

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Untersuchungsmethoden

Ziel der Oberflächenphysik ist es, eine Aussage über die geometrische und elektronische Struktur des untersuchten Adsorbat-Substrat-Systems zu treffen. Hierzu bedient sich der Physiker einer Vielzahl von Untersuchungsmethoden. Im folgenden werden die für diese Arbeit benutzten Methoden kurz vorgestellt.

#### 2.1.1 Die Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Dieses Kapitel beschreibt zuerst die allgemeinen physikalischen Grundlagen der Beugung langsamer Elektronen und geht im weiteren auf das LEED-Beugungsexperiment ein. Ferner werden sowohl die kinematische Beugungstheorie als auch die dynamische Beugungstheorie vorgestellt. Zum Abschluß des Kapitels wird das Prinzip einer LEED-Strukturanalyse erläutert.

##### 2.1.1.1 Allgemeines

Die Beugung langsamer Elektronen mit kinetischen Energien ( $E_{\text{kin}}$ ) zwischen 50 und 500 eV kann zur Strukturbestimmung von Oberflächen benutzt werden. Das Elektron mit dem Impuls  $p$  und der Masse  $m_e$  besitzt nach de-Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}} \quad h : \text{Plancksches Wirkungsquantum} \quad (2.1)$$

bekanntlich auch Wellencharakter. Für die oben genannten Elektronenenergien liegt die Wellenlänge zwischen 0.8 und 1.3 Ångström. Da die Gitterkonstante der zu untersuchenden Einkristalle dieselbe Größenordnung hat, kann die ankommende Elektronenwelle gebeugt werden und interferieren. Die Laue-Beziehungen beschreiben die Beugung und Interferenz der Elektronen. Sie

geben an, unter welchen Beugungswinkeln man konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronenwelle beobachten kann.

Das Beugungsbild ist ein Teil des Impulsraumes. Der Impulsraum ist die Fouriertransformation des Realraums, so sind also die Laue-Beziehungen eine spezielle Formulierung der Fouriertransformation. Die Eindringtiefe der Elektronen in den Kristall beträgt nur wenige Ångström, so daß sich die Laue-Beziehungen auf den zweidimensionalen Fall beschränken lassen [58].

$$\vec{a}_1 \Delta \vec{k} = 2\pi h \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 \Delta \vec{k} = 2\pi k \quad (2.2)$$

Mit:

$h, k$ : Miller-Indizes

$\Delta \vec{k}$ : Streuvektor =  $\vec{k}_{\text{in}} - \vec{k}_{\text{out}}$

$\vec{k}_{\text{in}}$ : Wellenvektor der ankommenden Elektronenwelle

$\vec{k}_{\text{out}}$ : Wellenvektor der gestreuten Elektronenwelle

$\vec{a}_1, \vec{a}_2$ : Basisvektoren des realen Oberflächengitters

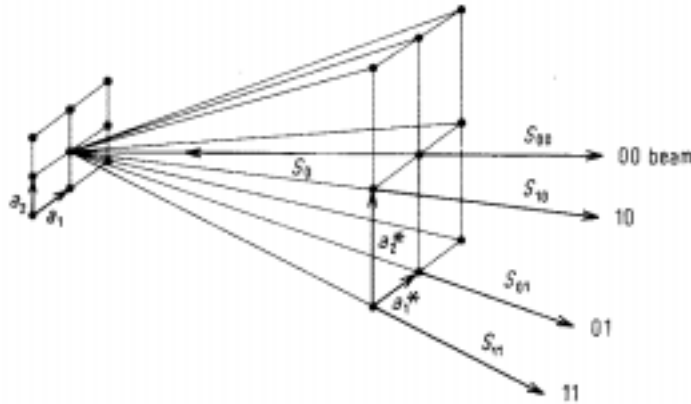


Abbildung 2.1: Entstehung des LEED-Beugungsmusters bei senkrechtem Elektroneneinfall [50].

Das reziproke Gitter  $G$  im Impulsraum wird durch die Basisvektoren  $\vec{a}_1^*$  und  $\vec{a}_2^*$  aufgespannt. Konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronen ist immer dann zu beobachten, wenn der Impulsübertrag  $\Delta \vec{k}$  gleich einem reziproken Gittervektor  $\vec{g}$  ist. Deswegen verknüpft die oben erwähnte Laue-Beziehung die Basisvektoren des Orts- und Impulsraums wie folgt:

$$\vec{a}_i \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{mit } i, j \in \{1, 2\} \text{ u. } \delta_{ij} = 1 \text{ für } i = j, \text{ sonst } = 0. \quad (2.3)$$

Aus dieser Bedingung geht hervor, daß bei der Transformation von Ort- zu Impulsraum die jeweilige Richtung erhalten bleibt und sich die Längen der Vektoren reziprok verhalten. Das Beugungsmuster stellt also ein Abbild des realen Oberflächengitters dar.

Werden nun zusätzlich Teilchen periodisch auf der Oberfläche adsorbiert und besitzen diese Teilchen eine andere Periodizität als die Substratteilchen, dann sind im Beugungsbild Zusatzreflexe zu beobachten. Es handelt sich um sogenannte Überstrukturbeugungsreflexe. Diese lassen sich mit der Notation nach Wood beschreiben [150].

$$\left( \frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\phi \quad (2.4)$$

Hierbei sind  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  die Basisvektoren der Substrateinheitsmasche und  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  die Basisvektoren der Adsorbateinheitsmasche im Ortsraum. Die Woodsche Notation gibt also das Verhältnis der Längen der Adsorbatvektoren zu den Längen der Substratvektoren an. Sind beide Einheitsmaschen gegeneinander um einen festen Winkel  $\phi$  gedreht, so geht dieser gleichfalls in die Beschreibung ein.

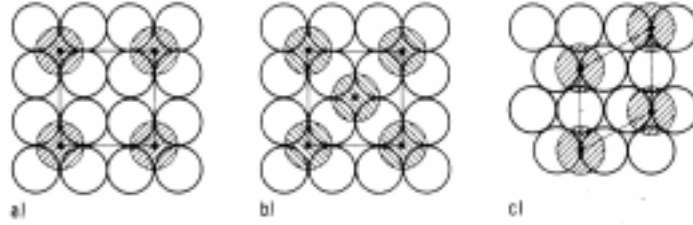


Abbildung 2.2: Beispiele für Überstrukturen: a)  $p(2 \times 2)$ ; b)  $c(2 \times 2)$ ; c)  $c(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  [50]

Für die Beschreibung einfacher Überstrukturen (siehe Abb. 2.2) ist die Woodsche Notation gut geeignet. Möchte man jedoch kompliziertere Überstrukturen<sup>1</sup> klassifizieren, so empfiehlt sich die Notation nach Park & Madden [118]. Sie beschreibt, wie die Basisvektoren der Adsorbateinheitsmasche aus den Basisvektoren der Substrateinheitsmasche mit Hilfe einer Transformationsmatrix  $M$  dargestellt werden können.

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Diese Beziehung gilt für den Ortsraum. Eine analoge Beziehung läßt sich gleichfalls für die Basisvektoren des reziproken Raumes aufstellen. Die Basisvektoren des Adsorbatgitters  $\vec{b}_1^*$ ,  $\vec{b}_2^*$  ergeben sich damit folgendermaßen aus den Basisvektoren des Substratgitters  $\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$ :

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1^* \\ \vec{b}_2^* \end{pmatrix} = M^* \begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M^* = \frac{1}{|M|} \begin{pmatrix} m_{22} & -m_{21} \\ -m_{12} & m_{11} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

An Hand eines Beispiels läßt sich die Transformation zwischen den Basisvektoren des Substratgitters und des Adsorbatgitters verdeutlichen.

<sup>1</sup>z.B. kann der Winkel  $\phi_1$  zwischen  $\vec{a}_1^*$  und  $\vec{b}_1^*$  ungleich dem Winkel  $\phi_2$  zwischen  $\vec{a}_2^*$  und  $\vec{b}_2^*$  sein.

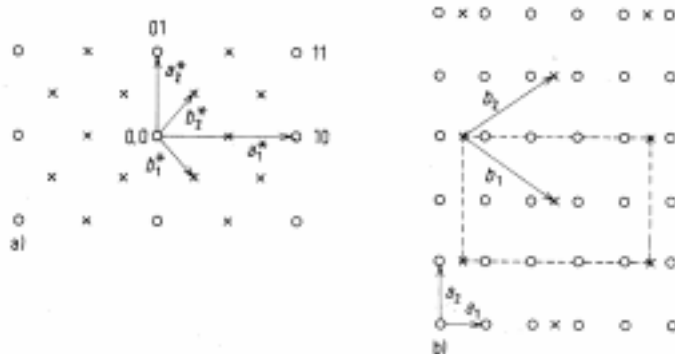


Abbildung 2.3: Transformation der Substratgittervektoren in Adsorbatgittervektoren für Orts- und Impulsraum für eine  $c(4 \times 2)$  Struktur [50].

Abbildung 2.3.a) zeigt die Transformation im Impulsraum.  $M^*$  hat hierbei die Form:  $\frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$ . Die Abbildung 2.3.b) bezieht sich auf die Transformation im Ortsraum.  $M$  besitzt die Gestalt:  $\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ .

### 2.1.1.2 Meßanordnung

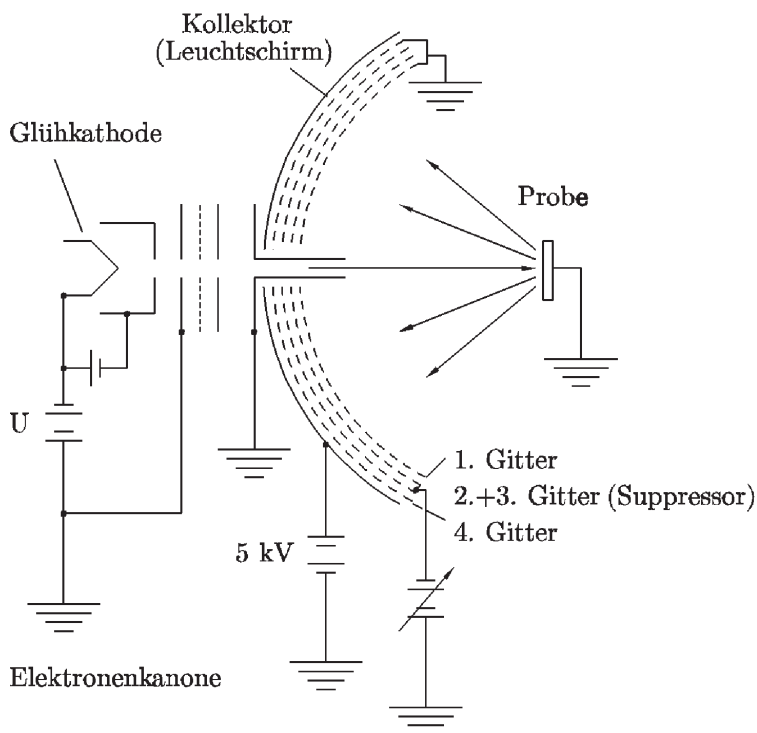


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines LEED-Experiments [50].

**2.1.1.2.1 LEED-Experiment:** In der Abbildung 2.4 ist schematisch ein LEED-Beugungsexperiment dargestellt [120]. Elektronen werden z. B. ther-

misch aus einer Lanthanhexaborid-Kathode emittiert und auf die Probe beschleunigt. Ein elektronisches Linsensystem fokussiert dabei die Elektronen. Der Tubus, aus dem die Elektronen schließlich austreten, die Probe und das Gitter 1 liegen auf dem gleichen Potential, so daß der dazwischen befindliche Raum feldfrei ist und die Elektronen nicht von unerwünschten elektrischen Feldern abgelenkt werden können. Aus den am Kristall gebeugten Elektronen werden mit Hilfe eines Gegenfeldanalysators die inelastisch gestreuten Elektronen herausgefiltert. Dies geschieht meist durch zwei Bremsnetzgitter 2 und 3. Die verbliebenen elastisch gebeugten Elektronen durchlaufen nun zwischen dem Gitter 4 und dem Leuchtschirm eine Potentialdifferenz von etwa 3 bis 7 kV und werden so stark auf den Leuchtschirm hin beschleunigt. Hier lösen sie eine Fluoreszenzerscheinung aus, und man kann sie als helle Punkte beobachten.

**2.1.1.2.2 AUTO-LEED:** Für die kontinuierliche Aufnahme der Intensität eines bestimmten Beugungsreflexes bei Variation der kinetischen Energie der Elektronen, die sogenannten  $I(V)$ -Kurven, wird eine AUTO-LEED-Einheit benutzt (vgl. 2.1.1.5 Prinzip der Strukturanalyse) [70, 90].

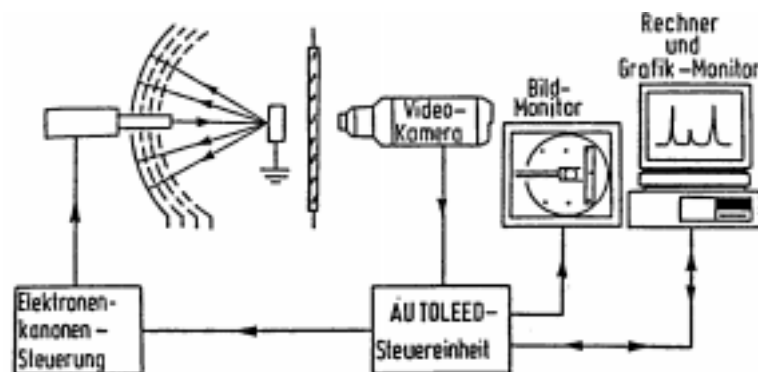


Abbildung 2.5: AUTO-LEED-Meßsystem [44].

Die Abbildung 2.5 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer derartigen Einheit. Es ist möglich, ein Meßfenster auf den jeweiligen Beugungsreflex zu setzen und seine Intensität untergrundbereinigt aufzuzeichnen. Durch die Änderung der Elektronenenergie<sup>2</sup> verändert auch der Reflex seine Position auf dem Leuchtschirm. Das Meßsystem ist in der Lage, dieser Positionsänderung zu folgen. Als Ergebnis der Messung liegt dann eine  $I(V)$ -Kurve vor. Diese  $I(V)$ -Kurve kann schließlich zur Gewinnung von Strukturdaten dienen wie in Abschnitt 2.1.1.5 beschrieben.

### 2.1.1.3 Kinematische Beugungstheorie

Die kinematische Beugungstheorie berücksichtigt lediglich Einfachbeugungseffekte und beschreibt die *Röntgen-* und *Neutronenbeugung* an Einkristallen

<sup>2</sup>Hierbei wird die kinetische Energie der Elektronen ( $E_{\text{kin}_e} = \frac{p^2}{2m_e} = eU$  [eV]) etwas salopp durch die Spannung  $V$  ausgedrückt, mit der die Elektronen beschleunigt werden.

ausreichend [50] [21]. Wird sie jedoch für die Interpretation der Beugung langsamer *Elektronen* (30 - 500 eV) herangezogen, so stellt sie nur eine Näherung dar, denn die kinematische Beugungstheorie läßt die Vielfachbeugung der Elektronen außer acht, die im Unterschied zur Röntgenbeugung bei der Streuung langsamer Elektronen immer auftritt. Die Vielfachbeugung wird erst durch die dynamische Beugungstheorie mit einbezogen. Es ist jedoch in der Praxis meist ausreichend und daher sinnvoll, die kinematische Beugungstheorie anzuwenden, da sie richtige Aussagen über das Auftreten eines bestimmten Beugungsreflexes im Beugungsbild liefert.

Allgemein läßt sich die Beugung einer Elektronenwelle an einem Atom mit der Position  $\vec{R}_j$  wie folgt beschreiben.

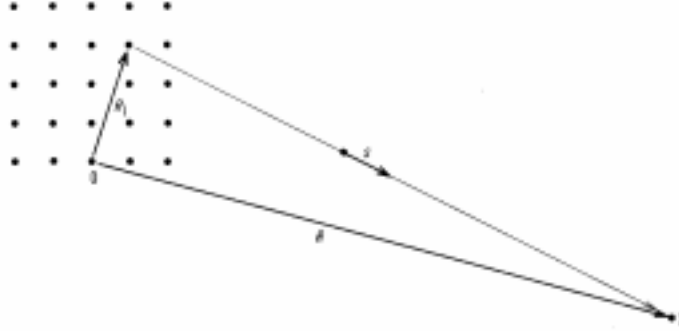


Abbildung 2.6: Beugung einer Elektronenwelle am Atom mit der Position  $\vec{R}_j$ . Der Ursprung befindet sich bei 0 und der Beobachtungspunkt bei X [50].

Die Amplitude  $\Psi$  der gebeugten Welle ist proportional zum atomaren Streufaktor  $f_j$  und zu einer Phasenverschiebung  $e^{i(\vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_{\text{in}})\vec{R}_j}$ .

$$\Psi \sim f_j(\vec{k}_{\text{in}}, \vec{k}_{\text{out}}) e^{i(\vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_{\text{in}})\vec{R}_j} \quad (2.7)$$

Betrachtet man nicht nur ein Atom, sondern L Atome, so überlagern sich die Amplituden der einzelnen Streuereignisse zu einer gemeinsamen gebeugten Welle mit der Amplitude:

$$\Psi \sim \sum_j^L f_j(\vec{k}_{\text{in}}, \vec{k}_{\text{out}}) e^{i(\vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_{\text{in}})\vec{R}_j} \quad (2.8)$$

Für periodische Oberflächenstrukturen ist nun der Fall eines zweidimensionalen Gitters von Interesse. Wird das zweidimensionale Gitter mit M mal N Gitterpunkten durch die Basisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  der Einheitsmasche aufgespannt, so läßt sich die Position ( $\vec{R}_i$ ) des i-ten Atoms (eigentlich der i-ten Einheitsmasche) als Linearkombination von  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  darstellen:

$$\vec{R}_i = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad \text{mit} \quad 1 \leq m \leq M \quad \text{und} \quad 1 \leq n \leq N \quad (2.9)$$

Die Amplitude der gebeugten Elektronenwelle setzt sich dann aus dem Produkt des Strukturfaktors  $F$  der Einheitsmasche und zwei Summationen, die den Phasenbeziehungen der Einheitsmaschen untereinander Rechnung tragen, zusammen.

$$\Psi \sim F \cdot \sum_{m=1}^M e^{i(\vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_{\text{in}})m\vec{a}_1} \cdot \sum_{n=1}^N e^{i(\vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_{\text{in}})n\vec{a}_2} \quad (2.10)$$

Das Produkt der beiden Summationsterme bezeichnet man als Gitterfaktor  $G$ . Nach Substitution lautet die obige Gleichung:

$$\Psi \sim F \cdot G. \quad (2.11)$$

Da jedoch im Beugungsexperiment nicht die Amplitude der Elektronenwelle, sondern nur die Intensität zu messen ist, muß noch das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $\Psi$  gebildet werden. Die zu beobachtende Intensität  $I$  ergibt sich daher als:

$$I \sim |F|^2 \cdot |G|^2. \quad (2.12)$$

Die Beugung der Elektronenwelle an den Atomen einer Elementarmasche und die daraus resultierende Interferenz zeigt sich im Strukturfaktor  $F$ . Besitzt die Elementarmasche mehr als ein Atom, so wird sie als Elementarmasche mit Basis bezeichnet. Die Größe der Elementarmasche und die sich damit ergebende Periodizität im Ortsraum bewirkt, daß grundsätzlich unter gewissen Beugungswinkeln im Impulsraum Beugungsreflexe zu erwarten sind. Da sich jetzt mehr als ein Atom in der Elementarzelle befindet, kann dies zu zusätzlicher Interferenz der gebeugten Elektronen innerhalb der Elementarzelle führen. Aufgrund dieser Interferenz können prinzipiell vorhandene Beugungsreflexe systematisch ausgelöscht werden.

Als Beispiel stelle man sich eine  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur vor. Sie besitzt zwei Atome in der Elementarmasche. Wegen der Periodizität der Einheitsmasche wäre es grundsätzlich vorstellbar, alle halbzahligen Beugungsreflexe zu beobachten. Daß dies in der Realität nicht der Fall ist, liegt daran, daß die an den beiden Atomen der Elementarmasche gebeugte Elektronenwelle so interferiert, daß hieraus eine systematische Auslöschung jedes zweiten halbzahligen Beugungsreflexes resultiert.

Die Interferenz der an unterschiedlichen Elementarmaschen gebeugten Elektronenwelle spiegelt sich im Gitterfaktor  $G$  wider. Je besser die Ordnung im zweidimensionalen Gitter und je größer die Anzahl der Gitterpunkte (Einheitsmaschen) ist, desto schärfer sind die Beugungsreflexe ausgebildet. Mathematisch gesehen nähert sich der Gitterfaktor  $G$  einer Deltafunktion, die nur bei Erfüllung der beiden ersten Laue-Beziehungen (vgl. Gl. 2.2, Seite 12) von Null verschieden ist.

### Allgemeine Aussagen der kinematischen Beugungstheorie:

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die kinematische Beugungstheorie korrekte Aussagen über die Geometrie des Beugungsbildes liefert. Sie erklärt,

welche Reflexe prinzipiell zu beobachten und welche Reflexe systematisch ausgelöscht sind. Aus dem Beugungsbild ist insbesondere das Verhältnis der Größe der Adsorbateinheitsmasche zur Größe der Substrateinheitsmasche zu ermitteln. Im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie ist es jedoch *unmöglich*, die Position der Adsorbataatome auf der Substratoberfläche innerhalb der Einheitszelle zu bestimmen. Hierfür müssen zusätzlich die Mehrfachbeugung und die endliche Eindringtiefe (3. Laue-Beziehung) der Elektronen in den Kristall mit Hilfe einer dynamischen Theorie berücksichtigt werden.

### Aussagen der kinematischen Beugungstheorie in bezug auf I(V)-Kurven:

Für die Strukturbestimmung ist die Messung der Intensität eines gegebenen Beugungsreflexes in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung  $V$  ( $\sim E_{\text{kin}}$ ) der LEED-Elektronen ein äußerst wichtiges Hilfsmittel. Die Abbildung 2.7 stellt als Ergebnis einer solchen Messung die bereits zuvor erwähnte I(V)-Kurve dar.

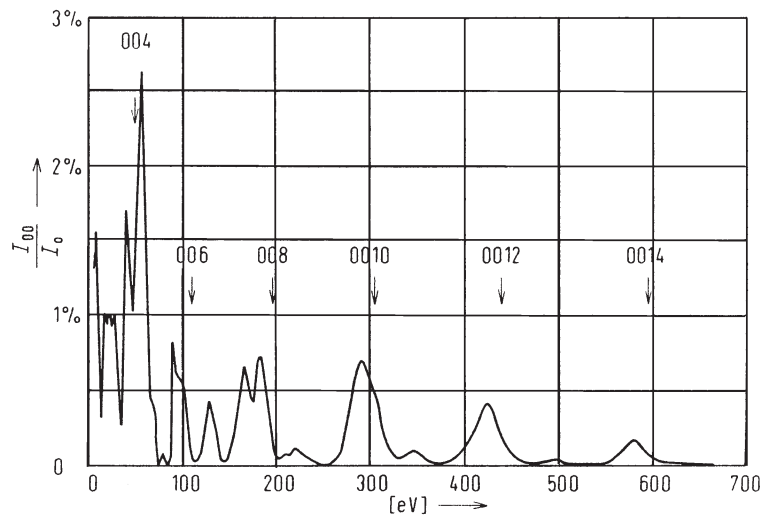


Abbildung 2.7: I(V)-Kurve [21].

Welche Eigenschaften von I(V)-Kurven können nun mit der kinematischen Beugungstheorie bereits richtig beschrieben werden?

Durch Vergleich von Experiment und Theorie fällt auf:

- Es existieren Maxima, die sowohl im Experiment vorhanden sind als auch gleichzeitig durch die kinematische Beugungstheorie vorhergesagt werden. Diese Maxima werden als primäre Bragg-Peaks bezeichnet, da sie unter der Annahme der Einfachstreuung die Braggbedingung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  <sup>††</sup> erfüllen.

<sup>††</sup>Hierbei ist  $d$  der Lagenabstand und  $\theta$  der Winkel zwischen den einfallenden Elektronen und der Oberfläche.



Sie sind im Experiment systematisch zu niedrigeren Energien verschoben, da die Elektronen im Kristall durch ein sogenanntes inneres Potential  $V_{0r}$  <sup>‡‡</sup> beeinflußt werden. Dieses Potential erhöht die Geschwindigkeit der Elektronen, d.h. ihre Wellenlänge wird kleiner und die Beugungsmaxima wandern zu geringfügig niedrigeren Energien.

- Darüber hinaus findet man Streumaxima im Experiment, die durch die kinematische Beugungstheorie nicht vorhergesagt werden. Sie resultieren aus der Vielfachbeugung und werden sekundäre Bragg-Peaks genannt.
- Die Intensitätsverhältnisse zwischen den experimentell beobachtbaren Maxima gibt die kinematische Beugungstheorie nicht korrekt wieder.
- Die Breite der gemessenen Maxima ist größer als die der theoretisch berechneten.

Für eine bessere Vorausberechnung der experimentell tatsächlich beobachteten  $I(V)$ -Kurven ist deswegen eine Erweiterung der kinematischen Beugungstheorie auf eine dynamische Beugungstheorie nötig.

#### 2.1.1.4 Dynamische Beugungstheorie

Anders als bei der Röntgenbeugung gibt es bei der Beugung langsamer Elektronen eine starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen und den kernnahen Elektronen des Festkörpers. Das ankommende Elektron wird meist nicht nur einfach gebeugt, sondern es unterliegt Mehrfachstreuprozessen. Diese Mehrfachbeugungsprozesse und die endliche Eindringtiefe der Elektronen in den Kristall können nun mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie beschrieben werden [50] [143].

Quantenmechanisch wird die Elektronenbeugung an einer Festkörperoberfläche durch Lösung der stationären Schrödingergleichung erfaßt (z. B. [135] [106]).

$$(H_0 + \sum_i V_i + V_0) |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (2.13)$$

Hierbei ist  $\phi$  die Wellenfunktion des einfallenden Elektrons und  $H_0$  der Hamiltonoperator des freien Elektrons. Hinzu kommt die Summe der Atompotentiale  $V_i$  an den Orten  $R_i$  und das innere Potential  $V_0$ . Dieses innere Potential ist komplexwertig. Der Imaginärteil  $V_{0i}$  simuliert die Dämpfung des Elektronenflusses im Festkörper durch inelastische Prozesse, wie zum Beispiel Elektronen-Loch- oder Plasmonen-Anregungen. Die Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen innerhalb des Festkörpers findet ihren Ausdruck im Realteil  $V_{0r}$  des

---

<sup>‡‡</sup>Das innere Potential  $V_0$  setzt sich aus einem Realteil  $V_{0r}$  und einem Imaginärteil  $V_{0i}$  ( $V_{0i}$  ist für die Dämpfung der Elektronenwelle verantwortlich.) zusammen, also  $V_0 = V_{0r} + V_{0i} \in \mathfrak{C}$ .

inneren Potentials. Sie entspricht der durch die Festkörperelektronen erzeugten Potentialabsenkung und liegt zwischen 5 und 15 eV.

Die Formulierung des Streuprozesses der Elektronenwellen am einzelnen Atom erfolgt mit Hilfe der *muffin-tin*-Näherung [120] [143].

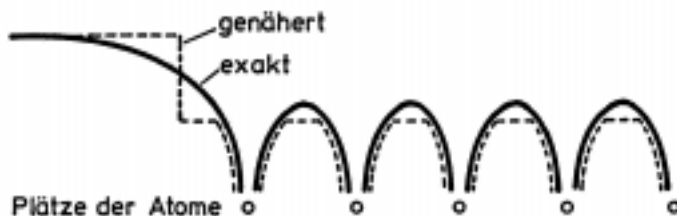


Abbildung 2.8: *muffin-tin*-Näherung [72].

Die Atome werden dabei durch ein relativistisches, spingemitteltes Hartree-Fock-Potential [98] beschrieben. Dieses Potential ist außerhalb eines kugelsymmetrischen Bereichs um die Atomposition abgeschnitten und durch ein konstantes Potential stetig fortgesetzt. Dieses konstante Potential im Kristallinneren ist das oben erwähnte innere Potential  $V_0$ .

Diese *muffin-tin*-Näherung erklärt die systematische Verschiebung der primären Braggreflexe, die Intensitätsschwächung und die Verbreiterung der experimentell aufgenommenen Maxima richtig.

Will man das Auftreten von sekundären Bragg-Peaks korrekt erfassen, so muß die Mehrfachbeugung der Elektronen an den Festkörperatomen mit in die Rechnungen einbezogen werden.

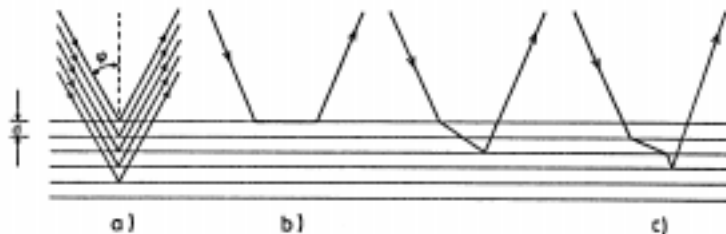


Abbildung 2.9: *Einfach- und Mehrfachbeugung an Schichten* [72].

Die Abbildung 2.9 illustriert, daß ein in den Festkörper eindringendes Elektron nicht nur einmal am Festkörper, wie im Bild links zu sehen ist, sondern meist an mehreren Substratatomen oder Adsorbatatomen gebeugt werden kann. Es stellt sich daher die Aufgabe, diese Mehrfachstreuung mathematisch zu formulieren.

Hierfür gibt es mehrere Ansätze. Im folgenden werden das *layer-doubling*- und das *renormalized-forward-scattering*-Verfahren skizziert.

Sogenannte Transmissions- und Reflexionsmatrizen charakterisieren das Streuverhalten der Elektronen. Es ist jedoch nur möglich, eine derartige Transmissionsmatrix für eine Schicht aus maximal zwei Atomlagen aufzustellen. Das *layer-doubling*-Verfahren [120] [139] [142] [143] löst dieses Problem, indem erst zwei Lagen zusammengenommen werden und hierfür die gemeinsame Transmissionsmatrix  $T$  aufgestellt wird. Führt man das Verfahren für zwei weitere Atomlagen erneut durch und kombiniert die hieraus erhaltene Transmissionsmatrix  $T'$  mit der oben errechneten Matrix  $T$ , so ist es durch den iterativen Prozeß der Lagenverdopplung möglich, das Streuverhalten von mehr als zwei Atomlagen zu beschreiben. Nach drei Verdopplungen liegt bereits die gemeinsame Transmissionsmatrix für acht Atomlagen vor. Da die Eindringtiefe der Elektronen in den Festkörper endlich ist, konvergiert dieses Verfahren schon nach wenigen Verdopplungen, so daß z. B. acht Lagen ausreichend für die Beschreibung des Streuverhaltens der Elektronen sein können.

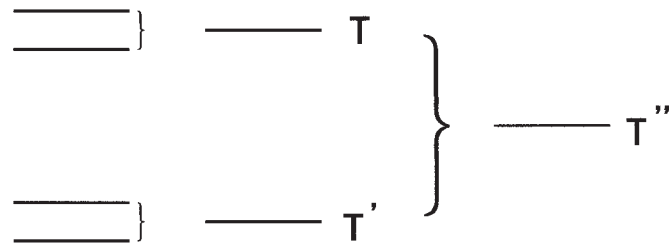


Abbildung 2.10: Lagenverdopplung und Transmissionsmatrix  $T$

Eine andere Möglichkeit, das Verhalten der gestreuten Elektronen zu erfassen, fußt auf einer störungstheoretischen Behandlung der Elektronenbeugung. Der differentielle Wirkungsquerschnitt des atomaren Streuvermögens für Elektronen zeigt eine starke Winkelabhängigkeit. Die Streuung in Vorwärtsrichtung ist im Gegensatz zur Rückwärtsstreuung stark bevorzugt. Dieses Verhalten tritt auch beim Lagenstreuvermögen auf. Also ist es von Nutzen, die auftretenden Streuprozesse nach der Anzahl ihrer Vorwärtsstreuungen zu entwickeln und die Rückwärtsstreuungen als kleine Störungen zu betrachten. Dieses Verfahren nennt sich *renormalized-forward-scattering* (RFS) [120].

Startpunkt der eigentlichen Berechnung ist die Amplitude des auf den Kristall einfallenden Elektronenwellenfeldes. Nun werden die vorwärtsgestreuten Elektronen weiter in den Kristall propagiert und die Wellenfunktionen der rückwärtsgestreuten Elektronen für die Berechnung des nächsten Iterations-schrittes gespeichert. Natürlich unterliegen die Amplituden der vorwärtsgestreuten Elektronen im Kristall auf Grund von inelastischen Prozessen einer Dämpfung, so daß die Amplituden nach einer gewissen Anzahl von Atomlagen sehr klein werden. Jetzt summiert man die Amplituden der rückwärtsgestreuten Elektronen auf und propagiert sie aus den entsprechenden Atomlagen wieder an die Kristalloberfläche. Hierbei zählen ebenfalls nur Vorwärtsstreubeiträge. Die anfallenden Amplituden der dabei erneut rückwärtsgebeugten Elektronen hebt man sich für den nächsten Schritt auf. Das Verfahren wird solange ite-

riert, bis beim n-ten Schritt die Amplituden der rückwärtsgestreuten und an die Oberfläche propagierten Elektronen in guter Näherung zu vernachlässigen sind.

Nachdem das Abbruchkriterium erfüllt ist, kann die Gesamtamplitude des gestreuten Wellenfeldes durch das Aufsummieren der einzelnen rückgestreuten und an die Oberfläche propagierten Amplituden berechnet werden.

### 2.1.1.5 Prinzip der Strukturanalyse

In jedem Beugungsexperiment geht die Phaseninformation verloren, denn es werden nur Intensitäten<sup>3</sup> gemessen. Ein unmittelbarer Rückschluß auf die vorliegende Ortsraumstruktur ist deswegen nicht möglich.

Die Interpretation der Meßdaten erfolgt aus diesem Grund mit einem *trial-and-error-Verfahren* [120] [142] [143]. Dieses gliedert sich in drei Schritte:

1. Für die Atomanordnung der unbekanntes Struktur muß probeweise ein Modell vorgegeben werden. Hierbei geht das Wissen über bekannte ähnliche chemische Komplexe, über Bindungslängen und Atomanordnungen ein.
2. Nun werden für das vorgegebene Modell mit Hilfe der Dynamischen Theorie der Elektronenbeugung die Beugungsintensitäten berechnet.
3. Um zu erkennen, wie gut die Modellstruktur mit der tatsächlichen Struktur übereinstimmt, werden die Intensitätsspektren des Experiments und der Theorie in einem Energiebereich ( $\Delta E$ ) verglichen. Hierzu dient der Pendry-R-Faktor<sup>4</sup> [121]. Er stellt einen Korrelationskoeffizienten dar, der die Übereinstimmung der Spektren numerisch erfaßt. Durch die Variation der Parameter des Startmodells innerhalb eines vorgegebenen Definitionsbereichs wird nun versucht den R-Faktor zu minimieren. Die Analyse ist beendet, wenn ein „akzeptabler“ Wert für den Pendry-R-Faktor gefunden ist.

Um die Zuverlässigkeit der Strukturanalyse beurteilen zu können, kann für den Pendry-R-Faktor eine Fehlerabschätzung durchgeführt werden. Diese Varianz  $\Delta R$  der Pendry-R-Faktors ist äquivalent zum Fehler der Strukturparameter. Hat ein beliebiges anderes Strukturmodell einen R-Faktor zwischen  $R_P$  und  $R_P + \Delta R$ , so ist es im Fehlerbereich angesiedelt und kann nicht ausgeschlossen werden. Das Intensitätsspektrum dieses anderen Strukturmodells stimmt innerhalb der Varianz  $\Delta R$  ebensogut mit den experimentellen Daten überein.

---

<sup>3</sup>Das sind die Betragsquadrate der Elektronenwellenfunktionen.

<sup>4</sup> $R_P = 0$ : optimale Übereinstimmung;  $R_P = 1$ : keinerlei Übereinstimmung. Typische Werte des Pendry-R-Faktors für eine gute Übereinstimmung liegen zwischen 0,05 und 0,25.

Ein derartige *trial-and-error*-Verfahrens erfaßt folgende Strukturparameter:

- Adsorptionsplatz und Adsorptionshöhe des adsorbierten Teilchens
- Lagenrelaxation des Substrats
- Rekonstruktion des Substrats
- Das innere Potential  $V_0$
- Die Debye-Temperatur  $\Theta$  (sie gibt über thermisches Schwingungsverhalten des Adsorbats Auskunft)

## 2.1.2 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Dieses Kapitel gliedert sich in die Darlegung des Thermodesorptionsexperiments und seiner physikalischen Grundlagen [39, 128, 85, 105, 125]. Dann wird auf Kinetik und Energetik der Desorption eingegangen.

Mit der Thermodesorptionsspektroskopie können sowohl die kinetischen als auch die energetischen Eigenschaften eines Adsorbat-Substrat-Systems erfaßt werden.

### 2.1.2.1 Experiment und Grundlagen

Die Abbildung 2.11 stellt schematisch ein typisches TDS-Experiment dar. Die Probe wird mit einer konstanten Heizrate  $\beta$  aufgeheizt. Beim Erreichen bestimmter Temperaturen desorbieren auf der Probe befindliche Adsorbate. Der resultierende differentielle Partialdruckanstieg  $dp$  hängt von der Anzahl der differentiell desorbierenden Adsorbatteilchen  $dN$  ab.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{AkT} \left( \frac{dp}{dt} + \frac{S}{V} p \right) \quad (2.14)$$

Hierbei ist:

V: Volumen des Rezipienten

A: Probenoberfläche

k: Boltzmannkonstante

T: Gasphasentemperatur

S: effektive Pumpgeschwindigkeit.

Für eine hohe effektive Saugleistung und eine niedrige Heizrate kann der Term  $\frac{dp}{dt}$  vernachlässigt werden. Die gesamte Teilchenzahl ist dem Integral über die Signalfäche proportional.

$$N \sim \int p dt \quad (2.15)$$

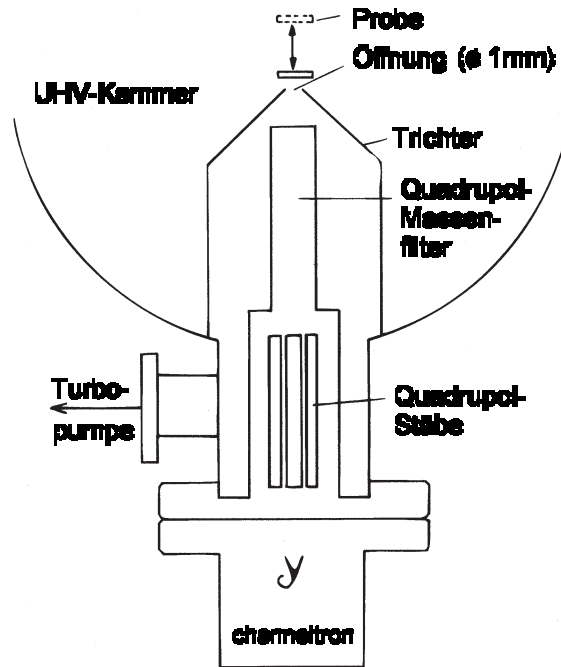


Abbildung 2.11: Typische Meßanordnung eines TD-Experiments [21]

Der Partialdruckanstieg einer Spezies kann selektiv mit Hilfe eines Massenspektrometers erfaßt werden. Das Desorptionsspektrum ist die Auftragung der Desorptionsrate, die proportional zum Partialdruck ist, über die Temperatur  $T = T_0 + \beta t^{**}$ .

### 2.1.2.2 Kinetik und Energetik der Desorption

Mit Thermodesorptionsspektren sind Aussagen über die Kinetik und die Energetik der Desorption möglich [21]. Die grundlegende Gleichung ist die Polanyi-Wigner-Gleichung.

$$-\frac{dN_i}{dt} = \nu_i N_i^{x_i} e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (2.16)$$

Hierbei ist:

$N_i$ : Anzahl der Teilchen im Zustand  $i$

$\nu_i$ : Frequenzfaktor der Desorption

$E_i$ : Aktivierungsenergie der Desorption

$x_i$ : Desorptionsordnung.

---

\*\*Starttemperatur:  $T_0$ ; Zeit:  $t$

Typische Parameter, die bei Thermodesorptionsexperimenten variiert werden, sind die Adsorbatvorbelegung der Probe, die Heizrate  $\beta$  oder die Adsorptionstemperatur. Die folgenden Betrachtungen zur Reaktionskinetik beziehen sich auf eine Variation der Adsorbatvorbelegung der Probe, man spricht dann in diesem Zusammenhang von Dosisserien.

Aus den Thermodesorptionsspektren läßt sich die Reaktionsordnung  $x_i$  ersehen. Sie gibt Aufschluß über die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Reaktion. Die wichtigsten Reaktionsordnungen sind die nullte, erste, zweite und die gebrochenzahlige Reaktionsordnung. Bei einer Desorption nach erster Ordnung ist die Trennung der individuellen Bindung zwischen Adsorbat und Substrat der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Derartige TD-Spektren besitzen einen asymmetrischen Kurvenverlauf. Die Intensitätsmaxima einer Dosisserie liegen alle bei einer konstanten Desorptionstemperatur  $T_{\max}$ .

Gehorcht die Desorption hingegen einer Reaktion zweiter Ordnung, so beobachtet man einen symmetrischen Kurvenverlauf, aber eine Verschiebung der Intensitätsmaxima für höhere Dosen hin zu niedrigeren Desorptionstemperaturen. Oftmals adsorbieren Gasmoleküle innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches dissoziativ auf der Oberfläche. Bei einer Desorption stellt für diese atomar adsorbierte Spezies die Rekombination den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. (Je höher die Konzentration der Adsorbatatome auf der Oberfläche ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für die Atome, wieder ein Molekül zu bilden und von der Oberfläche zu desorbieren. Also werden bei höherer Bedeckung mehr Teilchen bereits bei einer niedrigen Temperatur desorbieren und so das Intensitätsmaximum verschieben).

Die Reaktionskinetik nullter Ordnung ist bevorzugt bei Desorption aus Multiadsorbatlagen zu finden. Die Konzentration der adsorbierten Teilchen hat hier keinen Einfluß auf die Desorption. Charakteristisch für diese Spektren ist, daß die Kurven unabhängig von der Bedeckung eine gemeinsame Anstiegsflanke besitzen und diese sehr schnell auf Null abfällt, sobald das Reservoir an Adsorbatatomen erschöpft ist. Die Spektren für unterschiedliche Bedeckung sind einander (im mathematischen Sinn) ähnlich und unterscheiden sich nur in der Lage ihres Desorptionsmaximums.

Gebrochenzahlige Reaktionsordnungen findet man zum Beispiel beim Auftreten von zweidimensionalen Inseln auf der Substratoberfläche. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird dabei durch die Ablösung der Adsorbatteilchen von den Inselrändern bestimmt.

Die Polanyi-Wigner-Gleichung kann außer über die Reaktionsordnung auch über die Bindungsverhältnisse Auskunft erteilen. Bestimmt man  $T_{\max}$ , so kann daraus die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{Des}}^*$  ermittelt werden. Für eine Reaktionskinetik erster Ordnung wird  $E_{\text{Des}}^*$  durch eine Abschätzung von Redhead gut approximiert [128].

$$E_{\text{Des}}^* = RT_{\max} \left( \ln \frac{\nu_x T_{\max}}{\beta} - 3,64 \right) \quad (2.17)$$

Der Frequenzfaktor  $\nu$  wird durch Vergleich mit anderen bekannten Systemen als erste grobe Näherung zu  $10^{13}$  Hertz angenommen.

Die Aktivierungsenergie ist im allgemeinen vom Bedeckungsgrad abhängig. Um der Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie Rechnung zu tragen, ist eine vollständige Auswertung der Spektren nötig. Ein Verfahren, welches häufig in der Literatur verwendet wird, ist die sogenannte „Lineshape“-Analyse nach King und Bauer [85, 5]. Diese Auswertungsmethode fußt ebenfalls auf der Polanyi-Wigner-Gleichung. Es werden für jedes TD-Spektrum Wertetripel aus der Desorptionsrate  $dN/dt$ , der jeweiligen Temperatur  $T$  und der aktuellen Bedeckung der Oberfläche gebildet. Dann ordnet man die Wertetripel nach der aktuellen Bedeckung. Für eine feste aktuelle Bedeckung kann jetzt der Logarithmus der Desorptionsrate gegen die inverse Temperatur aufgetragen werden. Die Steigung der so gewonnenen Geraden liefert die Desorptionsenergie und der Achsenabschnitt mit der Ordinate den Frequenzfaktor.

### 2.1.3 Elektronenaustrittsenergieänderung ( $\Delta\Phi$ )

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der Elektronenaustrittsenergieänderung und die experimentelle Durchführung der Messung nach der Kelvin-Methode beschrieben [83, 84, 153, 146, 76].

Die Messung von Elektronenaustrittsenergieänderungen erlaubt es, sowohl reine Oberflächen als auch Adsorbat-Substratsysteme zu charakterisieren.

#### 2.1.3.1 Physikalische Grundlagen

Unter der Austrittsenergie  $e_0\Phi$  versteht man die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Elektron vom Fermi-niveau des Festkörpers etwa  $10^{-6}$  m von der Oberfläche zu entfernen [50, 76]. Die Austrittsenergie setzt sich aus dem chemischen Potential  $\mu$  und dem Oberflächenpotential  $\chi$  zusammen.

$$e_0\Phi = \mu - e_0\chi \quad (2.18)$$

Das chemische Potential ist eine volumenabhängige Größe und damit nicht von einer Änderung des Zustands der Oberfläche abhängig. Das Oberflächenpotential  $\chi$  hingegen wird bestimmt durch die Arbeit, die ein Elektron aufbringen muß, um durch die Potentialstufe an der Oberfläche (Übergang: Metall-Vakuum) transportiert zu werden und den Festkörper zu verlassen. Das Oberflächenpotential hat seinen Ursprung in Ladungsasymmetrien der Oberfläche und ist somit stark von deren Zustand abhängig.

Im Falle der Adsorption auf Metalloberflächen ist die Änderung der Austrittsenergie  $\Delta\Phi$  hauptsächlich durch die Änderung des Oberflächenpotentials  $\chi$  bestimmt.

$$\Delta\Phi = -\Delta\chi \quad (2.19)$$



Betrachtet man jetzt Adsorbat-Substrat-Komplexe (Abb. 2.12b), so ist die Verschiebung des Ladungsschwerpunktes innerhalb dieser Komplexe für das Vorzeichen der Austrittsleistungsänderung verantwortlich [140]. Es kommt wie in Abbildung 2.12a) dargestellt zur Ausbildung von Dipolen. Werden Elektronen zum Adsorbat hin verschoben, so erhöht sich die Austrittsarbeit, und  $\Delta\Phi$  ist positiv. Erfolgt hingegen eine Verlagerung des negativen Ladungsschwerpunktes zum Substrat, so erniedrigt sich die Austrittsarbeit, und  $\Delta\Phi$  ist somit negativ.

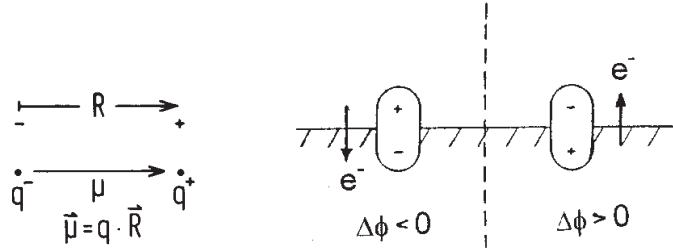


Abbildung 2.12: links) Definition Dipol; rechts) Orientierung des durch den Adsorbat-Substratkomplexes gebildeten Dipols und die damit verbundene Austrittsleistungsänderung [21].

Nimmt man vereinfachend an, daß nur die adsorbierten Dipole eine Änderung der Austrittsarbeit bewirken, und daß es zwischen ihnen zumindest für kleine Bedeckungen zu keiner Depolarisierung kommt, dann läßt sich das Dipolmoment  $\mu_0$  mit der Helmholtz-Gleichung berechnen:

$$\mu_0 = \frac{\Delta\Phi \cdot \epsilon_0}{\sigma}. \quad (2.20)$$

Hierbei ist:

$\epsilon_0$ : Influenzkonstante des Vakuums.

$\sigma$ : Anzahl der Dipole pro Flächeneinheit.

Für diese Anfangsbedeckungen, bei denen  $\mu_0$  konstant ist, existiert also ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der Austrittsarbeit und der Adsorbatbedeckung der Oberfläche. Deswegen erlauben die  $\Delta\Phi$ -Messungen, direkt an alle Bedeckungsgrad behafteten Größen und Effekte wie z. B. Adsorptionsisotherme und Adsorptionskinetik zu gelangen.

### 2.1.3.2 Experiment

Zur experimentellen Bestimmung der Elektronenaustrittsleistungsänderung existiert eine große Anzahl von Methoden [83, 84, 153, 146, 41].

Die Änderung der Austrittsarbeit wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines Kelvin-Schwingers gemessen. Bei dieser sogenannten Kelvin-Methode [84] kann die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit der Probe relativ zu einer inerten Referenzelektrode gemessen werden. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Kapazitätsmessung eines Kondensators. Dieser Kondensator wird aus zwei Elektroden gebildet. Die eine Elektrode ist die Probe und die andere die inerte Referenzelektrode, (hier ein ringförmig gebogener Golddraht, der am Ende des Schwingers befestigt ist). Die Ladung  $Q$  bestimmt sich aus dem Produkt von Kapazität  $C$  und Spannung  $U$ . Bei einem festen Abstand der Kondensatorelektroden ist die Kapazität konstant. Ohne äußere Spannung  $V_{\text{ex}}$  ist die Spannung  $U$  zwischen den Kondensatorplatten gleich dem Kontaktpotential  $V_{\text{PR}}^0$  zwischen Probe und Referenzelektrode. Mit Hilfe einer externen Spannung  $V_{\text{ex}}$  kann die Spannung  $U$  zu Null abgeglichen werden.

Die unterschiedlichen Potentialverhältnisse zwischen Probe und Referenz zeigt die Abbildung 2.13.

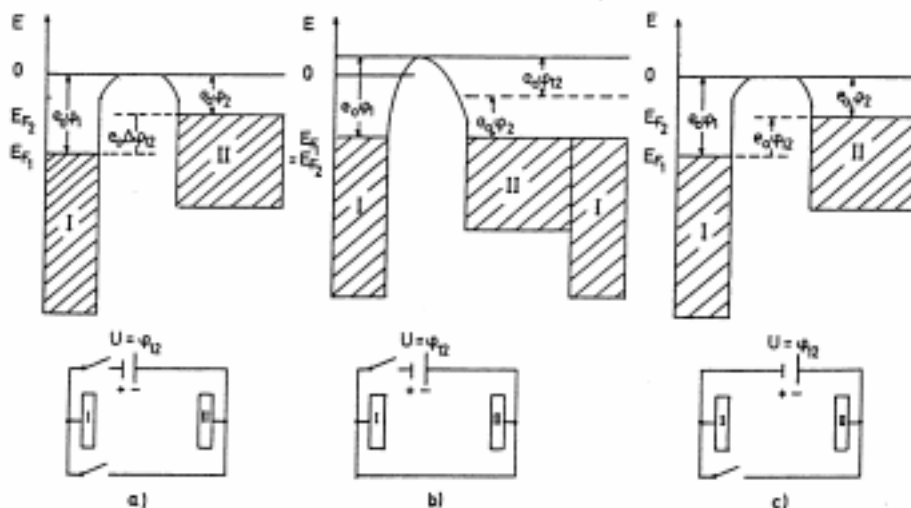


Abbildung 2.13: Potentialverhältnisse bei der Kelvinmethode: a) ladungsfreie Platten getrennt; b) Platten leitend verbunden; c) Platten leitend verbunden und kompensiert [146, 49].

Für den Strom  $i$  gilt:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt}(UC) = U \frac{d}{dt}C. \quad (2.21)$$

Ändert man den Abstand der beiden Kondensatorplatten periodisch, so bedingt das nach Maxwell einen Verschiebungsstrom  $i$ . Diese periodische Änderung geschieht mit Hilfe eines Elektromagneten, der den Referenz-Goldring zu Schwingungen einer bestimmten Frequenz senkrecht zur Oberfläche des Kristalls anregt. Da  $i$  proportional zu  $dC/dt$  ist, liegt hierin das Bestechende

dieser genial einfachen Methode. Läßt man die Kapazität  $C$  periodisch oszillieren, so kann der Proportionalitätsfaktor, also  $U = V_{PR}^0 + V_{ex}$ , direkt aus der Messung von  $i$  bestimmt werden.

Adsorbieren nun Teilchen auf der Probe, so verändert das Adsorbat die Austrittsarbeit der Probe und somit auch das Kontaktpotential,  $V_{PR}^0$ . Nach der Adsorption besitzt das Kontaktpotential den Wert  $V_{PR}^0 + \Delta V_{PR}$ .

Apparativ kann aus dem gemessenen Verschiebungsstrom nach Gl.: 2.21 direkt die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta V_{PR}$  bestimmt werden. Mit Hilfe der Lock-In-Verstärkertechnik [49] wird nun der Verschiebungsstrom  $i$  frequenz- und phasensensitiv erfaßt und in eine proportionale Gleichspannung umgewandelt. Diese Gleichspannung wird zur Selbstkompensation als Gegenkopplung (also mit umgekehrtem Vorzeichen) auf die Probe zurückgeführt. Jetzt kann eine erneute Änderung der Austrittsarbeit wieder zu einem meßbaren Verschiebungsstrom führen. Je größer die Verstärkung des Lock-In-Verstärkers gewählt wird, desto kleinere Signale können noch aufgenommen werden. (Leider verschlechtert sich hierbei auch das „Signal-zu-Rausch-Verhältnis“).

## 2.1.4 Augerelektronenspektroskopie

Die physikalischen Grundlagen des Augerprozesses und die Beschreibung des Experiments sind Inhalt dieses Kapitels.

Die Augerspektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode, die zur Charakterisierung der chemischen Oberflächenzusammensetzung und zur Kontrolle der Probenreinheit verwendet wird.

Bei dieser Methode werden energiereiche Elektronen (1-3 keV) auf die Probe geschossen [2] [16].

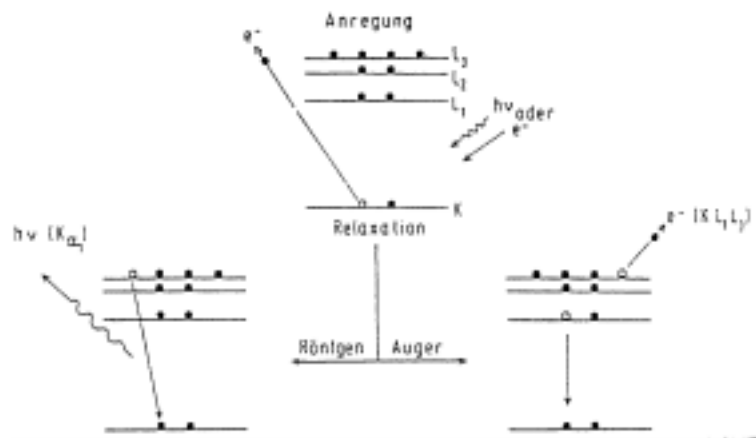


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der beiden konkurrierenden Prozesse: Röntgenemission und Augerprozeß [50].

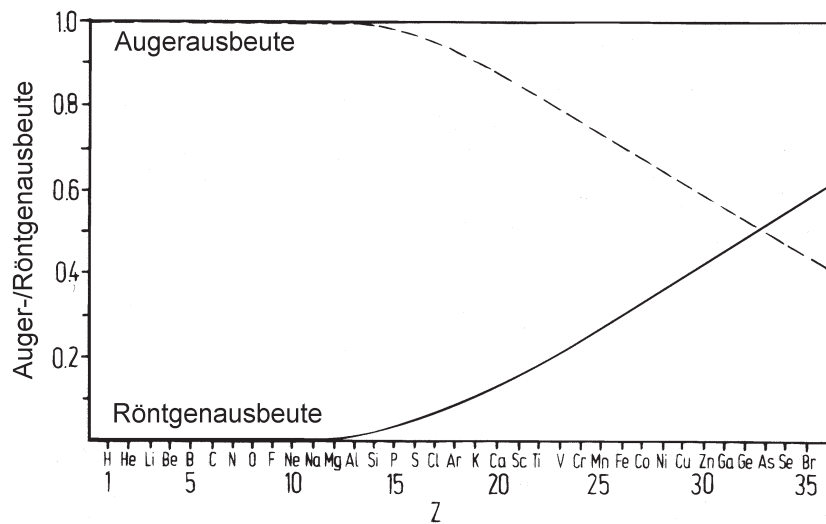


Abbildung 2.15: Wahrscheinlichkeit für Auger- oder Röntgenprozeß in Abhängigkeit von der Kernladungszahl [50].

Diese energiereichen Elektronen sind in der Lage, ein Elektron aus einer kernnahen Schale (zum Beispiel der K-Schale) herauszuschlagen. Das so gebildete Kation relaxiert, indem ein Elektron aus einer höheren Schale (z. B. der  $L_1$ -Schale) den nun unbesetzten Zustand in der K-Schale auffüllt. Hierbei wird Energie frei. Diese Energie kann entweder dazu dienen, ein Röntgenquant zu emittieren, man spricht dann von Röntgenemission, oder die Energie wird dazu genutzt, strahlungslos ein anderes Elektron aus einer bestimmten Schale (z. B. der  $L_3$ -Schale) zu ionisieren. Dieser Vorgang wird als Augerprozeß bezeichnet und ist in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt. Diese beiden konkurrierenden Prozesse besitzen eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit (vgl. Abbildung 2.15). Diese Wahrscheinlichkeit hängt von der Wahl des bestrahlten Elements ab. So ist bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl der Augerprozeß dominierend<sup>5</sup> und bei Elementen mit hoher Ordnungszahl die Röntgenemission<sup>6</sup>.

Die aufgrund des Augerprozesses emittierten Elektronen besitzen eine feste kinetische Energie, die für das jeweils bestrahlte Element charakteristisch ist.

Die Austrittstiefe der Augerelektronen hängt von ihrer kinetischen Energie ab und liegt für Energien zwischen 100 und 300 eV bei etwa  $8\text{\AA}$ . Also ist die-

<sup>5</sup>Hierfür muß die Übergangswahrscheinlichkeit ( $\langle k'_1, k'_2 | U | k_1, k_2 \rangle$ ) berechnet werden, mit der die beiden betroffenen Elektronen aus ihren Anfangszuständen  $|k_1 \rangle$  und  $|k_2 \rangle$  in die Endzustände  $|k'_1 \rangle$  und  $|k'_2 \rangle$  übergehen. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen (mit dem gegenseitigen Abstand  $r_{12}$ ) wird bei diesem Prozeß durch das elektrostatische Potential  $U = \frac{e^2}{r_{12}}$  beschrieben. Man kann zeigen [50], daß die Wahrscheinlichkeit für den Augerübergang weitgehend unabhängig von der Kernladungszahl  $Z$  ist.

<sup>6</sup>Seine Wahrscheinlichkeit ist insgesamt proportional zu  $Z^4$  [50] (Kernladungszahl  $Z$ ), da er durch eine elektrische Dipolwechselwirkung ausgelöst wird, und sowohl das durch das Elektron als auch das durch das zurückbleibende Loch verursachte Feld jeweils mit  $Z^2$  eingehen.

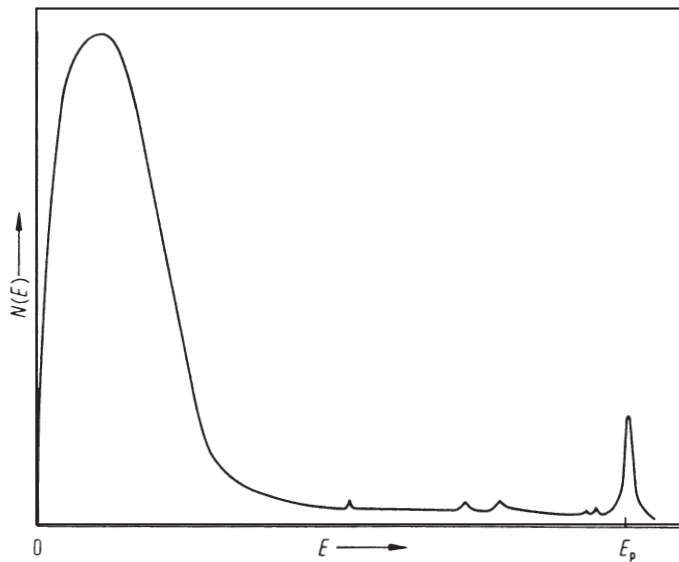


Abbildung 2.16: Verteilung  $N(E)$  nach [50]

se Methode oberflächensensitiv. Sie kann unter anderem als Monitor für die Probenreinheit verwendet werden, da sie zusätzlich elementspezifisch ist. Die Primärenergie der eingestrahlten Elektronen liegt für die optimale Anregung des Augerübergangs beim dreifachen Wert des angeregten Augerübergangs [50].

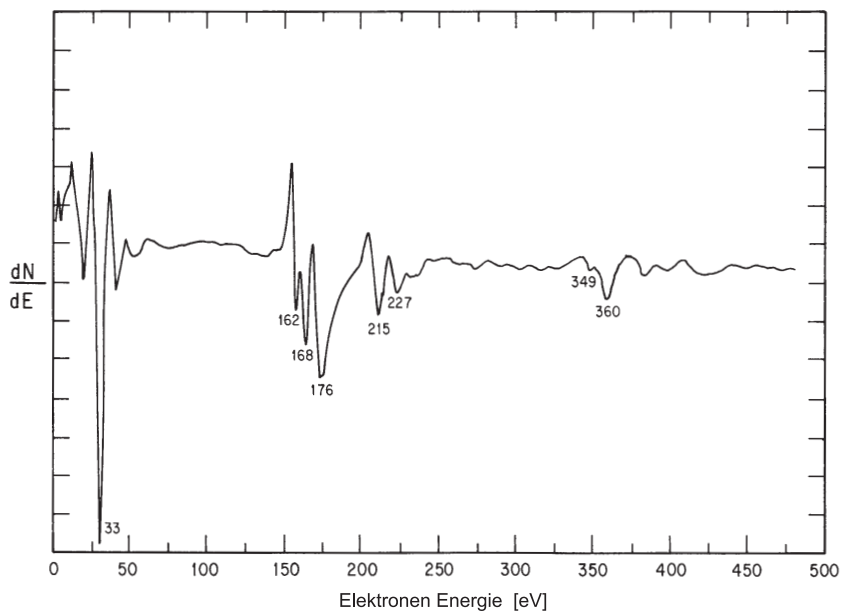


Abbildung 2.17: Typisches Augerspektrum für Re [103]

Zum Nachweis der Augerelektronen ist oftmals ein Zylinderspiegelanalysator (CMA) oder ein Gegenfeldanalysator (RFA: *retarding-field-analyser*) in Ge-

brauch [50]. Für die hier durchgeführten Messungen stand eine LEED-Optik zur Verfügung, die als RFA betrieben wurde.

Bei der Benutzung des Gegenfeldanalysators wird als Signal zuerst das Integral  $\int N(E)dE$  - es stammt von sämtlichen emittierten Elektronen - gewonnen. Abbildung 2.16 zeigt den Verlauf von  $N(E)$ .

Mit Hilfe der Lock-In-Technik ist es dann möglich, die zweite Ableitung des Signals  $dN(E)$  zu erhalten. Der große Anteil der Sekundärelektronen am Signal wird hierbei herausgefiltert, wie in Abbildung 2.17 zu sehen ist.

## 2.1.5 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Gegenstand dieses Kapitels sind der Photoemissionsprozeß, die verschiedenen Möglichkeiten der Photonenerzeugung und eine Diskussion der physikalischen Informationen, die durch ein Photoemissionsspektrum zu gewinnen sind. Ferner wird der Aufbau des ARUPS-Experiments am Berliner Synchrotron „BESSY“ (Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) beschrieben.

Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) basiert auf dem äußeren Photoeffekt [41, 95, 14, 73, 63]. Sie dient zur Erfassung der Energiedispersion der Elektronen im Festkörper. Diese Energiedispersion oder Bandstruktur erlaubt Aussagen über Symmetrien und Bindungsstärken.

### 2.1.5.1 Grundlagen der Photoemissionsspektroskopie

#### **Photoemissionsprozeß:**

Bei der Photoemissionsspektroskopie werden Photonen mit einer Energie  $h\nu$  auf die Kristallprobe gestrahlt. Diese Photonen wechselwirken im Festkörper mit gebundenen Elektronen, die die Bindungsenergie  $E_b$  besitzen (z. B. [87]).

Die Elektronen werden aus ihren gebundenen Zuständen (Bänder) unterhalb des Fermi-niveaus  $E_F$  in unbesetzte Zustände des Quasikontinuums oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Elektronen, die über genügend kinetische Energie  $E_{Kin}$  verfügen, können die Austrittsarbeit  $\Phi$  aufbringen und aus dem Kristall austreten. Es gilt die Beziehung:

$$h\nu = \Phi + E_{Kin} + E_b \quad (2.22)$$

Die Elektronen, die den Kristall verlassen, können nun entsprechend ihrer kinetischen Energie detektiert werden. Man erhält ein Photoemissionsspektrum,  $N(E_{Kin})$ . Dieses liefert ein Abbild der Verteilung der besetzten elektronischen Zustände im Festkörper.

Bemerkenswert für Photoemissionsmessungen ist die große Eindringtiefe der Photonen, bis 1000 Å [78], und die geringe Austrittstiefe der freigesetzten

Elektronen, nur etwa 5-8 Å [50] im Bereich von 50-100 eV, ähnlich wie bei der zuvor diskutierten Auger-Elektronenspektroskopie. Diese geringe Austrittstiefe resultiert aus den vergleichsweise starken Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Festkörper. Als Beispiel seien hier nur Interbandübergänge oder Plasmonenanregungen genannt. Wegen ihrer Oberflächensensitivität ist diese Methode ein wichtiges Hilfsmittel für den Oberflächenphysiker und eignet sich hervorragend zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Oberflächen.

### **Photonenquellen:**

Photonen können apparativ auf verschiedene Arten gewonnen werden:

- **Gasentladungslampen:**  
Zur Erzeugung der Photonen stehen Gasentladungslampen zur Verfügung, die prinzipiell wie folgt funktionieren. Ein Gas (z. B. Helium) befindet sich bei niedrigem Druck in einem Glaszylinder. Die Hüllenelektronen der Gasatome werden durch Elektronenstoß angeregt. Beim Übergang aus dem höheren in ein niedrigeres Energieniveau werden Lichtquanten ausgesendet, deren Energie der Differenz der beteiligten Niveaus entspricht. Die Heliumgasentladungslampe besitzt Spektrallinien bei 21,2 und 40,8 eV, während die Neongasentladungslampe ein charakteristisches Lichtspektrum bei 16,8 und 26,9 eV emittiert. Werden derartige Lichtquellen benutzt, so bezeichnet man die Methode als Ultraviolett-photoemissionspektroskopie (UPS).
- **Röntgenröhren:**  
Werden hingegen höhere Photonenenergien benötigt, dann sind Röntgenröhren in Gebrauch. Diese Röntgenröhren können beim Einsatz von Aluminiumkathoden Photonen mit einer Energie von 1486 eV beziehungsweise 1253 eV beim Einsatz von Magnesiumkathoden aussenden. In diesem Fall nennt sich die Methode XPS (*X-ray Photoemission Spectroscopy*) oder ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).
- **Synchrotronstrahlung:**  
Ist es unerlässlich, die Photonenenergie kontinuierlich durchzustimmen, dann werden die extremen Vorteile der Synchrotron-Strahlung deutlich. Diese bietet, neben der kontinuierlichen Variation der Photonenenergie, weitere Möglichkeiten wie zum Beispiel eine höhere Photonenintensität als eine Gasentladungslampe oder eine sehr geringe Divergenz des Lichtbündels sowie die Eigenschaft der linearen Polarisierung.

### **Bandstruktur:**

Wie eingangs bereits erwähnt werden, um die Energiedispersionskurven  $E(\vec{k})$  zu ermitteln, die vom Kristall emittierten Elektronen winkelaufgelöst detektiert.

Bei dieser Art der Messung wird die Photonenenergie konstant gehalten und für eine Anzahl von Detektionswinkeln  $\alpha$  jeweils ein Photoemissionsspektrum

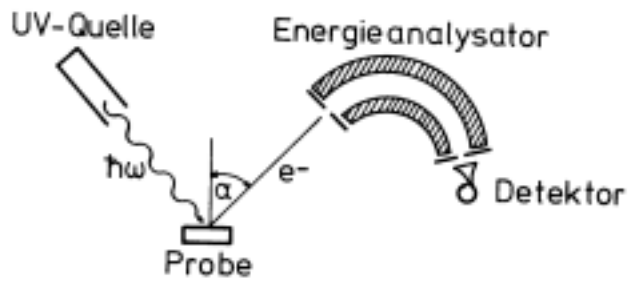


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des ARUPS-Experiments [78].

aufgezeichnet. Schematisch ist das ARUPS-Experiment in Abbildung 2.18 dargestellt.

Das freie Elektron genügt im Vakuum bekanntermaßen folgender Beziehung:

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar_q^2 \vec{K}^2}{2m_e} \quad (2.23)$$

Hierbei ist  $\vec{K}$ : Der Wellenvektor im Vakuum ( $= \frac{2\pi}{\lambda}$ ).

Im Festkörper gilt diese Beziehung im allgemeinen nicht streng, außerdem wird beim Durchgang des Elektrons vom Festkörper ins Vakuum der Wellenvektor des Elektrons im Kristallinneren  $\vec{k}_{\parallel}$  wegen des Oberflächenpotentials von der Oberflächennormalen weggebrochen (siehe Abb. 2.19).

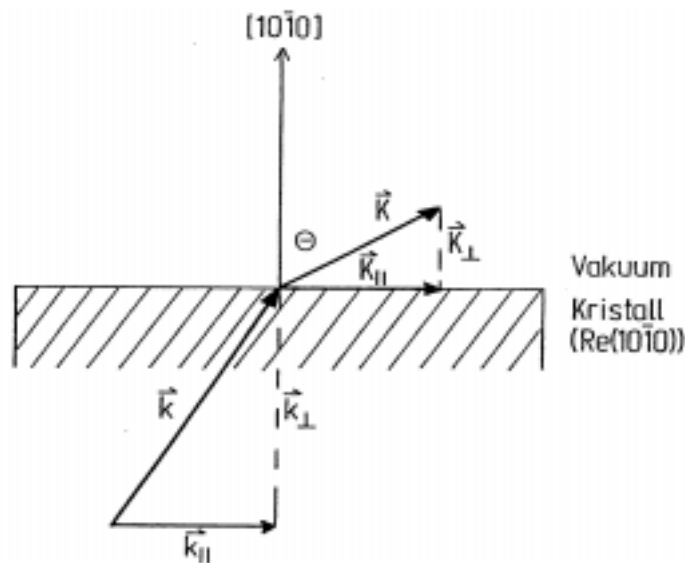


Abbildung 2.19: Erhaltung der lateralen Komponente des Elektronenimpulses [96].



Die laterale Komponente des Elektronenimpulses  $\vec{k}_{\parallel}$  (beim Durchtritt durch diese Potentialdifferenz) ist (modulo eines Oberflächengittervektors  $\vec{G}_{\parallel}$ ) eine Erhaltungsgröße [87, 1]:

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel} \quad (2.24)$$

$\vec{K}_{\parallel}$ : Wellenvektor im Vakuum

$\vec{k}_{\parallel}$ : Wellenvektor im Kristallinneren

$\vec{G}_{\parallel}$ : reziproker Vektor des Oberflächengitters

Für reine Metalloberflächen ist meist  $\vec{G}_{\parallel} = 0$ , so daß in guter Näherung  $\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel}$  erfüllt ist.

Zweidimensionale Systeme, wie zum Beispiel Adsorbatsysteme, zeichnen sich dadurch aus, daß der zur Oberfläche senkrechte Anteil des Wellenvektors **keine** den Elektronenzustand eindeutig kennzeichnende Größe darstellt [3].

Aus Messungen der kinetischen Energie der Photoelektronen für verschiedene Austrittswinkel  $\alpha$  kann die Energiedispersion  $E(\vec{k}_{\parallel})$  der Elektronen (im Festkörper) ermittelt werden. Diese Energiedispersion wird auch als Bandstruktur bezeichnet.

Der Wellenvektor  $\vec{k}_{\parallel}$  berechnet sich folgendermaßen:

$$\vec{k}_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{h} (E_{\text{Kin}} - \Phi)} \sin \alpha \quad (2.25)$$

Die Bandstruktur gibt Auskunft über die Symmetrie und die Stärke der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat.

### 2.1.5.2 Experimenteller Aufbau

Die Messungen wurden am Berliner Synchrotron (BESSY) durchgeführt. In dieser Großforschungseinrichtung werden Elektronen auf 800 MeV beschleunigt und in einen Speicherring injiziert. Dort zwingen elektrische und magnetische Felder die Elektronen auf eine kreisförmigen Bahn. Aufgrund der radialen Beschleunigung strahlen die Elektronen (gerichtete) elektromagnetische Wellen in einem Energiebereich zwischen wenigen eV bis ca. 6 keV ab. BESSY stellt also ein kontinuierliches Spektrum vom sichtbaren Licht bis zur Röntgenstrahlung zur Verfügung. Das Licht kann an den einzelnen Strahlrohren, die vom Speicherring tangential wegführen, zu Experimenten genutzt werden. Da für das einzelne Experiment meist nur Licht einer bestimmten Wellenlänge wichtig ist, befindet sich vor der eigentlichen Meßkammer ein Monochromator. Beim Torroidgittermonochromator TGM 2, an dem wir unsere Experimente durchführten, sind Messungen bei Wellenlängen von 120 bis 6 nm und einer Auflösung  $\lambda/\Delta\lambda$  von 500 möglich [11]. Als Meßkammer dient

ein Rezipient, bestehend aus einer Haupt- und einer Präparationskammer. Die Präparationskammer ist mit gängigen Methoden zur Oberflächenreinigung und -charakterisierung wie LEED, AES, MS und einer Sputterkanone ausgerüstet. Die Messungen erfolgten in der Hauptkammer [3]. Sie besitzt einen hemisphärischen  $150^\circ$ -Elektronenanalysator (ADES 400, VG-Instruments). Dieser ist horizontal und vertikal schwenkbar. Die Winkelauflösung liegt bei  $1.7^\circ \times 0.9^\circ$ .

## 2.1.6 HREELS

Das Kapitel beschäftigt sich mit inelastischen Streuprozessen von langsamen Elektronen und beschreibt insbesondere die verwendete Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) [57] [149, 79, 50, 21] ist eine ausgezeichnete Methode, um die lokale Symmetrie und die Bindungsverhältnisse von Adsorbat-Substrat-Komplexen zu charakterisieren. Elektronen mit einer Primärenergie von wenigen eV werden auf die Probe geschossen und anschließend die Energieverluste der inelastisch gestreuten Elektronen detektiert. Diese Energieverluste aufgrund von Vibrationsanregungen liegen üblicherweise zwischen 10 und 500 meV und besitzen Intensitäten, die nur etwa einhundertstel bis eintausendstel der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen betragen.

### 2.1.6.1 Anregungsprozesse

Zwei Prozesse tragen zum Energieverlust der gestreuten Elektronen bei:

Einen Prozeß stellt die Dipolstreuung dar. Das ankommende Elektron ruft mit seiner Ladung eine positive Bildladung in der metallischen Probe hervor.

Das Elektron und die Bildladung ergeben einen Dipol (Abbildung 2.20b)). Dieser schwingende Dipol regt polarisierbare Adsorbatatome (-moleküle) zu Schwingungen an und verliert dabei Energie. Die Dipolwechselwirkung reicht mehrere (ca. 60) Ångström weit. Bildet eine Adsorbat-Spezies einen lateral zur Oberfläche orientierten Dipol (Abbildung 2.20a)), so kann dieser **nicht** mit dem durch das anfliegende Elektron hervorgerufenen Dipol in Wechselwirkung treten. Die Dipolstreuung ist also stark richtungsabhängig [124]. Die maximale Intensität wird für Dipolverluste in spekularer Richtung beobachtet. Ist der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel der Elektronen, so spricht man von einer Reflexion in spekularer Richtung. Weicht hingegen die Detektionsrichtung nur wenige Grad von der spekularen Richtung ab, so kann die zu beobachtende Intensität des Verlustes drastisch absinken. Da die Dipolwechselwirkung langreichweitig ist, können bereits wenige Adsorbatteilchen zu

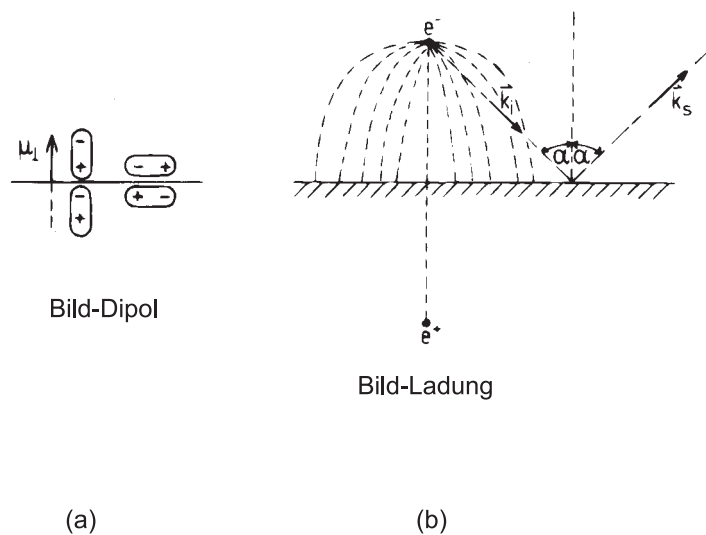


Abbildung 2.20: Dipolorientierung und Dipolstreuung [21].

einem deutlichen Verlustsignal führen. Es ist daher möglich, schon Promille einer Adsorbatmonolage anhand ihrer Schwingungsanregung nachzuweisen. Diese hohe Empfindlichkeit wird z. B. im Rahmen dieser Arbeit zum Nachweis von Restgasverunreinigungen auf der Probe eingesetzt.

Der andere Prozeß ist die Stoßstreuung (*impact-scattering*). Bei der Stoßstreuung wechselwirkt das ankommende Elektron mit der Elektronenschale der Substrat- oder Adsorbatatome. Diese Wechselwirkung ist kurzreichweitig - einige Ångström. Da sie nicht an das Vorhandensein von senkrecht orientierten Dipolen auf der Probenoberfläche gebunden ist, ergibt sich für die gestreuten Elektronen eine eher homogene Winkelverteilung [148, 79]. Es ist also insbesondere auch möglich, Schwingungen des Adsorbats lateral zur Oberfläche anzuregen. Ob eine ganz bestimmte Verlustschwingung angeregt werden kann, hängt nun von Auswahlregeln ab. Diese Auswahlregeln basieren auf Symmetrieüberlegungen.

Die Auswahlregeln<sup>7</sup> für Stoßstreuung unterscheiden zwei Fälle (Darstellung 2.21):

1. Die Ebene, in der ein- und ausfallender Elektronenstrahl liegen, heißt Streuebene  $E_{St}$ . Ist sie parallel zur Spiegelebene  $E_{Sp}$  der Kristalloberfläche und die Schwingung selber ungerade bezüglich  $E_{Sp}$ , dann kann dieser Schwingungsverlust nicht beobachtet werden.
2. Verläuft die Streuebene senkrecht zur Spiegelebene der Kristalloberfläche und ist die Schwingung wieder ungerade in Bezug auf die Spiegelebene, dann ist dieser Schwingungsverlust zwar in spekulärer Richtung verboten, jedoch außerhalb dieser Richtung erlaubt.

<sup>7</sup>Wie streng diese Auswahlregeln tatsächlich gültig sind, ist unter Oberflächenphysikern nicht unumstritten. Mir ist hierzu jedoch kein abschließender, klärender Artikel bekannt.

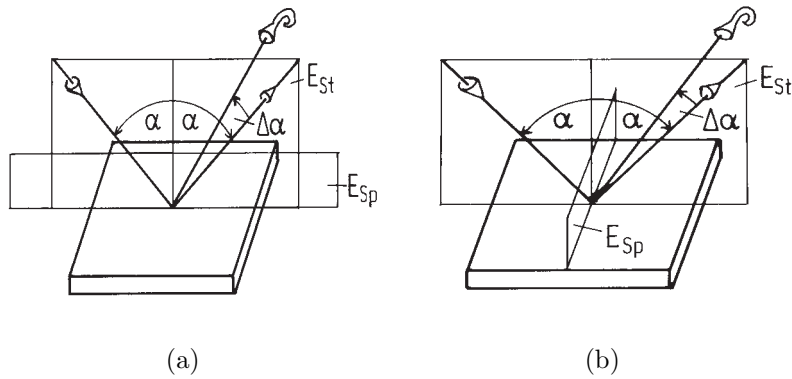


Abbildung 2.21: a)  $E_{St} \parallel E_{Sp}$  und b)  $E_{St} \perp E_{Sp}$ .

Tritt nun ein bestimmter Verlust in spekulärer Richtung auf, oder eben gerade nicht, so kann bei einer festen Streugeometrie (z. B.  $E_{St} \parallel E_{Sp}$ ) auf die lokale Symmetrie des Adsorbatbindungsplatzes geschlossen werden. Gegebenenfalls muß das Experiment mit der jeweils anderen Streugeometrie (hier:  $E_{St} \perp E_{Sp}$ ) wiederholt werden, um die gesamten Symmetrieeinformationen zu erhalten.

Sollen die Schwingungsverluste aufgrund ihrer energetischen Lage einer bestimmten Spezies zugeordnet werden, so bietet sich ein Vergleich mit IR- oder Ramanspektren an.

### 2.1.6.2 Elektronenenergieverlustspektrometer

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurden zwei Elektronenenergieverlustspektrometer benutzt ein einfach fokussierendes, das sich an einer kombinierten UPS/LEED/AES/TDS/ $\Delta\Phi$ -Maschine befand, sowie ein zweites kommerzielles Gerät, das doppelt fokussierend und an einer zweiten LEED/TDS/ $\Delta\Phi$ -Kammer montiert war.

Das erstgenannte Spektrometer ist ein Eigenbau des Fritz-Haber-Instituts (FHI) in Berlin. Der Spektrometere Aufbau, wie in Abbildung 2.22 zu sehen, wird im folgenden beschrieben:

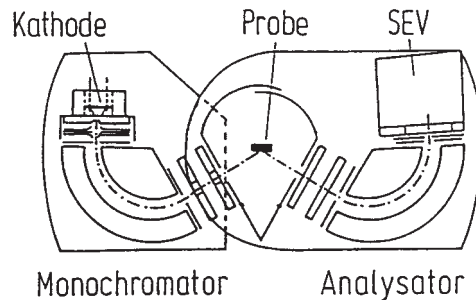


Abbildung 2.22: Eigenbau-EELS-Spektrometer aus dem FHI.

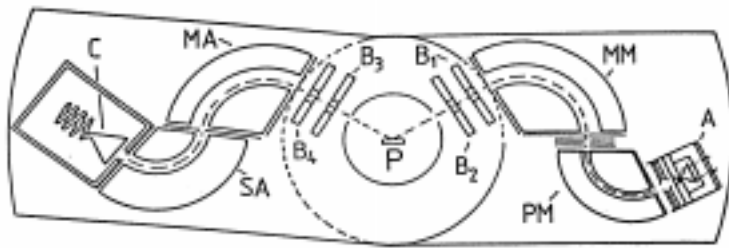


Abbildung 2.23: Spektrometer ELS22 (sic.) der Firma Leybold [54].

Durch die Wolfram-Haarnadel-Kathode fließt ein Heizstrom von ca. 1,8 Ampe-  
 re. Dieser Heizstrom bewirkt, daß die Elektronen thermisch aus der Kathode  
 emittiert werden. Ein zwischen der Kathode und der Anodenblende ange-  
 legtes elektrisches Feld beschleunigt die Elektronen auf Energien von 1-10 eV.  
 Zur Monochromatisierung müssen die Elektronen anschließend zusätzlich einen  
 150°-Kugelsegment-Monochromator passieren. Danach fokussieren Elektro-  
 nenlinsen die monochromatisierten Elektronen auf die Probe. Diese befindet  
 sich innerhalb der Streukammer. Die von der Probe gestreuten Elektronen  
 können nun winkelabhängig von einem azimuthal schwenkbaren Analysator de-  
 tektiert werden. Hierzu durchlaufen die Elektronen erneut ein Linsensystem  
 und gelangen so in einen zweiten 150°-Analysator, in dem sie entsprechend  
 ihrer kinetischen Energie gefiltert werden. Zum Nachweis kleinster Ströme

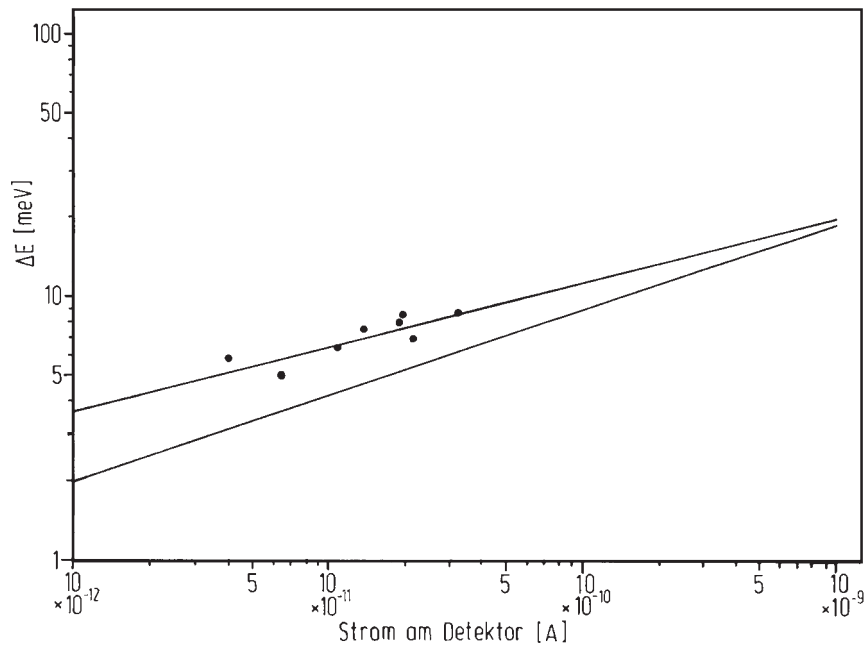


Abbildung 2.24: Abhängigkeit der Energieauflösung vom Elektronenfluß im  
 direkten Durchgang. Die obere Gerade erhält man für leicht erreichbare,  
 durchschnittliche Spektrometereinstellungen, während die untere Gerade ein  
 möglichst fabrikneues (evtl. frisch graphitiertes) Spektrometer erfordert.

( $10^{-12}$  Ampere) dient ein Channeltron. Mit dem hier beschriebenen Spektrometer läßt sich wegen der Einfachfokussierung bestenfalls eine Energieauflösung von 11 meV erreichen.

Des weiteren stand für die Messungen am H/Re-System ein vom Aufbau vergleichbares Spektrometer vom Typ ELS22 (sic.) der Firma Leybold [54] zur Verfügung. Es ist in Abbildung 2.23 zu sehen. Aufgrund technischer Unterschiede wie z. B. einem Doppelmonochromator und einem Doppelanalysator sind die Spezifikation dieses Spektrometers besser. Es erlaubt eine Auflösung von ca. 6 meV.

## 2.2 Apparatives

Die Messungen des H/Re- und des H/Pd-Systems wurden zwar an verschiedenen UHV-Rezipienten durchgeführt, jedoch besitzen diese beiden Rezipienten einen ähnlichen Aufbau, so daß im allgemeinen **eine** Beschreibung für beide Apparaturen ausreichend ist. Auf im Detail wichtige Unterschiede der Apparaturen, wie zum Beispiel die unterschiedliche Kühlung und Probenhalterung, wird explizit eingegangen. Weiter werden in diesem Kapitel die Probenpräparation des Pd-Systems und des Re-Systems beschrieben.

### 2.2.1 Der UHV-Rezipient

Die Messungen wurden in einem 150 l Edelstahl Ultrahochvakuumrezipienten durchgeführt. Die Apparatur wird mit Hilfe eines zweistufigen Pumpensystems evakuiert. Die erste Stufe des Pumpensystems besteht aus einer Drehschiebervorpumpe, die einen Vordruck von  $10^{-3}$  mbar gewährleistet. Zur Messung des Vordrucks wird ein Piranidruckmeßgerät verwendet. Ab einem Vordruck von etwa  $10^{-2}$  mbar kann die zweite Stufe, eine Turbomolekularpumpe, in Betrieb genommen werden und einen Enddruck von  $8 \times 10^{-11}$  mbar erreichen. Diese Druckmessung erfolgt mit einem Eintauchionisationsmanometer nach Bayard-Alpert. Zur Unterstützung der Turbomolekularpumpe finden sowohl eine Kühlfalle als auch eine Titansublimationspumpe Verwendung.

Über den Gasrechen können einerseits die für die Adsorption benötigten Gase Wasserstoff und Deuterium, andererseits auch die für Präparation erforderlichen Gase Argon und Sauerstoff eingeleitet werden.

Als Meßsonden stehen eine Vier-Gitter-*backview*-LEED-Optik der Firma Omikron, ein Quadrupolmassenspektrometer der Firma Leybold, ein HREELS-Spektrometer des Typs EELS22 der Firma Leybold und ein Kelvinschwinger zur Verfügung.

Für die Probenpräparation besitzt die Apparatur eine Leybold Sputterkanone. Das Präparationsergebnis konnte dann mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie überprüft werden. Hierbei wurde der LEED-Schirm zum Elektronennachweis benutzt.

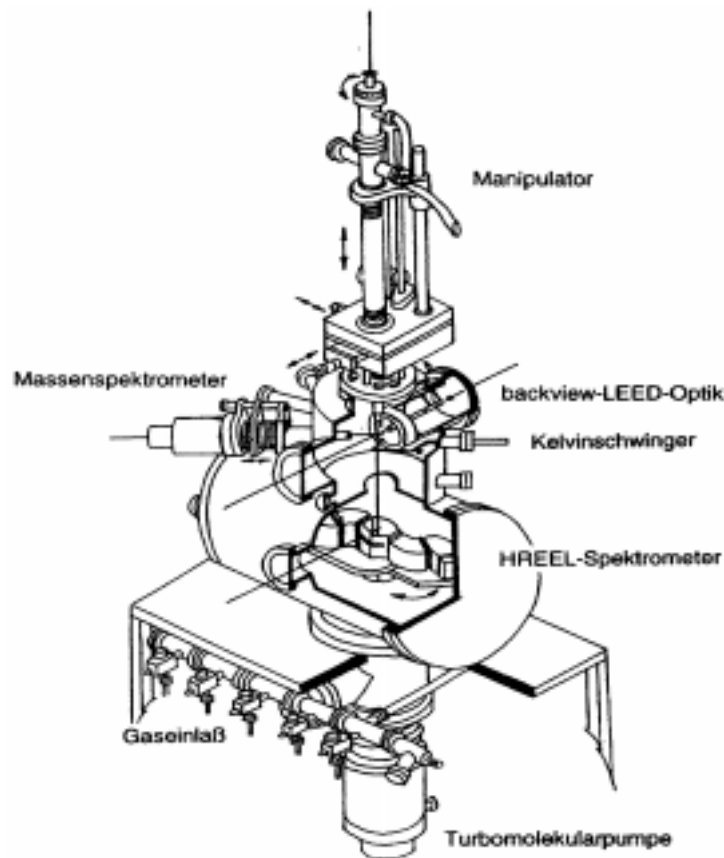


Abbildung 2.25: UHV-Rezipient [96].

## 2.2.2 Probenhalterung und Präparation

Im folgenden Abschnitt wird auf die Verfahren zur Präparation der beiden verwendeten Proben, Palladium und Rhenium, eingegangen und die jeweils benutzten Probenhalter beschrieben.

### 2.2.2.1 Rhenium

#### Präparation des Rheniums:

Die Messungen wurden an einem Rhenium( $10\bar{1}0$ )-Kristall durchgeführt. Der mit Funkenerosion geschnittene Kristall war quadratisch geformt mit einer Seitenlänge von 1 cm und einer Dicke von 0.2 cm. Mit dem Laueverfahren wurde seine Orientierung überprüft. Sie weicht um höchstens  $0.5^\circ$  von der gewünschten ( $10\bar{1}0$ )-Orientierung ab. Für seine Befestigung an der Probenhalterung besitzt er an den vier Ecken kleine Rundbohrungen. Beiderseitig wurde der Kristall vor dem Einbau ins Vakuum mit Diamantpaste (Körnung 9, 6, 3 und  $1\ \mu\text{m}$ ) poliert.

Als mögliche Verunreinigungen kamen Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff in Betracht. Diese Verunreinigungen konnte man mit Hilfe der Augerspektroskopie nachweisen [96]. Sie wurden in einer mehrwöchigen Grundpräparation, hauptsächlich Sputter- und Heizzyklen [96], bereits durch den Vorgänger Hr. Lenz im Rahmen seiner Dissertation entfernt. Nach dieser Grundpräparation des Rheniumkristalls erfolgt die „tagtägliche“ Präparation der Probe hauptsächlich auf chemischem Wege.

Im Anschluß an ein schnelles Hochheizen (Flash) auf 2600 K wird die Probe bei 1100 K für eine Minute einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar ausgesetzt. Dieser Vorgang dient der Oxidation von Kohlenstoffverunreinigungen zu Kohlenmonoxid und wird „Sauerstoffglühen“ genannt. Das Kohlenmonoxid desorbiert bei diesen Temperaturen rasch und kann abgepumpt werden.

Anschließend wird die Probe bei der gleichen Temperatur für 6 Minuten einem Wasserstoffpartialdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar exponiert („Wasserstoffglühen“). Der Wasserstoff reduziert eventuell oxidierte Rheniumatome.

Die gesamte Prozedur wird durch einen erneuten Flash auf 2600 K abgeschlossen. Die Reinheit der Probe wird anschließend mit schwingungsspektroskopischen Methoden, die sehr sensitiv auf Wasser-, CO- oder Sauerstoffverunreinigungen reagieren, überprüft. Die Abbildung 2.26 zeigt ein typisches HREELS-Spektrum, das nach der eben beschriebenen Präparation aufgenommen wurde. Es sind auch bei 500-facher Vergrößerung in dem relevanten Energiebereich von 0 bis 450 meV keinerlei Schwingungsverluste festzustellen, die auf Oberflächenverunreinigungen schließen ließen (prinzipiell könnten Schwingungsverluste bei folgenden Energien zu erwarten sein: CO bei ca. 48 meV oder 300 meV; H<sub>2</sub>O bei ca. 375 meV; O<sub>2</sub> bei 53, 60, 72 oder 77 meV [96]).

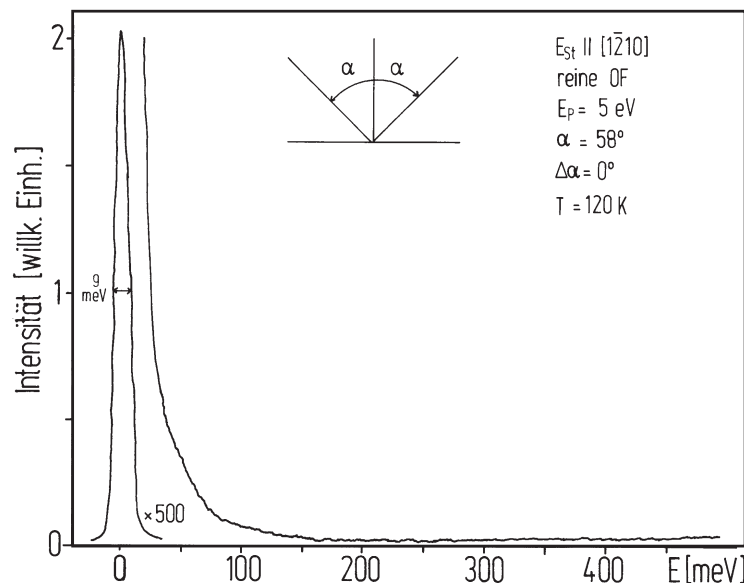


Abbildung 2.26: Exemplarisches HREELS-Spektrum der reinen Rhenium( $10\bar{1}0$ )-Oberfläche.



## Halterung und Kühlung der Rheniumprobe:

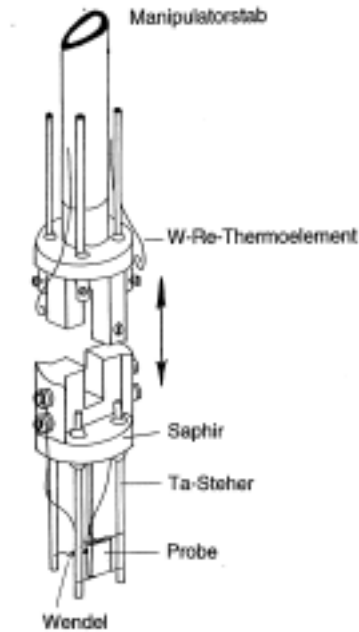


Abbildung 2.27: Halterung der Rheniumprobe [96].

Durch die vier Löcher an den Ecken des Kristalls wurde Wolframdraht ( $\varnothing$  0.18 mm) gezogen und verdreht. Der jeweils etwa 2 cm lange, verdrehte Draht wurde an die Tantalsteher des Probenhalters punktgeschweißt. Diese Tantalsteher sind mit dem Kupferblock des Manipulators verschraubt.

Der Manipulator wird über ein Edelstahlrohr mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Hierbei sind eine minimale Temperatur der Probe von 100 K und eine mittlere Kühlrate von ca. 1 K/s erreichbar. Für die Temperaturmessung wird ein an die Probe gepunktetes WRe25%/WRe3%-Thermoelement benutzt.

Die Heizung des Kristalls erfolgt auf zweierlei Arten. Zum einen kann der Kristall über die Zuleitungen direkt mit einer Widerstandsheizung geheizt werden. Hierbei fließen Ströme von 12 Ampere, und man erzielt maximale Temperaturen von

ca. 1100 K. Zum anderen wird für das Erreichen von sehr hohen Temperaturen um die 2600 K eine Elektronenstoßheizung benutzt. Sie besteht aus einer Wolfram-Kathode und der zu heizenden Probe. Aus der Wolfram-Wendel werden durch Glühemission Elektronen emittiert und auf die Probe beschleunigt. Im vorliegenden Fall beträgt die Beschleunigungsspannung 1,2 kV. Die auftreffenden Elektronen erwärmen dann die Probe. Hierbei fließt ein Strom zwischen Wendel und Probe von 100 mA. Der Kristall wird also mit 120 Watt geheizt.

### 2.2.2.2 Palladium

Im folgenden wird zuerst der Probenaufbau und die damit mögliche Kühlung beschrieben. Dann wird auf die Präparation des Palladiumkristalls eingegangen.

## Halterung und Kühlung der Palladiumprobe:

Der Palladiumkristall ist etwa einen  $1 \text{ cm}^2$  groß. Auf zwei seiner gegenüberliegenden Stirnflächen wurden 0,5 mm dicke Tantaldrähte gepunktet (Abbildung 2.28). Diese Drähte wurden mit den Kupferstehern der Probenhalterung verschraubt. Über einen Saphirblock besteht ein thermischer Kontakt

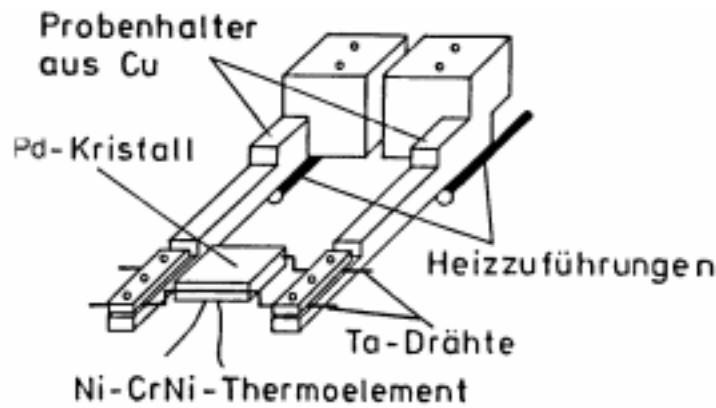


Abbildung 2.28: Halterung der Palladiumprobe [44].

bei gleichzeitiger elektrischer Isolierung zu einem Edelstahlrohr. Durch das Edelstahlrohr wird unter Druck flüssiger Stickstoff geleitet, der der Kühlung der Probe dient. Der gesamte Manipulator ist horizontal angeordnet. Durch die hohe thermische Leitfähigkeit der für die Kristallhalterung verwendeten Materialien und das Prinzip der oben beschriebenen Durchlaufkühlung kann sowohl eine tiefe minimale Probentemperatur von 85 Kelvin als auch eine sehr hohe Abkühlrate von 5 K/s erreicht werden. Die Temperatur wird mit Hilfe eines an die Probe gepunkteten Ni/CrNi-Thermoelementes gemessen.

Der Kristall kann mit einer direkten Widerstandsheizung bis auf 1300 K geheizt werden. Hierzu sind allerdings Ströme bis zu 30 Ampere nötig

### Präparation des Palladiumkristalls:

Die Präparation des Palladiumkristalls vollzog sich in zwei Schritten - einer mehrwöchigen Grund- und einer „Tagespräparation“.

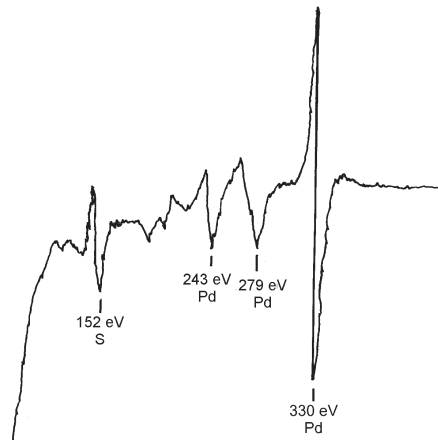


Abbildung 2.29: Auger-Spektrum mit Schwefelverunreinigungen bei 150 eV.

- Grundpräparation:

Um den Palladiumkristall von möglichen Verunreinigungen, wie zum Beispiel Schwefel, Kohlenstoff oder Sauerstoff zu reinigen [7], wurde er für etwa 30 Minuten mit Argonionen beschossen. Der Partialdruck des Argons lag bei  $2 \times 10^{-5}$  mbar, die Beschleunigungsspannung bei 600 V und der Probenstrom bei  $1,5 \mu$  Ampere. Dieses Ionenbombardement (Sputtern), das bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, hatte die Abtragung der obersten Palladiumlagen und der sich darin befindenden Verunreinigungen zur Folge. Beim anschließenden Heizen auf 800 K besteht für Verunreinigungen, die sich in tieferen Schichten befinden, die Möglichkeit, erneut an die Oberfläche zu diffundieren. Durch iterative Anwendung des Sputter-Heizzyklusses wird die Konzentration von Verunreinigungen im oberflächennahen Bereich sukzessive erniedrigt. Wird dieses Verfahren

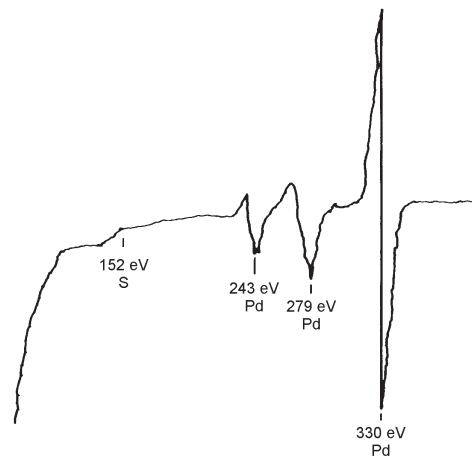


Abbildung 2.30: Auger-Spektrum der sauberen Probe.

über mehrere Wochen angewendet, so diffundieren auch nach mehrmaligem Heizen keine Verunreinigungen mehr an die Oberfläche.

- „Tagespräparation“:

Am Beginn eines Meßtages ist **ein** Sputter-Heizzyklus ausreichend. Eventuell wird es nötig den Kristall zwischen einzelnen Messungen durch Heizen von Restgasverunreinigungen zu säubern.

## 2.3 Grundlegendes zum Rhenium

Dieses Kapitel befaßt sich mit den wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Rheniums. Im zweiten Teil folgt eine Beschreibung der Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche.

### 2.3.1 Wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften

Rhenium ist ein weißglänzendes, hartes, luftbeständiges, im Aussehen dem Platin ähnelndes Metall der 7. Nebengruppe mit der Kernladungszahl 75 und der relativen Atommasse von 186,2 u [75]. Es besitzt eine hohe Dichte ( $\rho = 21,03 \text{ g/cm}^3$ ) und einen hohen Schmelzpunkt von 3453 K. Das ist nach Wolfram der zweithöchste Schmelzpunkt im Periodensystem. Der Siedepunkt des Rheniums beträgt 6143 K. Rhenium kann aus Mineralien wie z. B. dem Molybdänglanz oder dem Columbit gewonnen werden. Da der Anteil des Rheniums in Erzen sehr niedrig ist, wurde es erst spät (1925) entdeckt.

Die Verbindungen des Rheniums sind hauptsächlich drei-, vier-, fünf-, sechs- und siebenwertig. In den Verbindungen ähnelt Rhenium dem Mangan, jedoch sind Rheniumverbindungen niedriger Oxidationstufe weniger beständig und die Verbindungen hoher Oxidationstufe beständiger als die des Mangans.

Mit Sauerstoff bildet Rhenium beim Erhitzen über 673 K das Heptoxid  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Bei höheren Temperaturen zerfällt diese Verbindung wieder.

Bemerkenswert sind auch die komplexen Hydride des Rheniums. Sie bilden sich bei der Hydrierung von Perrhenaten,  $\text{ReO}_4^-$ , mit kräftigen Reduktionsmitteln. Der Re-H-Abstand beträgt hierbei  $1,68\text{\AA}$  und die Summenformel der Hydride lautet  $\text{ReH}_9^{2-}$ . Diese komplexen Hydride sind bis 473 K stabil.

Rhenium findet wegen seiner Temperaturbeständigkeit als Kathodenmaterial im UHV und wegen seiner großen Thermokraft (3-4 mal größer als bei den sonst gebräuchlichen Edelmetallkombinationen) als Thermoelementmaterial Verwendung. Auch ist besonders erwähnenswert, daß Rhenium als Katalysator bei Reforming-Prozessen eingesetzt wird.

### 2.3.2 Die $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

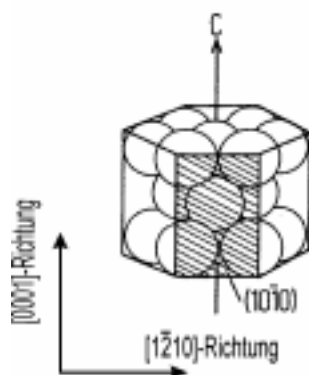


Abbildung 2.31: Hexagonal-dichteste Kugelpackung [96]

Metallisches Rhenium liegt in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung vor. Die Gitterkonstante  $c$  beträgt  $4,449\text{\AA}$  [33].

Die  $(10\bar{1}0)$ -Fläche wird durch die Seitenfläche des Prismas begrenzt. Die Basisvektoren  $a_1$ , 2,755 Å, in  $[1\bar{2}10]$ -Richtung und  $a_2$ , 4,449 Å, in  $[0001]$ -Richtung spannen die Einheitsmasche auf. Hieraus ergibt sich eine Oberflächenkonzentration der Rheniumatome von:

$$n = 8,159 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} \quad .$$

Die Oberfläche besitzt einen grabenartigen Charakter. In  $[1\bar{2}10]$ -Richtung

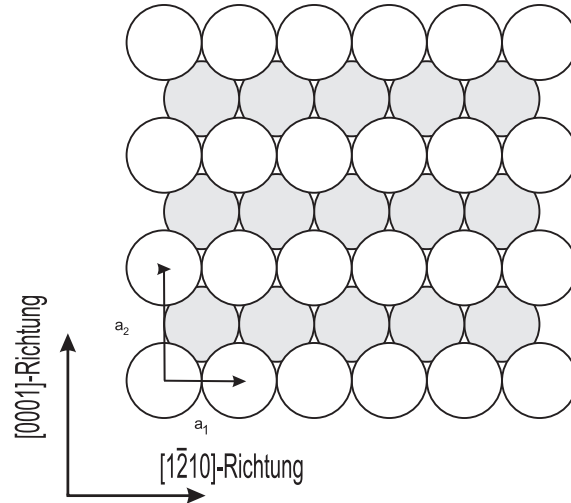


Abbildung 2.32: Rhenium $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

weist sie dichtgepackte Reihen auf, während in  $[0001]$ -Richtung der Abstand der Atome der ersten Lage fast doppelt so groß ist.

Für die Anordnung der Atome in der zweiten Lage sind nun zwei Möglichkeiten denkbar. In der einen Modifikation sind die Atome der ersten und zweiten Lage gegeneinander versetzt (Abbildung 2.33A). Daraus resultiert ein relativ kleiner Abstand der ersten zur zweiten Lage. Bei der anderen Anordnung (Abbildung 2.33B) sind die Atome der ersten und der zweiten Lage **nicht** gegeneinander verschoben. Das hat einen großen Abstand zur Folge. Die Ergebnisse von Zehner et al. und Doell [151] [34] [37] haben ergeben, daß die erste Modifikation bevorzugt wird. Der geringe Lagenabstand hat dann den Wert 0,797 Å.



Abbildung 2.33: Unterschiedliche Anordnung der Atome in der zweiten Lage [96].

Die Oberfläche besitzt zwei Spiegelebenen: eine in  $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung und eine in  $[0001]$ -Richtung. Es liegt also  $C_{2v}$ -Symmetrie vor.

Da die vorliegende Arbeit das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff auf der  $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche zum Gegenstand hat, soll hier vorab schon kurz auf die dafür in Frage kommenden Adsorptionsplätze eingegangen werden.

Über das Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs ist bekannt (vgl. z. B. [20]), daß er bevorzugt hochkoordinierte Adsorptionsplätze bevölkert. Auf der  $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche sind zwei unterschiedliche Arten dieser dreifach koordinierten Plätze zu finden. Der Typ 'A' besteht aus zwei Reihentomen und einem Grabenatom. Derartige Plätze werden 'hcp'-artig genannt. Der Typ 'B' setzt sich aus einem Reihentom und zwei Grabenatomen zusammen und wird als 'fcc'-Platz bezeichnet.

## 2.4 Grundlegendes zum Palladium

Im folgenden werden zuerst die wichtigsten Eigenschaften des Palladiums vorgestellt und dann wird auf die  $(210)$ -orientierte Palladium-Oberfläche eingegangen.

### 2.4.1 Wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften

Das Element Palladium, Ordnungszahl 46, gehört zur achten Nebengruppe und besitzt eine relative Atommasse von 106,4 u [75]. Es ist ein silberweißes, heller als Silber glänzendes, duktiles Metall mit einer Dichte von  $11.97 \text{ g/cm}^3$ . Palladium schmilzt bei einer Temperatur oberhalb von 1825 K und siedet schließlich bei 3833 K.

Es kann bei Raumtemperatur das 600-fache Volumen an Wasserstoff und als kolloidale Palladium-Lösung sogar das 3000-fache Volumen an Wasserstoff lösen. Palladium ist das unedelste der Platinmetalle, es kann mit konzentrierter Salpetersäure gelöst werden. In Verbindungen besitzt Palladium die Oxidationsstufen +II oder +IV. Man verwendet Palladium u. a. als Katalysator oder Legierungsbestandteil.

### 2.4.2 Die Pd(210)-Oberfläche

Palladium kristallisiert kubisch-flächenzentriert. Die Gitterkonstante der Einheitszelle beträgt  $3,880 \text{ \AA}$  [33].

Die nicht primitive Einheitsmasche der  $(210)$ -Oberfläche wird durch  $a_1=3,880 \text{ \AA}$  in  $[001]$ -Richtung und  $a'_2=8,676 \text{ \AA}$  in  $[\bar{1}\bar{2}0]$ -Richtung aufgespannt. Hieraus ergibt sich die Flächendichte n:

$$n = 5,94 * 10^{18} m^{-2}.$$

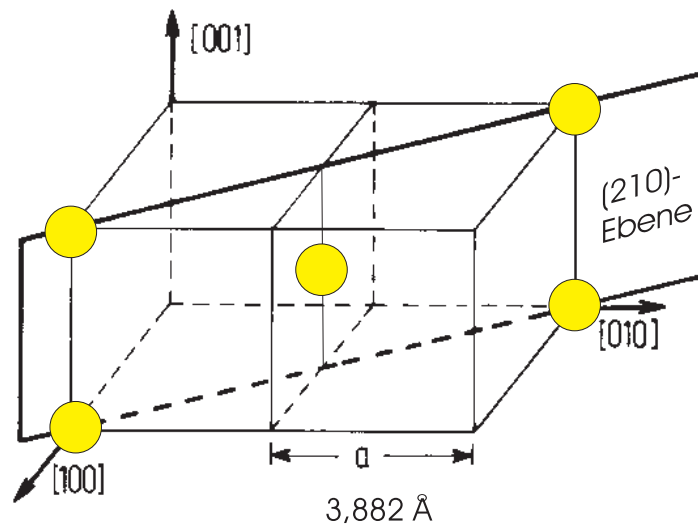


Abbildung 2.34: Die (210)-Ebene als Schnitt durch die fcc Einheitszelle des Palladiums.

Die (210)-Oberfläche besitzt parallel zur  $[\bar{1}20]$ -Richtung eine Symmetrieebene. Man spricht hier von  $C_s$ -Symmetrie. Die (210)-Oberfläche unterscheidet sich also auch hier von der grabenartigen  $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die (210)-Oberfläche ist kristallographisch sehr offen. Offene Oberflächen zei-

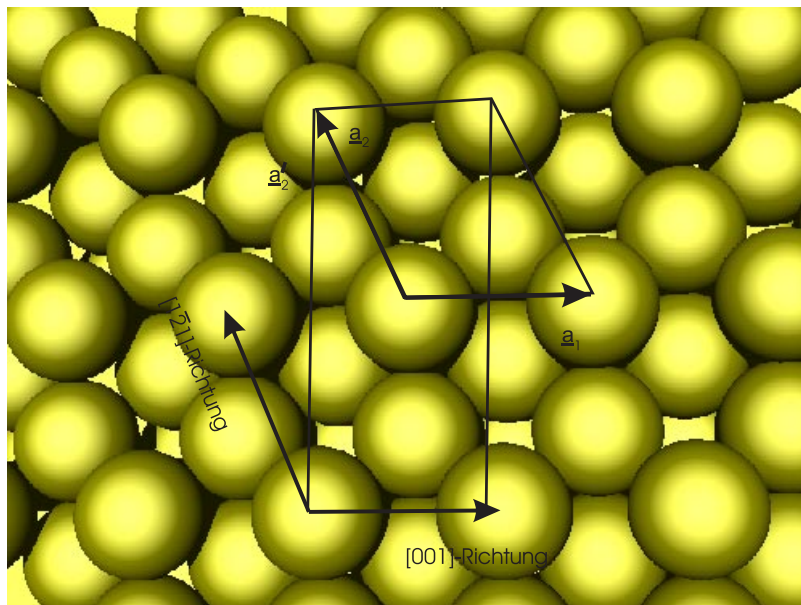


Abbildung 2.35: Palladium(210)-Oberfläche ( $a_2 = 4,752 \text{ \AA}$ )

gen im allgemeinen eine starke Anisotropie. Während die [001]-Richtung dichtgepackte Atomreihen aufweist, sind die Palladiumatome der ersten Lage in der  $[\bar{1}20]$ -Richtung bis zu  $8,7 \text{ \AA}$  voneinander entfernt. Aufgrund dieser strukturellen Besonderheit sind auch Atome aus der zweiten und dritten Schicht

zugänglich. Im Vergleich mit der (111)-Oberfläche ist hier die Zahl der direkt an der Oberfläche beteiligten Atome kleiner. Daher besitzt das einzelne Atom eine kleinere Koordinationszahl als das Atom auf der (111)-Oberfläche. Diese kleinere Koordinationszahl bewirkt, daß die Oberflächenatome oder die oberflächennahen Atome „schutzloser“ einem chemischen Angriff ausgesetzt sind. Da im Rahmen dieser Arbeit das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff auf der (210)-Palladiumoberfläche untersucht wird, soll auch hier wieder auf mögliche Adsorptionsplätze eingegangen werden. Betrachtet man die Morphologie der Oberfläche eingehender, so fällt auf, daß die wohlgeordnete Oberfläche einen sehr rauhen, zerklüfteten Charakter besitzt. Es existieren „höhlenartige“ Vertiefungen, die bis zu 3,4 Å tief eingegraben sind. Diese Vertiefungen besitzen quasi-vierfach koordinierte Symmetrie. Die (210)-Oberfläche weist darüber hinaus (111)-Mikrofacetten auf. Diese Facetten sind von dreifach koordinierter Symmetrie. Über den Wasserstoff ist bekannt, daß er bevorzugt auf hochkoordinierten Plätzen adsorbiert [20]. Für die Adsorption von Wasserstoff sollte diese (210)-Oberfläche daher günstige Adsorptionseigenschaften aufweisen und insbesondere auch ein Eindringen des Wasserstoffs in das Volumen ermöglichen (*subsurface*-Wasserstoff).

## 2.5 Grundlagen der Wasserstoffadsorption auf Metalloberflächen

Der Wasserstoff kann auf mehrere Weisen mit Metallen zu reagieren. Er hat die Möglichkeit schwach gebunden und molekular oder atomar, thermisch aktiviert oder spontan auf der Metalloberfläche zu adsorbieren. Darüber hinaus kann er aber schließlich in den Kristall diffundieren, um dort *subsurface*- und Volumenplätze zu belegen. Auch die Ausbildung eines Hydrids ist denkbar. Wegen der kurzen Bindungslänge bei Wasserstoff-Metall-Systemen überlappen die Wasserstofforbitale und die Metalloberflächenorbitale im allgemeinen sehr stark. Aus diesem Grund kann der Wasserstoff Veränderungen der Metalloberfläche wie Rekonstruktions- aber auch Relaxationseffekte hervorrufen und reagiert empfindlich auf Oberflächendefekte.

Das Wasserstoffmolekül weist eine hohe Bindungsenergie von 4,6 eV auf [20]. Diese Bindungsenergie liegt im Bereich der Gitterenergie des Palladiums von 3,89 eV und ist etwa halb so groß wie die Gitterenergie des Rheniums mit 8,03 eV [33]. Diese hohe Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls gilt es nun bei der dissoziativen Wasserstoffadsorption zu überwinden. Der Adsorptionsprozeß des Wasserstoffmoleküls läßt sich in mehrere Schritte unterteilen (z. B. [21]).

Die Abbildung 2.36 zeigt hier die eindimensionalen Potentialverhältnisse senkrecht zur Kristalloberfläche. Nähert sich ein Wasserstoffmolekül der Oberfläche, so wird das Molekül zunächst schwach in einem Physisorptionszustand



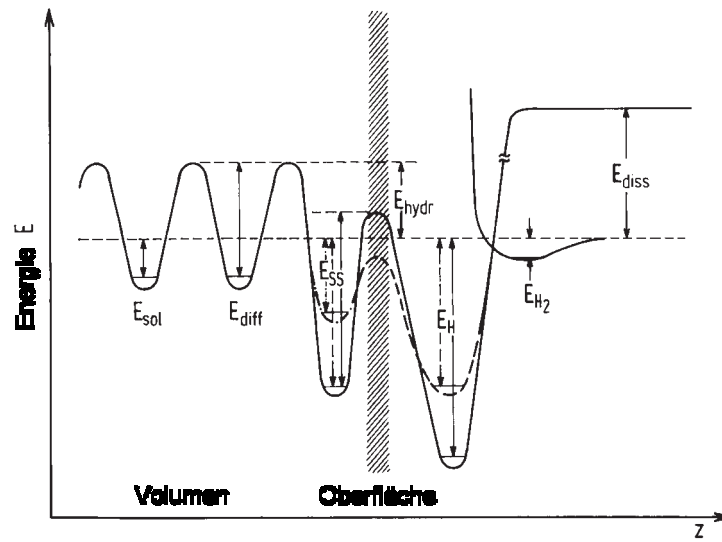


Abbildung 2.36: Eindimensionales Potentialdiagramm senkrecht zur Oberfläche. Dargestellt sind das Physisorptions- ( $E_{H_2}$ ), Chemisorptions- ( $E_H$ ), subsurface- ( $E_{SS}$ ) und Diffusionspotential ( $E_{Diff}$ ).

gebunden. Die Wechselwirkung, auf der diese Bindung beruht, hat ihren Ursprung in van-der-Waals Kräften. Der attraktive Anteil der Bindung ist daher proportional zu  $r^{-6}$ . Die Stärke der Bindung des Wasserstoffmoleküls an die Oberfläche beträgt im allgemeinen höchstens 30 kJ/Mol [19]. Aus Abbildung 2.36 ist deutlich sichtbar, daß die Potentialkurve für die Physisorption von einer zweiten Potentialkurve, welche die chemisorptive Bindung beschreibt, geschnitten wird. Bei Edelmetallen liegt dieser Schnittpunkt oberhalb des Energienullpunktes, deswegen ist für den Übergang des Reaktanden von einer Potentialkurve auf die andere eine Aktivierungsenergie ( $E_{Ad}^*$ ) vonnöten. Sie ist besonders ausgeprägt z. B. bei Cu, Ag und Au vorhanden und beträgt einige kJ/Mol [21]. Befindet sich hingegen der Schnittpunkt der Potentiale unterhalb des Energienullpunkts (wie dies z. B. für die Übergangsmetalle Re, Rh und Ru der Fall ist), ist für den Übergang zwischen den beiden Potentialen keine Aktivierungsenergie erforderlich und die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls erfolgt spontan. Während der Chemisorption findet ein Ladungsübergang zwischen Adsorbat und Substrat statt. Die Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption,  $E_{Des}$ , bei chemisorbierten Wasserstoff betragen etwa 100 kJ/Mol.  $E_{Des}$  ist jedoch nicht identisch mit der Bindungsenergie des Wasserstoff  $E_{Me-H}$ . Für die nichtaktivierte Wasserstoffadsorption auf Übergangsmetallen setzt sich die Bindungsenergie einer Metall-Wasserstoff-Bindung aus der Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls ( $E_{Diss} = 435$  kJ/Mol) und der Aktivierungsenergie der Desorption zusammen. Da die Adsorption atomar erfolgt, bei der Dissoziation eines Wasserstoffmoleküls jedoch zwei Wasserstoffatome entstehen, und uns die Bindungsenergie pro einzelner Wasserstoffatom interessiert, wird die Summe ( $E_{Diss} + E_{Des}$ ) mit dem Faktor 1/2 gewichtet [19].

$$E_{Me-H} = 1/2(E_{Diss} + E_{Des}) \quad (2.26)$$

$E_{\text{Me-H}}$  besitzt charakteristische Werte von ca. 2,6 eV bis 2,9 eV<sup>8</sup> [21]. Der

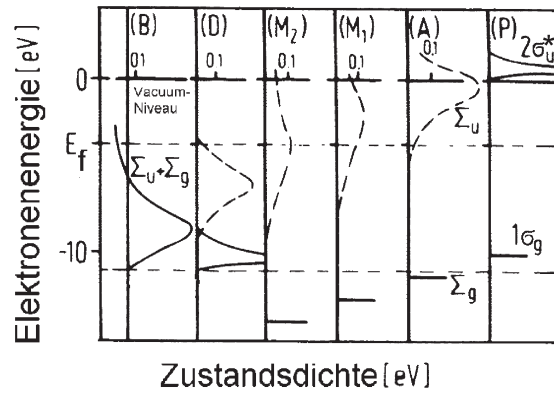


Abbildung 2.37: Einelektronen-Näherung der Zustandsdichte eines sich an eine Mg(0001)-Oberfläche annähernden Wasserstoffmoleküls [112].

eigentliche Dissoziationsprozeß des  $\text{H}_2$ -Moleküls läßt sich vorteilhaft mit Hilfe theoretischer Überlegungen von Nørskov und Stolze [112] nachvollziehen. Die entsprechenden Rechnungen wurden im Rahmen einer zur Einelektronen-Zustandsdichte-Näherung durchgeführt. Abbildung 2.37 [21] zeigt die Zustandsdichte und die Elektronenenergie in Abhängigkeit der Entfernung des Wasserstoffmoleküls von der Oberfläche. Ist das Wasserstoffmolekül weit genug von der Oberfläche entfernt, so werden ein scharfer antibindender  $2\sigma_u^*$  Zustand und ein besetzter  $1\sigma_g$  Zustand beobachtet. Nähert sich das Molekül der Oberfläche, so erfolgt eine Energieabsenkung der beiden Zustände; darüber hinaus wird der jetzt  $\Sigma_u$  genannte Zustand verbreitert. Diese Verbreiterung ist eine Konsequenz der auftretenden Wechselwirkung mit den Elektronenorbitalen der Metalloberfläche. Im Verlauf der weiteren Annäherung verstärken sich sowohl die Energieabsenkung als auch die Zustandsverbreiterung. Sobald der  $\Sigma_u$  Zustand unterhalb der Fermi-Energie des Metalls ( $E_F$ ) absinkt, kann er von Metallelektronen besetzt werden. Dieser Vorgang schwächt die Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung dramatisch und verstärkt gleichzeitig die Wasserstoff-Metall-Bindung. Nun muß nur noch die verbleibende Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung aufgebrochen werden. Die Stärke dieses letzten Restes der Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung ist ein Maß für die nötige Aktivierungsenergie  $E_{\text{Ad}}^*$ , um das Wasserstoffmolekül vollends zu dissoziieren. Am Ende des Chemisorptionsprozesses findet man einen einzelnen adsorbatinduzierten Zustand tief unterhalb von  $E_F$ .

In bezug auf die oben genannte Aktivierungsbarriere liefert Harris [68] durch einfache quantenchemische Überlegung einen Ansatz, der das unterschiedliche Verhalten von Edel- und Übergangsmetallen im Hinblick auf die Aktivierungsbarriere  $E_{\text{Ad}}^*$  erklärt. Bei der Annäherung des Wasserstoffmoleküls an die Oberfläche kommt es zu einer repulsiven Wechselwirkung (Pauli-Repulsion) zwischen den gefüllten metallischen s-Zuständen und dem besetzten  $1\sigma_g$ -Orbital

<sup>8</sup>1 kJ/Mol  $\hat{=}$  1.04  $10^{-2}$  eV/Atom

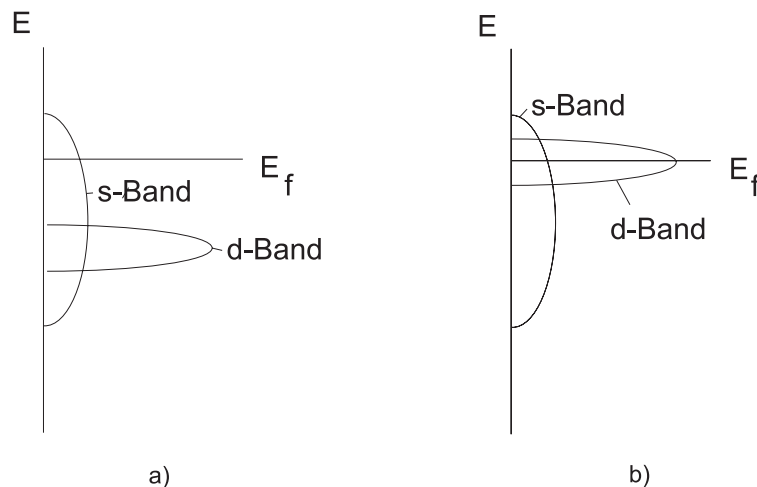


Abbildung 2.38: Metallelektronenzustandsdichte für einfache Metalle (a) und Übergangsmetalle (b).

des Wasserstoffs. (Die genannten Zustände müssen orthogonalisiert sein.) Für Wasserstoff-Edelmetall-Systeme hat dies eine Anhebung der Gesamtenergie zur Folge. Bei Übergangsmetallen hingegen ist es den Elektronen der metallischen s-Zustände möglich, die repulsive Wechselwirkung zu meiden, indem sie in die teilweise besetzten d-Bänder ausweichen, wie aus Abbildung 2.38 ersichtlich ist. Damit tritt hier keine Aktivierungsbarriere auf.

Dies demonstriert Harris [68] an den hypothetischen Wasserstoffmetallkomplexen  $\text{Cu}_2\text{H}_2$  und  $\text{Ni}_2\text{H}_2$ . Zwei geometrische Parameter sind von entscheidender Bedeutung, nämlich die Entfernung  $Z$  des Wasserstoffmoleküls von der Oberfläche und der Abstand  $D$  der beiden Wasserstoffatome voneinander. Bei den berechneten Potentialhyperflächen kann man zwei Fälle unterscheiden [127]. Das  $\text{Ni}_2\text{H}_2$ -System besitzt eine sogenannte „frühe“ Barriere ( $Z$  groß,  $D$  klein), die von der thermischen Energie (Translationsenergie) des  $\text{H}_2$ -Moleküls i. a. leicht aufgebracht werden kann. Das System  $\text{Cu}_2\text{H}_2$  hingegen hat eine sogenannte „späte“ Barriere ( $Z$  klein,  $D$  groß). Ein großer Abstand  $D$  bedeutet hierbei, daß das ankommende Wasserstoffmolekül weit elongiert sein muß, um die Barriere zu überwinden. Dieser Zustand erfordert eine Schwingungsanregung des  $\text{H}_2$ -Moleküls.

Ist der Wasserstoff schließlich einmal auf der Oberfläche adsorbiert, so wechselwirkt er zum einen mit der Oberfläche und (bei genügend großer Bedeckung) auch mit anderen adsorbierten Wasserstoffatomen [21]. Aus diesen beiden Wechselwirkungen, aber auch aus Rekonstruktions- und Relaxationseffekten, resultiert das Oberflächenpotential (siehe Abbildung 2.39). Im Falle einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen ist eine Stärkung der Adsorbat-Substratbindung mit zunehmender Bedeckung zu beobachten. Liegt eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen vor, so wird die Wasserstoff-Metallbindung mit anwachsender Bedeckung geschwächt. In beiden Fällen handelt es sich jedoch um eine a posteriori (= adsorbatinduzierte) Inhomogenität der Oberflächen. Das heißt, es existieren

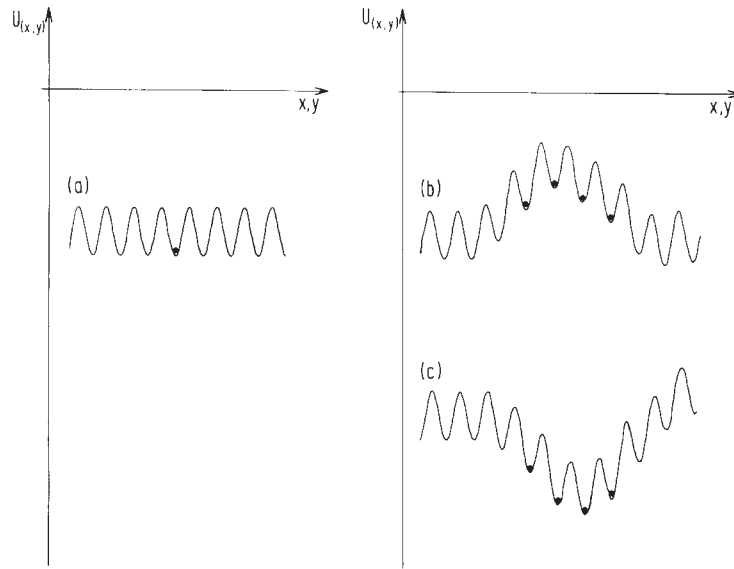


Abbildung 2.39: Laterale Variation der potentiellen Energie einer Metalloberfläche: (a) Einteilchenwechselwirkung; (b) Vielteilchenwechselwirkung mit repulsivem Charakter; (c) Vielteilchenwechselwirkung mit attraktivem Charakter (nach [28]).

nach der Wasserstoffadsorption Adplätze, die energetisch günstiger sind als andere. Die Wechselwirkungen erstrecken sich über mehrere Gitterabstände. Sie werden durch Metallelektronen vermittelt [60, 43].

Es ist aber auch denkbar, daß die Oberfläche bereits vor der Wasserstoffadsorption (= a priori) heterogen ist, d. h. es existieren von Beginn an energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze. Dann besteht nach der Adsorption die Möglichkeit, daß wasserstoffinduzierte Inhomogenitäten die bereits vorhandenen aufheben oder andererseits sogar verstärken.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, nach welchen Gesetzmäßigkeiten der adsorbierte Wasserstoff von einem Adsorptionsplatz zum nächsten wechseln kann. Die Platzwechselrate, also die Diffusion des Wasserstoffs kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [20].

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_{\text{Diff}}^*}{kT}} \quad (2.27)$$

Hierbei ist der Diffusionskoeffizient  $D(T)$  abhängig von einem Präexponentialfaktor  $D_0$  ( $\sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  für H/W(110) [36]) und von der Höhe der Diffusionsbarriere  $E_{\text{Diff}}$ . Die Diffusionsbarriere kann mittels  $E_{\text{Diff}} \sim 0,1 E_{\text{Des}}$  abgeschätzt werden [20]. Interessanterweise gibt es einen zweiten Reaktionsweg, den der Wasserstoff beschreiten kann. Ihm ist nämlich eine Durchtunnelung der Diffusionsbarriere möglich [36]. Dieser Reaktionsweg gewinnt bei tiefen Proben Temperaturen ( $T < 140 \text{ Kelvin}$ ) zunehmend an Bedeutung.

Neben dieser lateralen Bewegung auf der Oberfläche, diffundiert der Wasserstoff auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in das Volumen des Kristalls.

Abbildung 2.36 zeigt das zugrundeliegende Potentialdiagramm. Der rechte Teil der Abbildung wurde bereits weiter oben ausführlich beschrieben. Der linke Teil stellt die Potentialverhältnisse unterhalb der Kristalloberfläche dar. Für genügend hohe Wasserstoffbedeckungen auf der Oberfläche dringt der Wasserstoff auch in den Kristall ein. Der Wasserstoff muß hierbei nur eine Aktivierungsbarriere von einigen kJ/Mol überwinden. Diese Barriere ist von der Morphologie des Kristalls abhängig und wird durch die Wasserstoffaufnahme verändert. Als Triebkraft für die Absorption des Wasserstoffs kann die Äquilibration des Gradienten zwischen der Konzentration des Wasserstoffs auf und unterhalb der Oberfläche verstanden werden.

Aus dem *subsurface*-Potential heraus kann der Wasserstoff nach Überwindung einer weiteren Aktivierungsbarriere in das Kristallvolumen diffundieren. Dieses Abtauchen des Wasserstoffs in tiefere Kristallregionen bedeutet gleichzeitig eine Änderung seines Bindungscharakters. Der gelöste Wasserstoff kann mit dem Metall ein Hydrid ausbilden. Auch diese hydridischen Bindungsformen [59] lassen sich in ionische (NaH), kovalente ( $\text{GaH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ) oder metallische Hydride wie PdH einteilen.

