

Ein anderer Test, ob die Zustände B1-B3 bei Veränderung von k_\perp dispergieren und damit Volumenzustände sind, kann nur mit variabler Photonenergie durchgeführt werden, was mit unserem Geiger-Müller-Zählrohr leider nicht möglich ist.

5.7.2 IPE-Spektren des molekularen Sauerstoffs

Gravierende Unterschiede zu den Spektren mit atomar adsorbiertem Sauerstoff ergeben sich, wenn Sauerstoff bei 30 K angeboten wird und molekular adsorbieren kann. In Abb. 5.16 sind zwei Dosisserien gezeigt. Links wurde Sauerstoff bei 300 K adsorbiert, im rechten Bild bei 30 K.

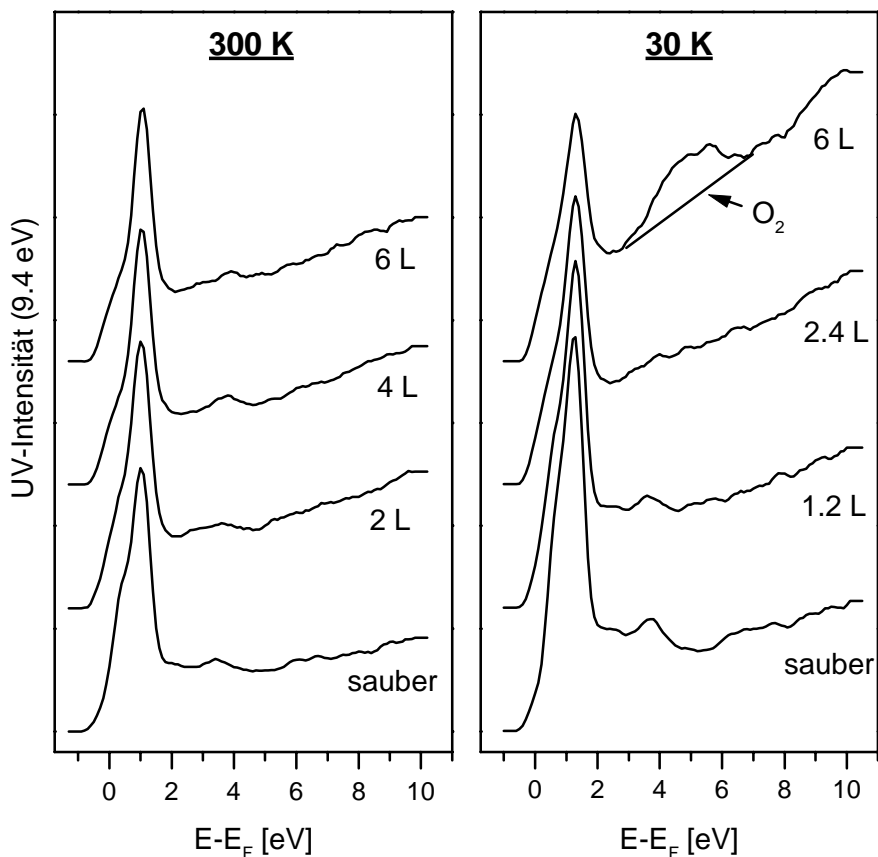


Abbildung 5.16: Sauerstoffadsorption bei 300 K und bei 30 K

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Der Elektroneneinfallswinkel Φ betrug 30° gegen die Probenormale, der Detektorwinkel war $\alpha=45^\circ$. Bei einer Dosis von 6.0 L, die bei 300 K die Ausbildung der gesättigten (2x1)pg2O-Phase zur Folge hat, erkennt man im linken Teilbild keine starken Veränderungen, im rechten dagegen sieht man neben der Emission aus unbesetzten Ru4d-Zuständen deutlich eine Struktur, die bei ca. 5 eV über E_F lokalisiert ist und eine Breite von ca. 2 eV aufweist. Sie entspricht einer Emission aus dem unbesetzten $3\sigma_u$ -Molekülorbital des Sauerstoffs. Der energetische Abstand des $3\sigma_u$ -Orbitals vom $1\pi_g^*$ -Orbital in obigen UPS-Spektren bei gleicher Dosis beträgt ca. 9.1 eV. In der Gasphase liegt das $3\sigma_u$ -Orbital bei 9 eV höherer Energie als das $1\pi_g^*$ -Orbital [Bue75].

Die energetische Breite der $3\sigma_u$ -Emission läßt sich neben der im Vergleich zu UPS prinzipiell schlechteren Auflösung des Geiger-Müller-Zählrohres hauptsächlich auf die verschiedenen Endzustandskonfigurationen des O_2^+ -Ions zurückführen, die sich über die Spinwechselwirkung auch auf unbesetzte Orbitale auswirkt. Elektronen aus der Kanone, die aus einem energetisch höhergelegenen Anfangszustand den $3\sigma_u$ -Endzustand besetzen, haben gegenüber den gepaarten $1\pi_g^*$ -Elektronen des Sauerstoffmoleküls parallelen oder antiparallelen Spin, so daß unterschiedliche Wechselwirkungsenergien auftreten.

5.7.3 Polarisationsaufgelöste Messungen

Da der Elektronenbeschuß bereits bei den LEED-Messungen die geordnete, molekulare Sauerstoffphase rasch zerstörte, wurden erst gar keine Experimente zur Bandstruktur mit IPE gemacht. Um neben den Daten aus LEED und UPS einen weiteren Anhaltspunkt für die Orientierung des O_2 -Moleküls auf der passivierten O/Ru(10-10)-Oberfläche zu erhalten, wurden Probe und Elektronenkanone simultan gegenüber dem Zählrohr gedreht. Dadurch werden Intensitäts-Maxima und -Minima der UV-Strahlung vermessen.

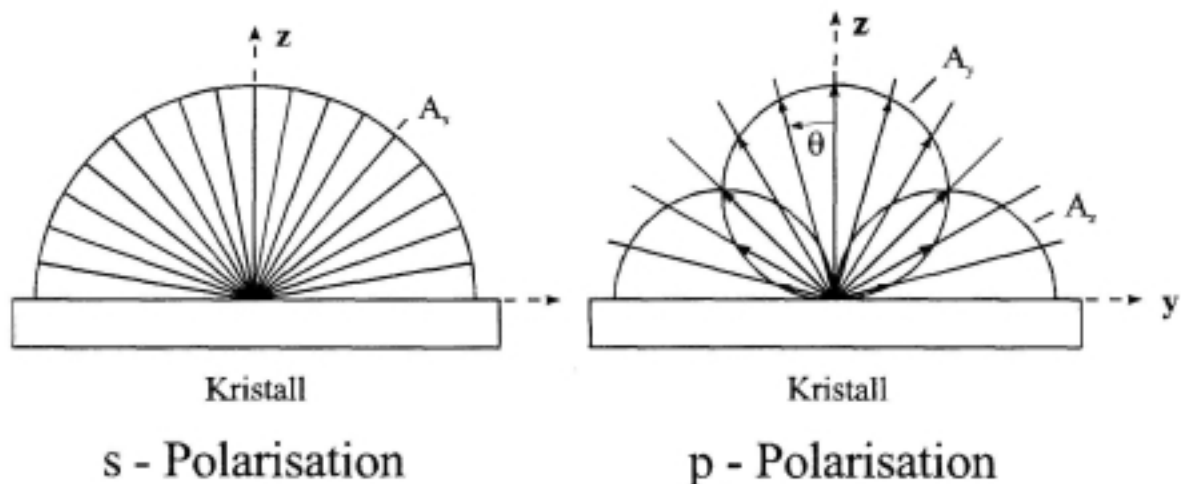


Abbildung 5.17: Dipolstrahlung für s- und p-Polarisation in einem IPE-Experiment (aus [Rec97])

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Unter Annahme von Dipolstrahlung aus dem $3\sigma_u$ -Orbital kann so die Richtung der Dipolachse des Sauerstoffmoleküls ermittelt werden, wenn die Messungen in beiden Spiegelebenen der Kristalloberfläche erfolgen. Die freie Elektronenwelle aus der Elektronenkanone hat bezüglich des Kristalls gerade Parität und kann demzufolge nur an gerade Anfangszustände ankoppeln. Ein dipolstrahlender Übergang in einen Endzustand ungerader Parität kann nur s-polarisiertes und der in einen Endzustand gerader Parität nur p-polarisiertes Licht emittieren (Abb. 5.17).

In dieser Arbeit wurde aus technischen Gründen nur in einer Spiegelebene gemessen; somit konnte allein mit den IPE-Messungen nur die Lage des Moleküls innerhalb einer Ebene bestimmt werden.

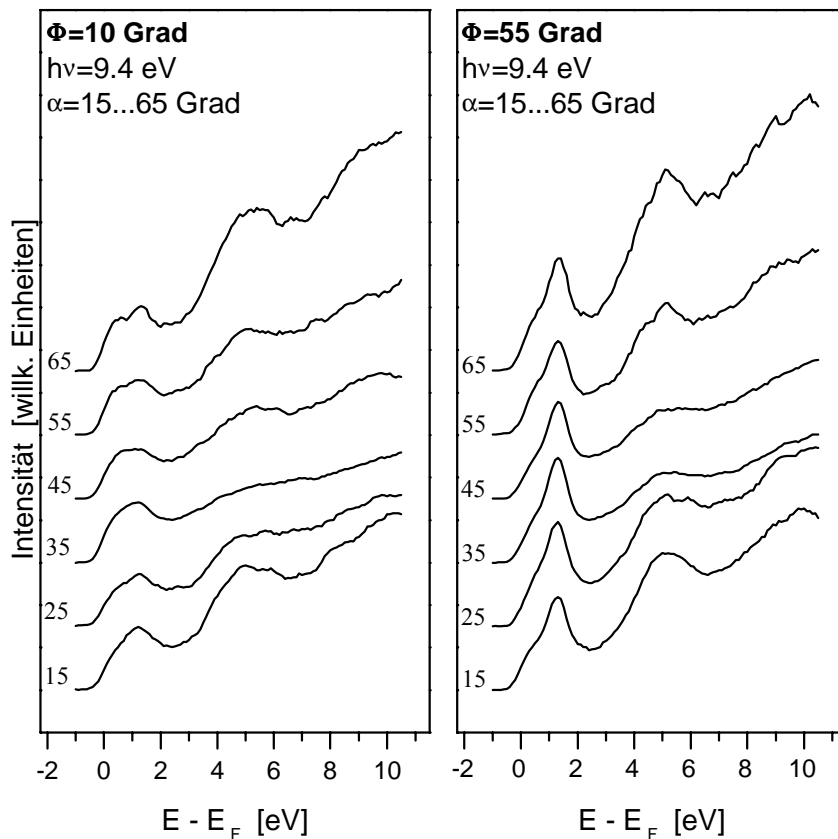


Abbildung 5.18: *Polarisationsaufgelöste IPE-Spektren bei mit molekularem Sauerstoff bedeckter Oberfläche unter unterschiedlichen Elektroneneinfallswinkeln (links $\Phi = 10^\circ$, rechts $\Phi = 55^\circ$). Der Winkel α zwischen Probennormale und Geiger-Müller-Zählrohr wurde zwischen 15° und 65° variiert und die Elektronenkanone mit dem Kristall gedreht, so daß der Winkel Φ zwischen Kanone und Probennormale konstant blieb*

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Abb. 5.18 zeigt Spektren, die nach einer Dosis von 6 L aufgenommen wurden. Die Messungen wurden bei zwei verschiedenen Elektroneneinfallswinkeln ($\Phi=10^\circ$ und $\Phi=55^\circ$) aufgenommen, um Einflüsse durch reflektierte Elektronen, die direkt in den Geiger-Müller-Zähler gelangen und Pulse auslösen können, auszuschließen. In beiden Teilbildern ist neben der charakteristischen gedämpften d-Band-Emission und dem Sauerstoffzustand bei ~ 5 eV eine Zunahme des Untergrundes bei den $\alpha=65^\circ$ -Spektren zu erkennen. Dies liegt an der längeren Zählzeit, die bei diesen Spektren verwendet wurde (Die pro Meßpunkt fließende Gesamtladung wurde doppelt so hoch gewählt), um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Dadurch fällt gegenüber dem Nutz-Signal der Untergrund höher aus.

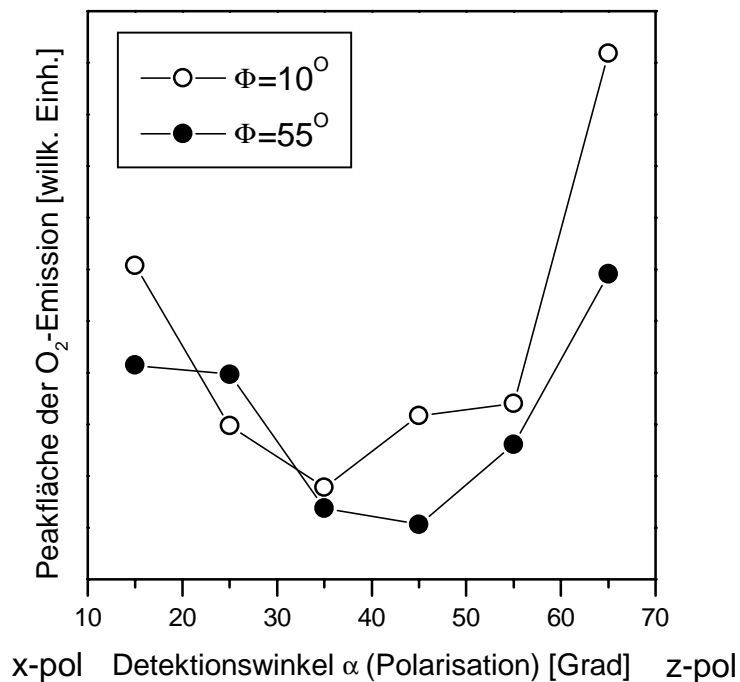


Abbildung 5.19: Polarisation der O₂-UV-Emission bei zwei verschiedenen Elektroneneinfallswinkeln Φ

Bei den IPE-Messungen wurde eine Eigenbau-Zählerkarte aus früheren Jahren benutzt, die einen signifikanten Fehler von 5% zum Meßsignal beitrug. Der Grund für die Fehlfunktion lag in einer zu grob aufgelösten Gate-Öffnungszeit, die durch einen 16-Bit-Zähler gebildet wurde und aufgrund einer fehlerhaften, äußeren Beschaltung an dem AM9513-Chip um $\pm 2.5\%$ schwanken konnte. Dieser Fehler wurde erst nach den IPE-Messungen, die zu Anfang der Arbeit entstanden sind, entdeckt. Er spielt bei der ohnehin schlechten Statistik keine überzubewertende Rolle. Durch Prüfmessungen mit verschiedenen Frequenzteilern und einem PLL-Synthesizer konnte der Fehler eingekreist werden. Nach einem Eingriff in die Zähler-Karten-Hardware und

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

anschließende, softwareseitige Neuprogrammierung wurde anschließend der Fehler in der Gateöffnungszeit um den Faktor 10000 verringert. Sämtliche UPS-Messungen am Synchrotron und im Labor entstanden nach diesem Eingriff.

Abb. 5.19 zeigt die Auftragung der Peakfläche, die aus den Spektren in Abb. 5.18 entnommen würde, über dem Ausfallswinkel α der UV-Strahlung. Die Intensität der Dipolstrahlung ist in Z- und X-Polarisation am höchsten.

5.8 Diskussion

Auf vielen Metalloberflächen dissoziiert Sauerstoff auch bei niedrigen Temperaturen spontan. Bis jetzt sind relativ wenig Beispiele für molekulare Sauerstoffadsorption auf Metalloberflächen bekannt. Ein Grund für die - gegenüber der Adsorption von atomarem Sauerstoff - in der Literatur wesentlich seltener zitierte Adsorption von molekularem Sauerstoff liegt in der Notwendigkeit tiefster Adsorptionstemperaturen.

Es muß zwischen auf der reinen Oberfläche physisorbiertem und chemisorbiertem molekularem Sauerstoff unterschieden werden. Die Bindung dieser Spezies ist auf teilweise unterschiedliche Wechselwirkungen zurückzuführen. Bei der Chemisorption von molekularem Sauerstoff spielt oft Ladungstransfer vom Substrat eine große Rolle. Die Größenordnung dieses Transfers ist beispielsweise bei EELS-Experimenten in der Streckschwingungsfrequenz der O-O-Bindung erkennbar und wird oft mit einer peroxo (O_2^{2-})- oder superoxo(O_2^-)-Spezies assoziiert. Die Bindung wird abgeschwächt, da der Ladungstransfer in das halbbesetzte, antibindende $1\pi_g^*$ -Orbital erfolgt. Die größere Bindungslänge des Sauerstoffmoleküls im Chemisorptionszustand kann aber auch in der UV-Photoelektronenspektroskopie beobachtet werden, da mit zunehmender Bindungslänge der energetische Abstand zwischen dem $2\sigma_g$ - und dem $2\sigma_u$ -Orbital abnimmt ([Pug95] und Zitate dort). In der hier vorliegenden Arbeit konnte das $2\sigma_g$ -Orbital nicht mitgemessen werden, allerdings ist aufgrund der UPS-Daten, TD-Spektren und dem Austrittsarbeitsverlauf die Existenz einer molekular chemisorbierten Sauerstoffspezies auf Ru(10-10) auszuschließen. Die typischen Peaks des molekularen Sauerstoffs in den UPS-Daten traten genau nach dem Erreichen des Austrittsarbeitsmaximums auf und direkt nach dem Erreichen des Austrittsarbeitsmaximums ist in den TD-Spektren auch tatsächlich bereits Desorption des physisorbierten Sauerstoffs zu sehen.

Eine weiterer Unterschied zwischen den unterschiedlich stark gebundenen Sauerstoffmolekülen ist in der Thermodesorption zu beobachten. Während Desorption von molekular *chemisorbiertem* Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 100 und 260 K stattfindet, desorbiert molekular *physisorbierter* Sauerstoff bei Temperaturen unterhalb 80 K.

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Studien von Sauerstoff auf aufgedampften, polykristallinen Zinnflächen zeigen, daß bei 5 K Physisorption, aber schon ab 13 K Chemisorption stattfindet [Cho77]. Dieser Prozeß benötigt dort eine Aktivierungsenergie von 3.4 kJ/mol. Physisorption auf der reinen Oberfläche wurde auch auf Au(110)-(1x2) bei 51 K von Gottfried [Got99], ebenso auf Galliumfilmen und polykristallinem Kupfer bei 7 K [Sch81] und Cu(110) [Sch82] nachgewiesen. Spätere STM-Messungen [Bri97] zeigten allerdings, daß auf Cu(110) der Sauerstoff auch bereits bei 4 K teilweise dissoziiert. Auf einer einkristallinen Ni(111)-Oberfläche wurde bei einer Adsorptionstemperatur von 5.5 K eine Aktivierungsbarriere von 1.2 kJ/mol für die Chemisorption gefunden [Sha84]. Auf Pt(111) physisorbiert Sauerstoff bei Temperaturen unter 25 K auf der reinen Oberfläche [Lun89]. Viele Studien zur molekularen Sauerstoffadsorption fanden auf der basalen (0001)-Oberfläche von Graphit statt ([Mur98] und Zitate dort), wo auch zuerst die verschiedenen geometrische Modifikationen der Sauerstoffphasen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Bedeckung beobachtet wurden.

Adsorption von chemisorbiertem molekularen Sauerstoff findet beispielsweise bei Temperaturen oberhalb von 30 K auf Pt(111) [Gla79], [Art96], [Lun89], bei 140 K auf Ag(110) [Bac81] und 160 K auf Pd(110) [Mil89] sowie auf Pd(111) [Sjö98] statt. Auf diese Spezies wird im folgenden nicht ausführlich eingegangen, da sie Ru(10-10) nicht existiert.

Dissoziative Adsorption von Sauerstoff, die erst nach der Sättigung der Oberfläche mit atomarem O Physisorption von molekularem O₂ ermöglichte, wurde zuerst auf Ni(110) bei 20 K [Hsu82], Al(111) bei 30 K [Hof79], W(110) bei 26 K [Mic81], [Opi81] und Re(0001) bei <30 K [Tat83] sowie bei 20 K auf Nb(110) [Fra96] gefunden, obwohl diese Oberflächen eine sehr unterschiedliche elektronische und geometrische Struktur haben. Die Spektren von molekularem Sauerstoff, der auf derart modifizierten Oberflächen adsorbiert ist, zeigen außerdem in den elektronischen Zuständen oft eine ausgeprägt scharfe Peakstruktur, im Gegensatz zu der wesentlich größeren Peakbreite, die bei direkter Adsorption von molekularem Sauerstoff auf reinen Oberflächen beobachtet wird. Dies ist ein Effekt der geringeren Lebensdauererweiterung (evident durch einen kleineren Lorentzanteil in den Fitkurven), der durch die schlechtere Abschirmwirkung des zugrundeliegenden Adsorbats verursacht wird.

Die Dissoziation von Molekülen auf Festkörperoberflächen spielt eine Schlüsselrolle in vielen technologisch interessanten Oberflächenreaktionen, vor allem bei Korrosionsprozessen und in der heterogenen Katalyse. Der Mechanismus der Dissoziation erfolgt kann grob in zwei Wege eingeteilt werden. Einerseits kann eine direkte Dissoziation unmittelbar bei der Kollision des Moleküls mit der Oberfläche stattfinden, andererseits kann der Pfad auch über einen Vorläufer-Mechanismus beschritten werden. Im letzteren Fall wird das Molekül vor der Oberfläche eingefangen und befindet sich anschließend in einem zeitlich begrenzten Zwischenzustand (precursor), von dem aus es entweder dissoziieren oder wieder desorbieren kann. Während im direkten Prozeß die Aktivierungsbarriere durch Translationsenergie und Vibrationsenergie des

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Moleküls überwunden werden kann, beinhaltet der precursor-Mechanismus einen Reaktionspfad, bei dem keine oder nur ein schwache Aktivierung zwischen dem precursor und dem dissoziierten Zustand vorliegt. Auf Cu(100) [Hal93], Ag(001) [Mon96] und Al(111) [Öst97] wurde eine direkte Dissoziation beobachtet, für O₂/Pt(111) [Ret91], [Lun88], O₂/Ir(111) [Dav97b] und O₂/Ir(110) [Kel95] spielt der precursor-Mechanismus die entscheidende Rolle. Auf Cu(110) [Hod93] und Ru(0001) [Whe96] erfolgt die Dissoziation bei hohen Translationsenergien direkt, bei geringen dagegen über einen precursor. Davis und Mullins [Dav97a] bemerkten, daß für alle Systeme, bei denen auch bei hohen Translationsenergien ein precursor der Dissoziation vorausgeht, das Molekül in einem stabilen, chemisorbierten Zustand gefunden werden kann, während bei direkter Dissoziation molekular chemisorbierter Sauerstoff nicht vorliegt. Diese Annahme wurde durch die Arbeit von [Sjö98] für O₂/Pd(111) gestützt. Dort wurden mit Molekularstrahlungsmessungen zwei Zustände gefunden, die einem physisorbierten und einem chemisorbierten precursor entsprechen, und sogar drei verschiedene molekular chemisorbierte Zustände nachgewiesen.

Winkelaufgelöste Thermodesorptionsmessungen-Messungen ermöglichen dagegen die Information über den Desorptionsmechanismus von Sauerstoff. Physisorbierte oder chemisorbierte O₂-Moleküle sollten nach einer $\cos^2(\Phi)$ -Verteilung desorbieren, während die Rekombination von Sauerstoffatomen und anschließende Desorption in einer $\cos(\Phi)$ -Verteilung resultiert [Cam81]. Φ ist dabei der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Nachweisrichtung des Massenspektrometers. Diese beiden Verteilungen sind jedoch Idealfälle, beim O₂/Pt(111)-System wurden eine Winkelabhängigkeit gefunden, die mit einer höheren Potenz des Cosinus eingeht und auf das Vorhandensein einer Austrittsbarriere schließen läßt [Art96], [Dor91].

5.8.1 Strukturmodell für den molekular physisorbierten Sauerstoff

Im Unterschied zu den kugelsymmetrischen Xe-Atomen muß bei der Konstruktion des Strukturmodells die Anisotropie des Sauerstoffmoleküls berücksichtigt werden. Aus den LEED-Bildern (Kap. 5.3) des auf der passivierten Oberfläche physisorbierten Sauerstoffs ergibt sich die für Physisorptionssysteme generell naheliegende hexagonale Anordnung der Moleküle. Diese wird auch durch die darunterliegenden Sauerstoffatome nicht gestört, da die auf der reinen Oberfläche adsorbierten Sauerstoffatome regellos verteilt sind und die Oberfläche deswegen nicht periodisch modifiziert ist, so daß den Molekülen durch die Atome keine Vorzugsrichtung aufgezwungen wird. Man könnte vermuten, daß die ausgeprägte Grabenstruktur der reinen Oberfläche deshalb auf die Orientierung der adsorbierten Moleküle wirkt, so daß die Molekülachse in [1-210]-Richtung liegt.

Aus den polarisationsabhängigen UPS-Daten kann eine Orientierung der Molekülachse senkrecht zur Oberfläche ausgeschlossen werden, da die Intensitäten in Z-Polarisation sowohl im Mono- als

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

auch im Multilagenbereich am geringsten sind. Ähnliche Informationen erhält man aus den polarisationsabhängigen IPE-Messungen. Diese sind zwar weniger repräsentativ, da die Methode IPE ähnlich wie LEED durch den Einfluß des Elektronenstrahls die periodische Anordnung der Moleküle zerstört. Nur so ist es auch zu erklären, daß in den IPE-Spektren ein Maximum der UV-Emission nicht nur in X-Richtung, sondern auch in Z-Richtung beobachtet wird. Für den Multilagenbereich wurde eine solche Z-Orientierung nach Adsorption der ersten Physisorptionsschicht in mehreren Systemen gefunden. Jedoch wurden die hier diskutierten IPE-Messungen im Monolagenbereich durchgeführt. Auch wenn eine Orientierung der Molekülachse mit einem Anteil in Y-Richtung nicht ausgeschlossen werden kann, so sind doch in den UPS-Daten die Polarisierungseffekte zwischen X- und Z-Richtung aus den UPS-Messungen so deutlich, daß im folgenden eine Orientierung der Achse in X-Richtung - also entlang [1-210] - angenommen wird. Abb. 5.20 zeigt die resultierende Anordnung für eine Domäne.

Eine ähnliche, "liegende" Anordnung der Moleküle ist von der δ -Phase auf Graphit(0001) [Gue92a] und der κ -Phase auf hexagonalem Bornitrit (h-BN) [Mur98] bekannt; jedoch liegt dort keine hexagonale, sondern eine rechteckig zentrierte Anordnung der Sauerstoffmoleküle vor. Diese Phasen gehören magnetisch eindimensional geordneten Systemen an, weil die Austauschenergie stark von den Molekülabständen abhängt. Auch auf Pt(111) [Out87], [Pug95] und Ag(110) [Out87], [Pri86], [Gue92b] wurde im Monolagenbereich eine zur Oberfläche parallel liegende Molekülachse gefunden, wobei diese Achse auf der grabenartigen, reinen Ag(110)-Oberfläche allerdings in [001]-Richtung, also senkrecht zu den Gräben angeordnet ist.

Bei etwas erhöhter Temperatur (in der λ -Phase) existieren auf h-BN noch andere Strukturen, die entweder als eine kolineare oder als "herringbone"-Struktur beschrieben werden können. Im Gegensatz zu den auf Graphit in der δ -Phase liegenden Sauerstoffmolekülen besitzen die O_2 -Moleküle der antiferromagnetischen ϵ - und die paramagnetischen ξ -Phase eine Molekülachse, die einen überwiegenden Anteil in Z-Richtung (also senkrecht zur Oberfläche) aufweist [Gue92a], [Rou89], [Pal88].

Auch im Bereich der Multilagen ist die Molekülachse auf den vier letztgenannten Substraten eher in Richtung der Oberflächennormalen (allerdings mit unterschiedlichen Kippwinkeln) orientiert.

Auf reinem Ru(10-10) bei 30 K dissoziieren die Sauerstoffmoleküle, bis die Oberfläche mit atomarem Sauerstoff gesättigt ist. Erst dann kann molekularer Sauerstoff adsorbieren. Obwohl die Gesamtbedeckung mit Sauerstoff als Summe aus atomarer und molekularer Spezies nicht mit Hilfe von TDS-Messungen erfaßt werden kann, ist es aufgrund der LEED-Daten und unter Berücksichtigung des Strukturmodells dennoch möglich, die absolute Bedeckung mit molekularem Sauerstoff anzugeben, ohne die Bedeckung mit atomarem Sauerstoff zu kennen. Die hexagonale Einheitszelle mit ihrer Kantenlänge von 2.8 Å besitzt eine Fläche von 20.4 Å² und enthält 3 Moleküle. Dies entspricht einer Dichte von $1.47 \cdot 10^{19}$ O₂-Molekülen/m². Die

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

absolute Bedeckung beträgt also $\Theta_{\text{O}_2/\text{Ru}}=1.7$ O₂-Moleküle/Ru-Atom. Die hexagonale Anordnung ist auf eine sehr schwache Wechselwirkung mit dem bereits durch atomaren Sauerstoff passivierten Substrat und den überwiegenden Einfluß der vdW-Wechselwirkung zurückzuführen, die sich auch im Abstand der O₂-Moleküle manifestiert, der dem vdW-Durchmesser entspricht. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß mit präziseren Meßmethoden wie Heliumstreuung kleine Abweichungen von der hexagonalen Struktur gefunden werden könnten, was wegen der Anisotropie der Oberfläche naheliegt.

Die Relaxationsenergie, die aus den UPS-Spektren entnommen werden kann (Tab. 5.1 und 5.2), ist mit ~ 1.7 eV für die Monolage wesentlich geringer als die Werte, die beispielsweise für eine physisorbierte O₂-Schicht auf einem reinen Ga-Film gefunden wurde (2.7 eV). Dies läßt sich durch die unterschiedlichen Substratbedingungen erklären, da die Abschirmwirkung durch die mit dissoziiertem Sauerstoff gesättigte O/Ru-Oberfläche sicherlich wesentlich geringer ist als die des reinen Galliums. Allerdings wurde auch eine starke Abhängigkeit der Relaxationsenergie von der Oberflächenbeschaffenheit des Ga-Films bemerkt, auch Experimente bei etwas höheren Temperaturen bewirkten eine Verringerung der Relaxationsenergie.

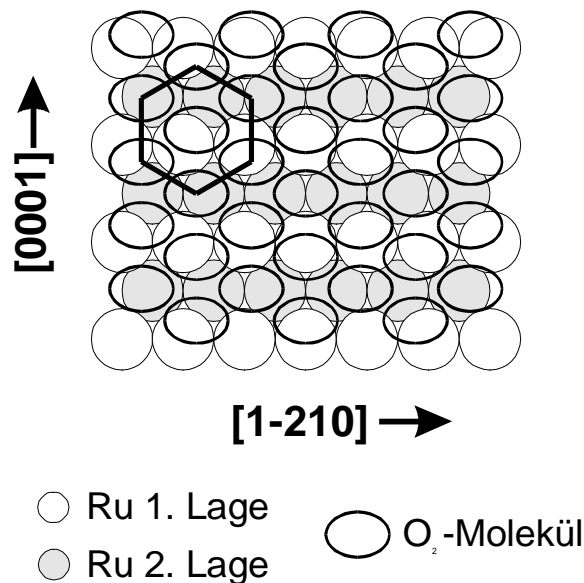


Abbildung 5.20: Strukturmodell für die Adsorption des molekularen Sauerstoffs

Im Multilagenbereich beträgt die Relaxationsenergie auf Ga ca. 1.4 eV, während sie bei O/Ru nur ~ 0.8 eV beträgt. Prinzipiell ist es vernünftig, daß die Relaxationsenergie im Multilagenbereich geringer wird, da anstatt der Metallelektronen nunmehr nur noch die Sauerstoffmoleküle in der Umgebung zur Abschirmung beitragen, diese also nicht mehr so effizient ist. Der Unterschied zwischen den Relaxationsenergien von Multilagen-Sauerstoff auf Ga und O/Ru könnte eventuell

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

in einer unterschiedlichen Dichte der Monolage liegen, die bei O/Ru sehr hoch ist, da die Moleküle sich im Abstand des vdW-Durchmessers anlagern und sich nicht an die Grabenstruktur der reinen Oberfläche anpassen. Allerdings sind keine Messungen zur Dichte der physisorbierten Sauerstoffmonolage auf Ga bekannt. Die Werte für Ga wurden hier verwendet, da in der Literatur keine Werte für die Relaxationsenergien anderer, zu Ru(10-10)/O/O₂ ähnlicheren Systemen gefunden wurden.

Nimmt man an, daß sich der Haftkoeffizient bei der Adsorption über den gesamten Bedeckungsbereich nicht stark ändert, so ergibt sich ein interessanter Aspekt, was die Bedeckung mit dissoziiertem Sauerstoff angeht. Vom O/Re(10-10)-System ist bekannt, daß der Anfangshaftkoeffizient mit ca. 0.6 für dissoziierten Sauerstoff bei 110 K etwas höher ist als bei 223 K [Len94]. Da das O/Re(10-10)-System bezüglich der geordneten Adsorbatphasen, dem Austrittsarbeitsverlauf und den TD-Spektren dem O/Ru(10-10)-System sehr ähnlich ist, kann man annehmen, daß bei 30 K auf Ru(10-10) der Anfangshaftkoeffizient ebenfalls 0.6 oder sogar mehr beträgt. Die Physisorptionsschicht besitzt einen absoluten Bedeckungsgrad von $\Theta_{\text{O}_2/\text{Ru}}=1.7$ und entwickelt sich zwischen 3.4 und ~ 6.7 L. Für die Ausbildung dieser Schicht ist also eine Dosis von $\sim(6.7 - 3.4)$ L = ~ 3.3 L notwendig. Falls nun der Haftkoeffizient für die dissoziative Adsorption genauso hoch sein sollte, würden nach einer Anfangsdosis von 3.4 L, wo also noch kein physisorbierter Sauerstoff vorliegt, etwas mehr als $\Theta_{\text{O}_2/\text{Ru}}=1.7$ O₂-Moleküle/Ru-Atom in dissoziierter Form auf der Oberfläche vorliegen. Dies entspräche dann einer absoluten Bedeckung von mehr als $\Theta_{\text{O}/\text{Ru}} = 3.4$ O-Atomen/Ru-Atom! Eine solch hohe Konzentration an Sauerstoffatomen entspricht dem 3.4-fachen der Sättigungsbedeckung bei Raumtemperaturadsorption, die in der (2x1)pg2O-Phase mit $\Theta_{\text{O}/\text{Ru}}=1.0$ vorliegt. Allein auf der Oberfläche ist eine derartige O-Atom-Konzentration unwahrscheinlich, insbesondere deshalb, weil sich entweder Bindungen zwischen dichtgepackten Sauerstoffatomen ergeben sollten, die dann als molekular chemisorbierte Spezies in den UPS-Messungen zu beobachten wären, oder die Intensität des (oder der) atomaren Sauerstoffpeaks in den UPS-Spektren wesentlich intensiver sein sollte als in den UPS-Messungen von Rech [Rec97] an der (2x1)pg2O-Phase. Beides wurde nicht beobachtet. Entweder ist der Haftkoeffizient bei der dissoziativen Adsorption also wesentlich kleiner als bei der darauffolgenden Physisorption, was durch eine bessere Massen Anpassung zwischen Sauerstoffmolekül und der mit dissoziiertem Sauerstoff bedeckten Ru-Fläche durchaus möglich ist, oder der überschüssige Sauerstoff diffundiert in den oberflächennahen Bereich; jedoch ist auch Oxidbildung nicht auszuschließen. Eine solche würde große Mengen an gebundenem Sauerstoff beinhalten. Over et al. untersuchten RuO₂(110) auf Ru(0001) [Ove01a] und RuO₂(100) auf Ru(10-10) [Ove01b], die bei Temperaturen von 600-800 K präpariert wurden. Die RuO₂(110)-Struktur zeigt danach bei Raumtemperatur einen höheren dissoziativen Haftkoeffizienten als bei der reinen Ru(0001)-Oberfläche, für die gleiche Sauerstoffbedeckung muß dabei mit einer ~ 10 mal höheren Dosis gearbeitet werden als bei RuO₂(100) auf Ru(10-10). Die Tatsache, daß hohe Temperaturen für die Präparation dieser RuO₂-

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Phasen erforderlich sind, macht den Vergleich mit dem in der vorliegenden Arbeit diskutierten System, wo bei tiefen Temperaturen dissoziative Adsorption stattfindet, hinsichtlich möglicher Oxidbildung schwierig. Lokale RuO₂-Phasen wären zumindest vom " Fassungsvermögen " für den Sauerstoff in der Lage, die oben erwähnte Anfangsdosis von 3.4 L aufzunehmen, ohne daß subsurface-Sauerstoff eine Rolle spielen muß. Solche Phasen könnten auch die enorme Austrittsarbeitsenergieerhöhung von 1.3 eV bei Tieftemperaturadsorption unterstützen, denn Over et al. haben im Falle einer RuO₂(110)-Bedeckung von 75% der Ru(0001)-Fläche eine ähnliche Austrittsarbeitsänderung um 1.23 eV (von 5.37 auf 6.6 eV) gefunden. Andererseits wird aus ihren LEED-Messungen deutlich, daß mit zunehmender Sauerstoffbedeckung RuO₂(100) auf Ru(10-10) über eine verstreifte (1x2)- zu einer (0.86x1)-Phase führt, während sich nach den Ergebnissen dieser Arbeit bei der dissoziativen Tieftemperaturadsorption die (1x1)-Phase nicht verändert.

Bei der Suche nach der energetisch günstigsten (1x1)2O-Phase von atomarem Sauerstoff auf Ru(10-10) mit einer absoluten Bedeckung von $\Theta_{O/Ru}=2.0$, bei der sowohl hcp- als auch fcc-Plätze belegt werden sollten, die aber mit LEED bisher nicht gefunden wurde, bezogen Schwegmann et al. [Sch98] allerdings die Möglichkeit ein, daß die Sauerstoffatome, die aufgrund von DFT-Rechnungen den fcc-Platz besetzen sollten, in den oberflächennahen Bereich wandern und Anlaß zu einer streifigen (1x2)-Phase geben können; dies setzt aber auch erhöhte Adsorptionstemperaturen um 550 K voraus. Von [Sch98] wurde weiterhin festgestellt, daß ein bereits mit einem Sauerstoffatom versehenes Ru-Atom ungern eine Bindung mit einem weiteren Sauerstoffatom eingeht, weswegen beispielsweise in der c(2x4)-Phase jeder zweite Graben unbesetzt bleibt und die Sauerstoffatome sich vorzugsweise in zigzag-Ketten anordnen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung der c(2x8)-Phase (Kap. 5.2.2), die nur bei Verwendung von tiefen Temperaturen erzeugt werden kann, sowie das Auftreten der verstreiften Phasen. Es ist denkbar, daß durch die tiefe Temperatur das O₂-Molekül nahe der Oberfläche in einen Zwischenzustand gerät, der einem Chemisorptions-Vorläuferzustand entspricht, wodurch eine hohe Konzentration vor der Oberfläche erreicht wird. Dieser Zustand ist nicht stabil; die Moleküle dissoziieren in Anwesenheit der Oberfläche, wobei die kinetische Energie, die bei der Dissoziation frei wird, ausreicht, um Sauerstoffatome in den oberflächennahen Bereich " einzuschießen ". Insofern könnten die Beobachtungen von Schwegmann et al. [Sch98], wonach bei Adsorptionstemperaturen um 550 K Sauerstoff möglicherweise in den subsurface-Bereich diffundiert, mit den hier gefundenen Daten verknüpft werden, wobei im einen Fall das Ru-Gitter durch die erhöhte Temperatur " durchlässiger " wird, während im anderen Fall die hohe Konzentration vor der Oberfläche in Verbindung mit hoher kinetischer Energie der Sauerstoffatome für die Bildung von subsurface-Sauerstoff oder lokalen RuO₂-Phasen verantwortlich ist.

In diesem Zusammenhang ist wieder die hohe Austrittsarbeitsänderung zu erwähnen, die ~0.3 eV höher ist als bei atomarer Adsorption bei Raumtemperatur und bis zur Sättigung mit atomarem

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

Sauerstoff fast linear verläuft. Der lineare Verlauf kann mehrere Ursachen haben, die ohne Bedeckungseichung mittels TD-Spektren nicht voneinander zu unterscheiden sind. Falls wie in oben angeführter Hypothese der Haftkoeffizient wirklich konstant bleibt, würde der lineare Verlauf darauf schließen lassen, daß kaum Depolarisierungseffekte auftreten. Dies wiederum deutet darauf hin, daß die Oberflächenkonzentration an Sauerstoffatomen nicht sehr hoch ist, jedoch - nach der Helmholtzgleichung - um ca. 30% höher als in der $(2 \times 1)pg2O$ -Phase, da die gesamte Austrittsarbeit größer ist. Es könnte aber auch sein, daß durch subsurface-Sauerstoff eine Relaxation der obersten Lage in Richtung des Volumens oder eine Relaxation der zweiten Lage in Richtung Vakuum eintritt, wodurch die Oberfläche glatter wird und die Austrittsarbeit zusätzlich zunimmt. Allerdings ist ein derartiger Effekt meines Wissens von anderen Systemen nicht bekannt. Eine Rekonstruktion der Oberfläche konnte mit LEED nicht festgestellt werden, da zwar die Hintergrundintensität zunahm, jedoch keine Zusatzreflexe bei der dissoziativen Adsorption sichtbar wurden.

Diffusion von Sauerstoff bei höheren Temperaturen in den oberflächennahen Bereich wurde auch auf den niedrigindizierten Oberflächen von Pd, Ag, Al, Pt(111) ([Wan82] und Zitate dort) und Pt(110) [Oer96] gefunden. Auch von Ru(0001) ist inkorporierter Sauerstoff bekannt, jedoch wurde auf der Basis von DFT-Rechnungen angenommen, daß der Sauerstoff sich nicht in subsurface-Plätzen konzentriert, sondern in das Volumen diffundiert [Sta96].

Auf Pd-Folien fand Wandelt, daß Sauerstoff ab einer Mindesttemperatur von 270 K in das Volumen diffundieren kann, während dies auf Pd(110) schon bei 200 K beobachtet wurde (Zitate in [Gum89]). Bei Al(100) und Al(110) konnte auf die gleichzeitige Chemisorption und Inkorporation von Sauerstoff geschlossen werden, da sich die Austrittsarbeit bei der Adsorption *verringerte* und u. a. auch XPS-Daten eine chemische Verschiebung der Al(2p)-Zustände zeigten. Daß auch auf Ru(10-10) eine Inkorporation des Sauerstoffs während der atomaren Chemisorption von Sauerstoff stattfindet, wird neben dem oben angeführten Argument der zu hohen Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche besonders aus den LEED-Daten aufgezeigt: Überschreitet man die Dosis, die zur Ausbildung der $c(2 \times 4)$ -Phase ausreicht, wird bei Raumtemperatur die $(2 \times 1)pg2O$ -Phase ausgebildet; anschließend ist die Oberfläche gesättigt und nimmt keinen weiteren Sauerstoff auf (bei höheren Adsorptionstemperaturen jedoch schon). Ganz anders bei der 30 K-Adsorption: Hier werden keine Überstrukturreflexe beobachtet, bei Überschreiten der Dosis für die $c(2 \times 4)$ -Phase mußte aber anschließend mehrmals auf über 1450 K geheizt werden, um überschüssigen Sauerstoff zu desorbieren, da nach jedem Heizzyklus die $c(2 \times 4)$ -Phase während des Abkühlens wieder erschien, der Sauerstoff also im Kristall gespeichert war. Die $c(2 \times 8)$ -Phase, die nach einer hohen Dosis bei ca. 200 K erschien, kann möglicherweise mit der komplexen $c(2 \times 6)$ -Struktur auf Cu(110) verglichen werden, die mit STM von [Cou90] und [Fei90] vermessen wurde. Diese Struktur bringt eine hochgradige Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche mit sich, die schon an ein Oberflächenoxid erinnert. Allerdings ist dieser

5 Resultate zur Sauerstoff-Adsorption

können, spielten bei den IPE-Messungen ebenfalls keine Rolle, da die Adsorbatphasen mit LEED nachkontrolliert wurden und nach wie vor gut geordnet vorlagen. Es ist daher anzunehmen, daß die elektronischen Eigenschaften der unbesetzten Zustände des O/Ru(10-10)-Systems - abgesehen von den magnetischen Eigenschaften der Kobaltoberfläche - von O/Co(10-10) abweichen. Auch bei O/Cu(110), O/Cu(100), O/Ni(110) und O/Ni(111) wurden prägnante, adsorbatinduzierte Zustände mit inverser Photoemission nachgewiesen [Des89]. Auch die Bindungslänge zwischen einem Metallatom und dem Sauerstoffatom ist bei all diesen Systemen mit $\sim 2 \text{ \AA}$ [Sch98], [Des89] ähnlich. Der Grund, warum die unbesetzten Zustände des atomaren Sauerstoffs auf Ru(10-10) nicht gefunden wurden, konnte in dieser Arbeit, die sich vorrangig mit dem molekularen Sauerstoff befaßt, nicht geklärt werden.

Daß die Zählstatistik für die Detektion des atomaren Sauerstoffs zumindest ausreichend war, sieht man an dem prägnanten Peak, der bei der molekularen Spezies auftaucht. Die Breite dieses Peaks ist nicht allein auf die schlechtere Auflösung (im Vergleich zu UPS-Messungen) zurückzuführen: Die energetische Aufspaltung des $3\sigma_g$ -Orbitals zeigt sich vielmehr auch im $3\sigma_u^*$ -Orbital, da beide die selben Atomorbitale enthalten. Es ist aber auch denkbar, daß durch den molekularen Sauerstoff Rydberg-Zustände (zumindest für $n=1$) detektiert wurden, die üblicherweise bis zu 1 eV unter dem Vakuumniveau zu finden sind.