

Photoelektronenbeugung an adsorbierten Atomen und Molekülen

im Fachbereich Physik
der
Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Martin Kittel

Berlin, Dezember 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder
 2. Gutachter: Prof. Dr. A. M. Bradshaw
- Tag der Disputation: 06.02.2002

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden für verschiedene Atome und Moleküle die Strukturen bestimmt, die sie bei der Adsorption auf Oberflächen annehmen. Als Methode wird dabei Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* verwendet. Dabei wird die Intensität von Photoemissionslinien in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für verschiedene Emissionswinkel gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfassende Neuentwicklungen am Experiment und den Vielfachstreusimulationen für die Auswertung vorgenommen, um das Potential von Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation voll ausschöpfen zu können.

Für das System Cu{100}-O wurden bei Raumtemperatur die niedrige und hohe Bedeckung untersucht. Bei der $c(2 \times 2)$ -Struktur der niedrigen Bedeckung ($\Theta = 0.13$) wird ein Modell vorgeschlagen, bei dem der Sauerstoff in Höhen von 0.41 Å und 0.70 Å über der Oberfläche in vierfach koordinierten Lochplätzen adsorbiert. Bei der $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur der hohen Bedeckung ($\Theta = 1$) wurde die *missing-row*-Struktur aus der Literatur bestätigt. Der Sauerstoff adsorbiert dabei in einem dreifach koordinierten Lochplatz am Rand der *missing-row*, zu der er um $(0.04_{-0.08}^{+0.04})$ Å verschoben ist. Der Abstand zum darunterliegenden Cu-Atom beträgt (2.05 ± 0.04) Å. Die benachbarten Kupferatome an der Stufenkante liegen (0.17 ± 0.10) Å unterhalb des Sauerstoffs und sind um (0.29 ± 0.10) Å aus ihrer *bulk*-Position zur *missing-row* hin relaxiert. Die zentralen Kupferatome zwischen den Sauerstoffen befinden sich $(0.09_{-0.19}^{+0.16})$ Å oberhalb der Sauerstoffatome.

Die Adsorption von 1 Monolage CO auf einer Pd{110}-Oberfläche wurde bei einer Temperatur von 150 K untersucht. Die ermittelte Adsorption in einer *pseudo-short-bridge*-Position zwischen den Pd-Atomen der $\langle 110 \rangle$ -Reihen schließt eine früher mit TLEED festgestellte Adsorption *atop* aus. Der Abstand des Kohlenstoffatoms des CO-Moleküls zum nächsten Pd-Nachbarn beträgt (1.97 ± 0.03) Å. Das C-Atom befindet sich in [110]-Richtung $(0.06_{-0.07}^{+0.02})$ Å außerhalb der Spiegelebene und in [001]-Richtung (0.45 ± 0.07) Å außerhalb der *short-bridge*-Position. Die C-O-Bindungslänge wurde fest auf 1.15 Å gesetzt. Die C-O-Bindung hat einen Neigungswinkel von $22^\circ \pm 5^\circ$ zur Oberflächennormalen. Im Vergleich zur [110]-Richtung ist sie um 60_{-20}^{+40} ° gedreht. Es wird eine leichte Relaxation der Pd-Oberfläche von (0.07 ± 0.02) Å festgestellt. Anzeichen für eine laterale Relaxation der Oberfläche gibt es keine. Die bestimmte Adsorptionsgeometrie deutet auf eine $p1g1$ -Symmetrie der Oberfläche, ist aber mit einer $p2mg$ -Symmetrie verträglich.

Die Analyse des Systems Ag{110}-CO₃ bei einer Temperatur von etwa 120 K bestätigte das *added-row*-Modell aus der Literatur. Das Carbonat adsorbiert dabei *atop* auf den Silberatomen der $\langle 110 \rangle$ -Reihen und bindet mit einem Sauerstoffatom an die Silberatome der *added-row*. Der Abstand des bindenden O-Atoms zum nächsten Ag-Atom beträgt (1.9 ± 0.2) Å. Der Abstand des C-Atoms zum darunterliegenden Ag-Atom beträgt (2.64 ± 0.09) Å. Die ermittelten C-O-Bindungslängen liegen zwischen 1.26 Å und 1.30 Å. Dabei nehmen die Sauerstoffatome wohldefinierte Positionen ein, die mit einer C_{2v} -Symmetrie des Carbonats verträglich sind. Insgesamt ist das Carbonatmolekül um 8° im Vergleich zur Oberfläche geneigt.

Beim System NiO{100}-NH₃ wurde der NiO-Film durch Oxidation einer Ni{100}-Oberfläche hergestellt. Das System wurde bei einer Temperatur von 160–170 K untersucht. Der Ammoniak adsorbiert *atop* über einem Nickelatom. Die Ni-N-Bindungslänge ist (2.06 ± 0.02) Å. Die Bindung ist um $7^\circ \pm 6^\circ$ zur Oberflächennormalen geneigt. Die Position der Wasserstoffatome wurde aufgrund ihres geringen Streuquerschnitts nicht bestimmt.

Abstract

In this work photoelectron diffraction in scanned-energy mode is used to determine structures of atoms and molecules adsorbed on surfaces. Photoelectron diffraction is based on the analysis of the energy dependence of intensity variations of photoemission lines at different emission angles.

Extensive development both as to the experimental setup as well as to the multiple scattering simulations was done in this work to enable photoelectron diffraction to take full advantage of the new possibilities at 3rd generation synchrotron light sources.

For the system Cu{100}-O both the low coverage $c(2 \times 2)$ ($\Theta = 0.13$) and high coverage $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ phase ($\Theta = 1$) were investigated at room temperature. For the low coverage phase a model with oxygens adsorbed in four-fold hollow sites is proposed. Oxygen is adsorbed 0.41 Å and 0.70 Å above the surface in this model. For the high coverage phase, the *missing-row*-structure is confirmed. The oxygen atoms adsorb in three-fold coordinated sites at the edge of the *missing-row* and are relaxed by $(0.04^{+0.04}_{-0.08})$ Å towards it. They are located (2.05 ± 0.04) Å above the Cu-atom in the second layer. The Cu-atoms at the step edge are relaxed by (0.29 ± 0.10) Å towards the *missing-row* and situated (0.17 ± 0.10) Å below the oxygen. The location of the Cu-atoms in the center is $(0.09^{+0.16}_{-0.19})$ Å above the oxygen.

The adsorption of 1 monolayer of CO on the {110}-surface of Pd was investigated at a temperature of 150 K. The adsorption in a pseudo-short-bridge site excludes the atop adsorption site found in an earlier TLEED study. The distance of the carbon to its next neighbour Pd-atom is (1.97 ± 0.03) Å. The carbon is offset by $(0.06^{+0.02}_{-0.07})$ Å in the [110]-direction from the mirror plane and (0.45 ± 0.07) Å in [001]-direction from the short-bridge site. The C-O bondlength was fixed at 1.15 Å and the bond is tilted by $22^\circ \pm 5^\circ$ with respect to the surface normal. Its angle with respect to the [110]-direction is $60^\circ^{+40^\circ}_{-20^\circ}$. A slight vertical relaxation of the first Pd-layer by (0.07 ± 0.02) Å is found. The symmetry of the determined structure is $p1g1$, although the error bars make the structure be still compatible with a $p2mg$ -symmetry of the surface.

The investigation of the system Ag{110}-CO₃ at a temperature of 120 K confirmed the recent added-row model. The carbonate adsorbs atop a silver atom of the <110>-rows and bonds through one oxygen atom to the Ag-atoms of the added-row. The Ag-O-bondlength is (1.9 ± 0.2) Å. The distance between the C-atom and the Ag-atom below is (2.64 ± 0.09) Å. The C-O bondlengths found vary between 1.26 Å and 1.30 Å. The oxygen positions are well defined and are compatible with a C_{2v}-symmetry of the carbonate. The carbonate is planar and tilted by 8° with respect to the surface normal.

The NiO{100} surface in the study of the system NiO{100}-NH₃ was prepared by oxidising the Ni{100} surface. It was investigated at a temperature of 160–170 K. The ammonia adsorbs atop the Ni-atoms at a distance of (2.06 ± 0.02) Å to the next neighbour Ni. The bond is tilted by $7^\circ \pm 6^\circ$ with respect to the surface normal. The position of the hydrogen atoms could not be determined due to their small scattering amplitude.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
1 Einleitung	1
2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung	7
2.1 Prinzip der Photoelektronenbeugung	7
2.2 Experiment	10
2.2.1 Synchrotronstrahlungsquellen und Aufbau der Strahlrohre	10
2.2.2 Experimentierkammer	15
2.2.3 Erfassung der Modulationsfunktion	17
2.3 Strukturanalyse	19
2.3.1 Strukturoptimierung	19
2.3.2 Projektionsmethode	21
2.3.3 Fehlerabschätzung	22
2.4 Paralleler Rechnercluster	24
3 Cu {100}–O	29
3.1 Einleitung	29
3.2 Experimentelles	30
3.3 Strukturuntersuchung	31
3.3.1 Hohe Bedeckung	31
3.3.2 Niedrige Bedeckung	40
3.4 Zusammenfassung	45
4 Pd {110}–CO	47
4.1 Einleitung	47
4.2 Experimentelles	49
4.3 Strukturanalyse	50
4.4 Diskussion	54
4.4.1 Für die Analyse verwendeter Datensatz	54
4.4.2 Vergleich mit der Literatur	54
4.4.3 Symmetrie der Oberfläche	56
4.5 Zusammenfassung	58
5 Ag {110}–CO₃	61
5.1 Einleitung	61

Inhaltsverzeichnis

5.2	Experimentelles	63
5.3	Strukturuntersuchung	64
5.3.1	Integration der experimentellen Daten	64
5.3.2	Parametrisierung der Struktur	65
5.3.3	Ergebnisse	65
5.4	Diskussion	69
5.4.1	Vergleich der Strukturmodelle	69
5.4.2	Vergleich mit der Literatur	71
5.5	Zusammenfassung	73
6	NiO {100}-NH₃	75
6.1	Einleitung	75
6.2	Experimentelles	76
6.3	Strukturuntersuchung	78
6.4	Diskussion	80
6.4.1	NiO {100}-Film	80
6.4.2	Vergleich mit anderen Systemen	83
6.5	Zusammenfassung	85
7	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	87
	Literaturverzeichnis	93
	Abkürzungsverzeichnis	105
	Publikationsliste	107
	Danksagung	109

1 Einleitung

Die Untersuchung von Oberflächen nimmt einen wichtigen Platz in der heutigen Festkörperphysik ein. Die Oberfläche eines Festkörpers bestimmt nicht nur makroskopisch sichtbare Effekte wie Reibung, sondern es finden vielmehr an ihr auch zahlreiche mikroskopische Prozesse statt, wie z. B. die Umsetzung der Reaktionspartner bei chemischen Reaktionen an Festkörpern. Auch der Ablauf von katalytischen Reaktionen an Oberflächen bei der heterogenen Katalyse, d. h. katalytischen Reaktionen bei denen der Katalysator und die reagierenden Substanzen unterschiedliche Aggregatzustände einnehmen, ist ein Beispiel für die Bedeutung von Oberflächen. Interfaceschichten bei Halbleitern lassen sich ebenfalls als Oberflächen zweier unterschiedlicher Materialien betrachten.

Die Kenntnis der Oberflächenstruktur, d. h. der räumlichen Anordnung der Atome, die die Oberfläche bilden, sowie eventueller Adsorbatatome ist Voraussetzung für ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge an Oberflächen. Sie ist die Grundbedingung für das gezielte Verändern und Optimieren von Prozessen in der chemischen und in der Halbleiterindustrie – sei es der Ablauf einer chemischen Reaktion mit der Oberfläche, die Beschleunigung einer Reaktion bei der heterogenen Katalyse oder der Einfluß von Fremdatomen beim Doping in der Halbleitertechnik. Die Kenntnis der Abstände und Winkel zwischen den Atomen und Molekülen läßt Rückschlüsse auf die Adsorptionsmechanismen und Bindungsarten zu und gibt Hinweise auf mögliche Reaktionsabläufe.

Am Fritz-Haber-Institut wird nunmehr seit 90 Jahren die Natur von Festkörpern und deren Oberflächen mit verschiedensten Techniken untersucht. Hier wird auch die Technik der Photoelektronenbeugung bei variabler Energie neben anderen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Adsorbatstrukturen auf Oberflächen angewandt. Eines der Ziele dieser Arbeit war es, die Komplexität der mit Photoelektronenbeugung untersuchten Systeme zu erhöhen. Um dies zu ermöglichen, war die vordringlichste Aufgabe der Aufbau des Experiments an der neuen Synchrotronstrahlungsquelle Bessy II.

Wie die Beugung langsamer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED) und *surface extended X-ray absorption fine-structure* (SEXAFS) gehört Photoelektronenbeugung zur Klasse der Elektronenspektroskopie. Bei all diesen Techniken wird eine Elektronenwelle an Atomen auf der Oberfläche gebeugt, und im Detektor die Interferenz der gebeugten Wellen gemessen. Die Analyse dieser Interferenzeffekte in Abhängigkeit von der Energie läßt quantitative Rückschlüsse auf die Struktur der Oberfläche zu. Bei der Photoelektronenbeugung befindet sich die Elektronenquelle in der Oberfläche. Es werden Photoelektronen aus einem Atom ausgelöst, die an den Nachbaratomen gestreut werden. Die am Detektor gemessene Intensität der Photoelektronen ist dabei durch Interferenzeffekte, die sich aus den Gangunterschieden der ungestreuten Elektronenwelle vom emittierenden Atom und den an den Nachbaratomen elastisch gestreuten Elektronenwellen ergeben, bedingt. Dabei überlagern sich die Teilwellen, die zur gleichen Ursprungselektronenwelle gehören, kohärent und die zu unterschiedlichen Ursprungswellen gehörigen inkohärent. Je nachdem, ob bei der Aufnahme

1 Einleitung

eines Photoelektronenbeugungsspektrums die Anregungsenergie oder der Emissionswinkel geändert wird, spricht man von *scanned-energy mode photoelectron diffraction* (PhD) oder *scanned-angle mode photoelectron diffraction* (XPD). In der Regel werden Spektren für mehrere unterschiedliche Geometrien aufgezeichnet. Aus dem erhaltenen Datensatz kann dann mit einem *trial and error*-Verfahren die Adsorptionsstruktur bestimmt werden. Die Methode ist sowohl auf Bindungslängen als auch auf Bindungswinkel empfindlich.

Die konventionelle Beugung langsamer Elektronen ist wegen ihrer geringen Anforderungen bei der experimentellen Durchführung seit langem ein Standardverfahren in der Oberflächenphysik. Bei LEED treffen monoenergetische Elektronen aus einer Elektronenkanone auf die Oberfläche. Dort werden sie sowohl am Adsorbat als auch am Substrat gebeugt. Das daraus resultierende Interferenzbild der elastisch zurückgestreuten Elektronen wird dann in Abhängigkeit von der Energie des Elektronenstrahls winkelaufgelöst detektiert. Als Detektor wird meist ein fluoreszierender Schirm verwendet, dessen Bild mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet wird. Es gibt aber auch vereinzelt LEED-Systeme, die anstelle des Phosphorschirms ein Channelplate-Array zur Detektion verwenden. Wird für eine Emissionsrichtung die Bragg-Bedingung der Kristallstruktur erfüllt, so erhält man im zugehörigen Beugungsbild einen Reflex hoher Intensität. Dies gilt ebenso für die Adsorbatstruktur. Voraussetzung für die Ausbildung eines gut sichtbaren Reflexes ist aber immer eine langreichweitige Ordnung der Oberfläche. Bei einem Fehlen von langreichweitiger Ordnung verlieren die Reflexe an Intensität und können nicht mehr vom Untergrund getrennt werden. Für einfache Strukturen kann die Symmetrie und Periodizität der Oberfläche direkt aus dem LEED-Bild bestimmt werden. Die Auswertung komplizierter Strukturen erfolgt über die Simulation der Beugungsbilder für eine Modellstruktur und anschließenden Vergleich der experimentellen und simulierten Beugungsbilder.

Für die quantitative Strukturanalyse existieren weiterentwickelte LEED-Verfahren, wie z. B. das LEED-I-V-Verfahren, bei dem man mit Hilfe einer Tensor-LEED-Analyse die Strukturparameter bestimmt. Eine ebenfalls sehr leistungsfähige Methode ist SPA-LEED (*spot-profile analysis* LEED). Mit ihr kann die Mikrostruktur von Oberflächen studiert werden. Diese Verfahren stellen jedoch erheblich größere Anforderungen an die Genauigkeit des experimentellen Aufbaus und die Auswertung der Experimente. Daher sind sie bei weitem nicht so stark verbreitet wie das konventionelle LEED.

Ähnlich wie LEED ist auch die Oberflächenröntgenkristallographie (*surface X-ray diffraction*, SXRD) eine Methode, die auf eine langreichweitige Ordnung der Oberfläche angewiesen ist. Sie ist eine Variante der Röntgenkristallographie und benutzt wie diese monochromatisierte hochenergetische Röntgenstrahlen ($\lambda \leq 2 \text{ \AA}$), die auf die Oberfläche gestrahlt werden, und deren Beugungsmuster aufgezeichnet wird. Um empfindlich auf die Struktur der Oberfläche zu sein, muß die Eindringtiefe der Strahlung gering gehalten werden. Aus diesem Grund wird unter stark streifendem Einfall der Röntgenstrahlen gemessen. Die Auswertung erfolgt ähnlich wie bei LEED-I-V durch die Simulation der Beugungsmuster einer Modellstruktur.

Eine weitere Methode, mit der Oberflächen untersucht werden, ist SEXAFS. Bei SEXAFS wird ausgenutzt, daß Photoelektronen, die von einem Atom emittiert werden, an dessen Nachbaratomen gestreut werden, und aufgrund der Interferenz der zurückgestreuten Anteile der Elektronenwelle mit dem emittierenden Atom dessen Wechselwirkungsquerschnitt beeinflusst wird. Durch eine Änderung der Anregungsenergie des Photoelektrons kann dessen Wellenlänge und damit die Interferenzbedingung geändert werden. Beim SEXAFS-Ver-

fahren wird der Absorptionsquerschnitt der Probe in Abhängigkeit von der Anregungsenergie bestimmt. Aufgrund der Interferenzen lassen sich in den resultierenden Spektren Oszillationen beobachten. Da die Interferenzeffekte am emittierenden Atom im wesentlichen von den Abständen zu den Nachbaratomen, an denen die Elektronenwelle zurückgestreut wird, abhängt, lassen sich aus den Oszillationen Rückschlüsse auf diese Abstände ziehen. Um Oszillationen beobachten zu können, ist allerdings wie bei Photoelektronenbeugung eine lokale Ordnung auf der Oberfläche um den Emitter herum Voraussetzung. Eine langreichweitige Ordnung ist hingegen nicht nötig. SEXAFS ist nur wenig auf Bindungswinkel empfindlich, Bindungslängen lassen sich mit dieser Methode jedoch sehr genau bestimmen.

Bei all den bisher genannten Verfahren erhält man während der Messung kein direktes Abbild der Oberfläche. Hierzu hat sich die Rastertunnelmikroskopie (*scanning-tunneling microscopy*, STM) etabliert, die im besten Fall tatsächlich ein Abbild der Struktur der Oberfläche liefern kann. Dabei wird mit einer Spitze, deren Größe im Idealfall ein Atom beträgt, die Kristalloberfläche abgerastert, während zwischen Spitze und Oberfläche eine Spannung angelegt ist. Die Spannung induziert einen quantenmechanischen Tunnelstrom, der stark vom Abstand zwischen Oberfläche und Spitze abhängig ist. Bedingt durch die Kleinheit der Spitze ist dieser Tunnelstrom dabei stark auf den Bereich der Probe direkt unterhalb der Spitze lokalisiert, so daß sich eine atomare Auflösung erreichen läßt. Es gilt aber zu beachten, daß der Tunnelstrom nicht die Atome selbst, sondern die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus abbildet. Diese kann, insbesondere bei chemischen Verbindungen, aber durchaus wesentlich von der Struktur der Oberfläche im Modell harter Kugeln abweichen, weshalb STM-„Bilder“ einer Oberfläche stets mit einer gewissen Vorsicht zu interpretieren sind. Durch die starke Abhängigkeit von den Elektronenzuständen ist die Rastertunnelmikroskopie nur bedingt zur Vermessung von Bindungslängen oder -winkeln geeignet.

Wie bereits erwähnt, ist konventionelles LEED aufgrund seiner Einfachheit, was den experimentellen Aufbau und die Durchführung des Experiments betrifft, am weitesten verbreitet. Auch Rastertunnelmikroskope sind zunehmend in Laboren, die sich mit Oberflächenphysik beschäftigen, anzutreffen. Im Gegensatz dazu benötigen die anderen hier vorgestellten Methoden Synchrotronstrahlungsquellen und können damit nur in speziellen Laboren angewendet werden. Ist bei der Oberflächenröntgenkristallographie der Hauptgrund die aufgrund des stark streifenden Einfalls notwendige hohe Intensität der Strahlung, so ist bei SEXAFS und Photoelektronenbeugung die Notwendigkeit, die monochromatisierte Anregungsenergie der Photoelektronen frei durchzustimmen, der Grund, weshalb man auf Synchrotronstrahlung angewiesen ist.

Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* (PhD) und LEED-I-V sind sich sehr ähnlich. Der Hauptunterschied besteht darin, daß sich bei PhD die Elektronenquelle in der Oberfläche befindet, während bei LEED eine externe Elektronenquelle verwendet wird. Dies führt dazu, daß PhD nicht wie LEED auf eine langreichweitige Ordnung der Oberfläche angewiesen ist, da in der Regel am Detektor die Beugungseffekte an den nächsten Nachbaratomen dominieren. Die Auswertung der Daten gestaltet sich bei PhD und LEED sehr ähnlich. Beide Methoden sind dabei auf Bindungslängen und Winkel sehr empfindlich.

Auch bei SEXAFS befindet sich die Elektronenquelle in der Oberfläche. SEXAFS ist damit wie PhD nur auf eine lokale Ordnung um die emittierenden Atome herum angewiesen. Da bei SEXAFS jedoch der totale Photoionisationswirkungsquerschnitt gemessen wird, ist es auf Bindungslängen sehr empfindlich, aber kaum auf Bindungswinkel. Bei PhD wird der diffe-

1 Einleitung

rentielle Photoionisationswirkungsquerschnitt gemessen, weshalb die Empfindlichkeit auf Bindungswinkel im Vergleich sehr viel höher ist. PhD und SEXAFS sind zudem chemisch spezifisch, da zu jeder Anregungsenergie emittierte Rumpfniveauelektronen eines Elements eine entsprechende kinetische Energie besitzen. Damit können gezielt ausschließlich die Photoelektronen eines Elements betrachtet werden.

Bei Photoelektronenbeugung kann durch die hohe Auflösung heutiger Synchrotronstrahlungsquellen inzwischen sogar aufgrund der chemischen Verschiebung der Rumpfniveaus zwischen unterschiedlichen chemischen Umgebungen des emittierenden Atoms unterschieden und diese verschiedenen Spezies dann unabhängig voneinander ausgewertet werden.

Am Fritz-Haber-Institut existiert für die Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* ein Verfahren, das von der Datenerfassung bis zur Auswertung durch Simulationen der zu den Modellstrukturen zugehörigen Spektren sämtliche Schritte umfaßt. Dieses Verfahren wurde in den letzten 10 Jahren entwickelt und verfeinert und hat sich vielfach bei Untersuchungen, die an der Synchrotronstrahlungsquelle Bessy I in Berlin und neuerdings auch an der *Advanced Light Source* in Berkeley, USA, vorgenommen wurden, bewährt. Mit der Indienststellung von Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation wie Bessy II und der *Advanced Light Source*, die eine noch höhere Intensität der Synchrotronstrahlung bei einer deutlich verbesserten Energieauflösung bieten, stellen sich auch neue Herausforderungen an das Experiment. Es können damit Systeme untersucht werden, die zuvor keine Aussicht auf Erfolg versprochen, sei es aufgrund ihrer Komplexität oder aufgrund der geringen Intensität des zu erwartenden Signals. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl der experimentelle Aufbau als auch die auf das Experiment folgende Auswertung weiterentwickelt, um diesen Anforderungen gerecht zu werden. So wurde die Experimentierkammer mit einem neuen, hochauflösenden Elektronenenergieanalysator versehen und für dessen Meßsoftware eine Benutzeroberfläche geschrieben, die die Messung von PhD-Spektren im *scanned-energy mode* erlaubt. Sie ist an die Gegebenheiten der Meßplätze bei Bessy II angepaßt und übernimmt auch die Steuerung diverser Komponenten wie Monochromator und Undulator eines Bessy II-Strahlrohres. Ebenso wurde das Simulationsprogramm zur Berechnung der zu den Modellstrukturen zugehörigen theoretischen Spektren, das ursprünglich für den Betrieb auf einem einzigen Prozessor konzipiert wurde, weiterentwickelt, um eine Rechnung in kleinere Teilrechnungen aufzuspalten und diese parallel auf einem Cluster handelsüblicher PCs durchzuführen. Die dadurch erreichte Beschleunigung der Auswertung ermöglicht eine verfeinerte Analyse komplexerer Adsorbatstrukturen bei den durch die verbesserte Auflösung gegebenen Randbedingungen.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Photoelektronenbeugung und der Aufbau und Ablauf des Experiments und der Datenanalyse kurz vorgestellt. Dabei wird auch auf die oben genannten Neuerungen eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit am experimentellen Aufbau und am Auswerteverfahren eingeführt wurden.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem System Cu {100}-O bei niedriger und hoher Bedeckung. Die rekonstruierte Oberflächenstruktur dieses Systems bei hoher Bedeckung ist seit einigen Jahren bekannt. Nicht bekannt ist jedoch, was der Auslöser für diese Rekonstruktion ist. Die Untersuchung der Adsorptionsstruktur dieses Systems bei niedriger Bedeckung soll zur Klärung dieser Frage beitragen. Da das System bei niedriger Bedeckung keine LEED-Überstruktur aufweist, bietet sich PhD für dieses Vorhaben an.

In Kapitel 4 wird das System Pd {110}-CO untersucht. In den letzten Jahren gibt es in theo-

retischen Untersuchungen und einigen Experimenten immer mehr Hinweise dafür, daß das Kohlenmonoxid auf den Brückenplätzen in den Pd-Reihen adsorbiert. Die umfangreichste experimentelle Untersuchung des Systems mit Tensor-LEED stellt jedoch eine Adsorption *atop* fest. PhD müßte in der Lage sein, klar zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Zusätzlich läßt sich mit PhD eine Aussage darüber machen, ob das System eine $(2 \times 1)p1g1$ - oder eine $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur besitzt.

Die in Kapitel 5 behandelte Adsorption von Carbonat auf der Ag{110}-Oberfläche wird in der letzten Zeit wieder verstärkt untersucht. Dabei gibt es verschiedene Vorschläge für die lokale Umgebung des adsorbierten Carbonats. Bis jetzt gibt es keine veröffentlichte quantitative Bestimmung der Adsorptionsstruktur des Carbonats. PhD bietet die notwendige Empfindlichkeit für die lokale Umgebung, um die Struktur zu bestimmen.

In Kapitel 6 wird anhand des Systems NiO{100}-NH₃ gezeigt, wie die Annäherung von den im Ultrahochvakuum untersuchten Systemen an reale Systeme in unserer Umwelt aussehen könnte. Die NiO-Oberfläche wird dabei durch die Oxidation einer Ni{100}-Oberfläche *in situ* hergestellt und besitzt einen nicht zu vernachlässigenden Anteil von Defekten in der Oberfläche. Durch die lokale Empfindlichkeit von PhD kann hier trotzdem eine erfolgreiche Bestimmung der Adsorptionsstruktur vorgenommen werden.

Kapitel 7 faßt die Ergebnisse der Arbeit noch einmal zusammen und gibt einen Ausblick auf weitere Entwicklungen und Systeme, die in der Zukunft für eine Untersuchung mit Photoelektronenbeugung interessant sein könnten.

1 Einleitung

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

Photoelektronenbeugung dient wie SEXAFS [1, 2] und LEED [3] zur Bestimmung von Adsorptionsgeometrien auf Oberflächen und basiert wie diese auf Elektronenstreuung. Dabei befindet sich die Elektronenquelle ähnlich wie bei SEXAFS innerhalb des Systems, und man erhält Informationen über die lokale Umgebung des Emitters. Im Gegensatz zum konventionellen LEED ist man nicht auf eine langreichweitige Ordnung der Oberfläche angewiesen.

Die Methode geht auf Arbeiten von Liebsch [4, 5] zurück und wurde Ende der 70er Jahre erstmals in Experimenten genutzt [6, 7].

2.1 Prinzip der Photoelektronenbeugung

Bei der Photoelektronenbeugung wird ein Rumpfniveauelektron eines Adsorbatatoms durch weiche Röntgenstrahlung ausgelöst und emittiert. Im Wellenbild propagiert die Teilchenwelle dieses Photoelektrons einerseits direkt zum Detektor, sie wird jedoch zusätzlich an den umliegenden Substrat- und Adsorbatatomen ein- und mehrfach elastisch gestreut, wie in Abb. 2.1 auf der nächsten Seite gezeigt ist. Aufgrund der unterschiedlichen Positionen der Streuer und der aus der Streuung resultierenden Phasenverschiebung der gestreuten Welle ergeben sich Gangunterschiede zur direkten Welle. Am Detektor mißt man die Interferenz der direkten Welle mit den gestreuten Wellen. Für die dort gemessene Intensität der Photoelektronen gilt daher:

$$I(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}_0} |\psi_0(\mathbf{k}, \mathbf{r}_0) + \psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}_0)|^2,$$

wobei \mathbf{r}_0 die Position des Atoms ist, das das Photoelektron emittiert (Emitter). $\psi_0(\mathbf{k}, \mathbf{r}_0)$ ist die direkte Teilchenwelle, die vom Emitter zum Detektor führt, und $\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}_0)$ steht für die einfach und mehrfach gestreuten Teilchenwellen. \mathbf{k} ist der Wellenvektor und ist durch die Emissionsrichtung und Wellenlänge des Photoelektrons definiert. Dabei gilt $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. $\psi_0(\mathbf{k}, \mathbf{r}_0)$ und $\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}_0)$ eines Emitters überlagern sich am Detektor kohärent, während sich die Teilwellen unterschiedlicher Emitters inkohärent überlagern. Detaillierte Informationen zur Theorie der Photoelektronenbeugung finden sich z. B. in [4, 5, 8–10].

Ändert man den \mathbf{k} -Vektor, also die Anregungsenergie oder den Emissionswinkel, d. h. die Orientierung der Probe zum Detektor, und zeichnet die Intensität der Photoelektronen am Detektor auf, so erhält man ein Beugungsmuster, die Modulationsfunktion. Diese Modulationsfunktion enthält aufgrund der Tatsache, daß die deBroglie-Wellenlänge der Photoelektronen im Ångström-Bereich liegt, Informationen über die lokale Umgebung des emittierenden Atoms. Photoelektronenbeugungsexperimente, bei denen die Anregungsenergie variiert wird, bezeichnet man als *scanned-energy mode photoelectron diffraction* (PhD), Experimente, bei

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

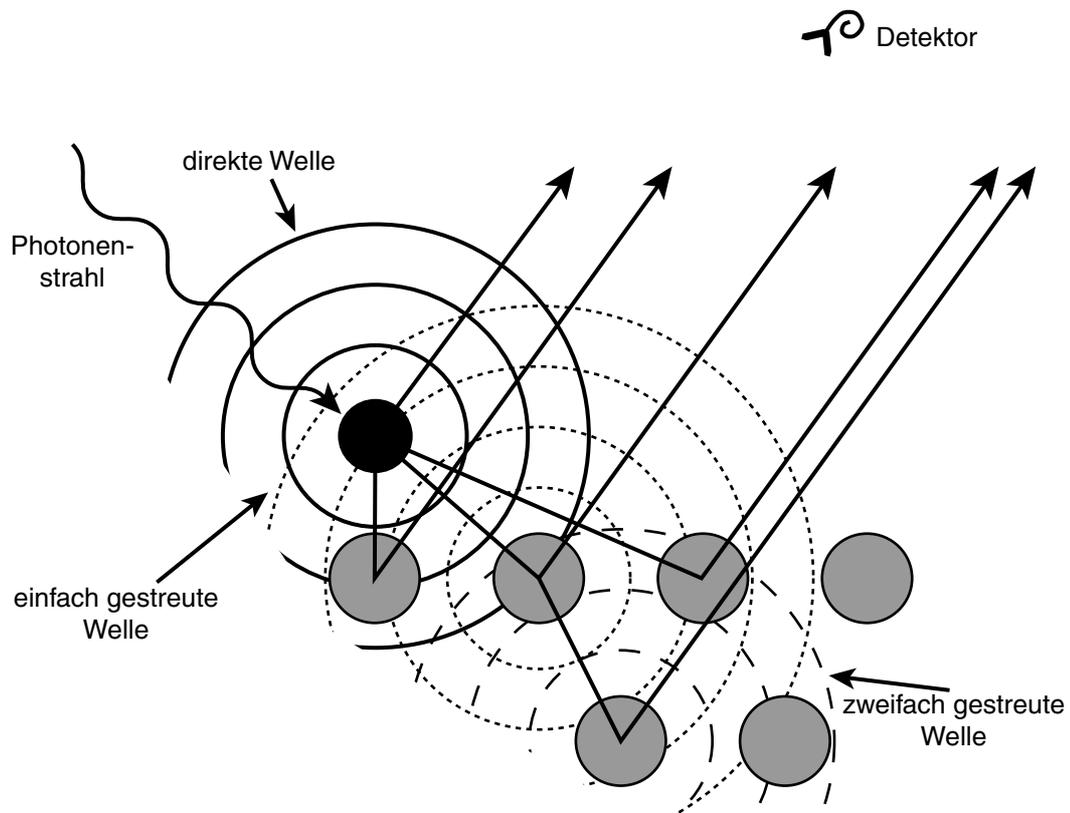


Abbildung 2.1: Prinzip der Photoelektronenbeugung. Die am Detektor gemessene Intensität der Photoelektronen ergibt sich aus der Überlagerung der direkten und der gestreuten Anteile der Teilchenwelle des Photoelektrons.

denen der Emissionswinkel variiert wird, als *scanned-angle mode photoelectron diffraction*. In beiden Fällen wird dabei ein Rumpfniveauelektron angeregt. Diese haben den Vorteil, eine scharf definierte Energie zu besitzen, die sich durch die Art der Bindung im Festkörper im Vergleich zur Gasphase nur wenig ändert und damit charakteristisch für ein Element ist. Somit kann man gezielt Modulationsfunktionen für ein oder auch mehrere unterschiedliche Elemente aufnehmen, die sich später unabhängig voneinander auswerten lassen. Rumpfniveauelektronen sind außerdem gut am jeweiligen Atom lokalisiert. Wäre dies wie bei z. B. delokalisierten Leitungsbändelektronen in Metallen nicht der Fall, so würden sich die Beugungseffekte in der Intensität durch die Unzahl der möglichen Emissionsorte im wesentlichen herausmitteln.

Die chemische Verschiebung der Bindungsenergie der Rumpfniveauelektronen, also die Tatsache, daß die Bindungsenergie der Rumpfniveauelektronen von der unmittelbaren Umgebung des Atoms doch leicht beeinflußt wird, kann man dazu benutzen, um bei der Aufnahme der Modulationsfunktionen zwischen verschiedenen Spezies, also unterschiedlichen Adsorptionsplätzen des Atoms auf der Oberfläche, zu unterscheiden [10–13]. Dies setzt allerdings eine entsprechend hohe Auflösung des experimentellen Aufbaus voraus.

Bei Photoelektronenbeugung im *scanned-angle mode*, die meist als *X-ray photoelectron diffraction* (XPD) bezeichnet wird, werden zumeist Röntgenquellen wie Mg-K α - (1253.6 eV) oder

2.1 Prinzip der Photoelektronenbeugung

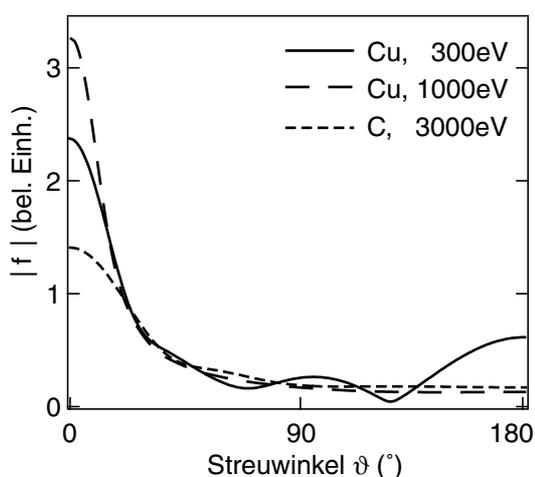


Abbildung 2.2: Streufaktoren für Cu und C bei unterschiedlichen kinetischen Energien. Bei Energien oberhalb von ≈ 500 eV dominiert in der Regel ausschließlich die Vorwärtsstreuung. Zu beachten ist auch das lokale Maximum für die Rückstreuung bei kleineren Energien.

Al- K_{α} -Quellen (1486.6 eV) eingesetzt. Für Adsorbatabome wie C, N oder O ergeben sich damit für Photoelektronen aus der 1s-Schale kinetische Energien zwischen 700 und 1100 eV. Wie in Abb. 2.2 für einige Beispiele dargestellt ist, dominiert bei diesen großen kinetischen Energien die Vorwärtsstreuung. Deshalb wird *scanned-angle mode*-Photoelektronenbeugung hauptsächlich zur Charakterisierung dünner Filme eingesetzt.

Um Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* zu betreiben, wird eine frei durchstimmbare weiche Röntgenquelle mit hohem Fluß und hoher spektraler Auflösung benötigt, wie sie zur Zeit nur Synchrotronstrahlungsquellen bieten. Hierbei werden in der Regel Modulationsfunktionen für den Energiebereich von 50–450 eV kinetischer Energie der Photoelektronen aufgenommen (≈ 300 –1100 eV Anregungsenergie für die 1s-Schale bei C, N und O). Es hat sich gezeigt, daß Modulationsfunktionen in mehreren Geometrien aufgenommen werden müssen, um bei den Analysen eine ausreichende Genauigkeit zu erhalten. Dabei zeigen vor allem Datensätze, die in der Nähe der Rückstreugeometrie aufgenommen werden starke Modulationen. Unter anderem ist diese Methode deshalb bei der Bestimmung der Struktur von Adsorbatsystemen ohne langreichweitige Ordnung sehr erfolgreich. Der Beschränkung des Energiebereichs zu niedrigen Energien liegt die Zunahme des Untergrundes durch Sekundärelektronen im Experiment bei Energien unterhalb von 50 eV zugrunde. Bei Energien oberhalb von 450–500 eV dominiert hauptsächlich die Vorwärtsstreuung, bei der es nur geringe Phasenverschiebungen gibt, so daß man im *scanned-energy mode* kaum Modulationen beobachten kann. Die im Energiebereich von 50–450 eV auftretende Mehrfachstreuung kann in Simulationen gut behandelt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen wurden alle im *scanned-energy mode* durchgeführt.

2.2 Experiment

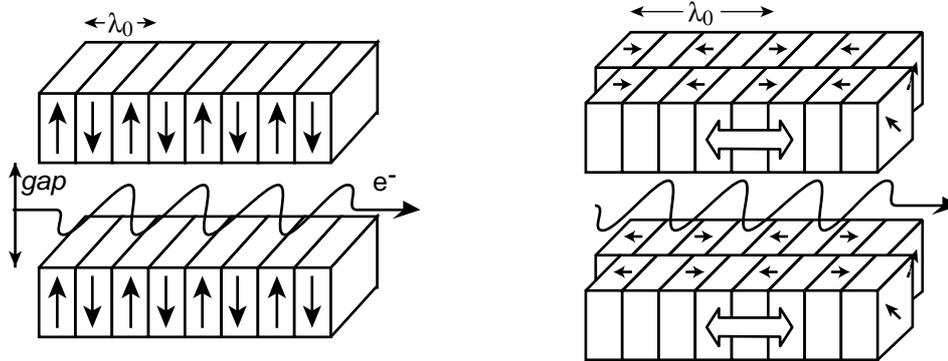
Für die experimentelle Aufnahme der Modulationsfunktionen bei der Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* wird eine im weichen Röntgenstrahlungsbereich frei durchstimmbare Strahlungsquelle benötigt. Für die in dieser Arbeit untersuchten Emittieratome C, N und O ergibt sich bei den gewünschten kinetischen Energien von 50–450 eV für die aus der 1s-Schale emittierten Photoelektronen ein kontinuierlich durchstimmbarer Energiebereich von 300–1100 eV. Zur Präparation der Oberflächen und für die eigentlichen Messungen wird ein Ultrahochvakuumsystem benötigt, das neben den Einrichtungen für die eigentlichen Messungen der Modulationsfunktionen in unterschiedlichen Geometrien auch Vorrichtungen zum Reinigen der Oberfläche, zur Charakterisierung der Reinheit und Qualität der Oberfläche vor und nach der Dosierung des zu untersuchenden Adsorbats und zum Dosieren von einem oder mehreren Adsorbaten bereitstellt.

2.2.1 Synchrotronstrahlungsquellen und Aufbau der Strahlrohre

Heutige Synchrotronstrahlungsquellen erfüllen alle Voraussetzungen um ein PhD-Experiment erfolgreich durchführen zu können. Bei Synchrotronstrahlungsquellen werden Elektronen abhängig vom Aufbau des Synchrotrons auf eine Energie von knapp einem bis zu mehreren Gigaelektronenvolt beschleunigt und in einen Speicherring eingebracht, wo sie auf einer geschlossenen Bahn gehalten und somit „gespeichert“ werden. Beim Umlauf im Speicherring mit relativistischen Geschwindigkeiten wird ein kontinuierliches Spektrum von Röntgenstrahlung erzeugt, dessen Energieverteilung von der Geschwindigkeit und Ablenkung der Elektronen in den Kurven des Speicherrings abhängt, und die in der Ebene des Speicherrings linear polarisiert ist. Zusätzlich können auf geraden Abschnitten des Speicherrings sog. *insertion devices* wie Wiggler und Undulatoren eingebracht werden, die eine noch höhere Brillanz der am Experiment zur Verfügung gestellten Synchrotronstrahlung ermöglichen. Mittels eines Monochromators wird aus der Synchrotronstrahlung die gewünschte Photonenenergie ausgewählt und zum Experiment geführt. Im folgenden soll an dem Strahlrohr UE56/2 bei Bessy II beispielhaft der Aufbau eines Undulatorstrahlrohrs an einer Synchrotronstrahlungsquelle gezeigt werden.

Das Strahlrohr UE56/2 ist in einer geraden Sektion des 1.7 GeV Elektronenspeicherrings Bessy II in Berlin installiert. Es besteht aus zwei gekoppelten Undulatoren der Sasaki-Typs [14] und einem Monochromatoraufbau mit ebenem Gitter [15].

Bei konventionellen Undulatoren passieren die Elektronen im Speicherring auf einer geraden Sektion ein von Dipolmagneten wechselnder Polarität aufgebautes Wechselfeld B_0 , so daß ihnen eine Pendelbewegung aufgezwungen wird, wie in Abb. 2.3a auf der nächsten Seite gezeigt. Bei genügend kleiner Periodenlänge λ_0 des Wechselfeldes und genügend großem Magnetfeld B_0 wird auch die Geschwindigkeit der Pendelbewegung relativistisch. Da die resultierende Geschwindigkeit nicht größer als die Lichtgeschwindigkeit c sein kann, bewirkt eine Erhöhung des Impulses quer zur Strahlrichtung eine Erniedrigung des Impulses in Strahlrichtung. Damit ergibt sich eine Bedingung für die Interferenz der nacheinander ausgesandten Wellenpakete, die dazu führt, daß das beobachtbare Spektrum große Intensitäten bei bestimmten Energien annimmt. Die Maxima des in Strahlrichtung beobachtbaren Energiespektrums liegen dann bei folgenden Wellenlängen λ [16]:



a: konventioneller Undulator: den Elektronen wird im magnetischen Wechselfeld eine Pendelbewegung aufgeprägt, die zu Interferenzeffekten und der Verstärkung bestimmter Frequenzen führt.

b: Undulator vom Sasaki-Typ: durch die unterschiedliche Magnetisierung und die Möglichkeit der Phasenverschiebung zwischen den einzelnen Magnetträgern läßt sich sowohl linear als auch zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung erzeugen.

Abbildung 2.3: Prinzip eines konventionellen Undulators und eines Undulators vom Sasaki-Typ

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{2l\gamma^2} \left(1 + \frac{1}{2}K^2 + \gamma^2\theta^2 \right).$$

θ ist dabei die Divergenz des Elektronenstrahls und K der sog. Ablenkparameter, für den gilt $K = \frac{e}{2\pi m_0 c} B_0 \lambda_0$ (e : Elektronenladung, m_0 : Elektronenruhemasse). Für γ gilt

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

wobei v die Bahngeschwindigkeit der Elektronen außerhalb des Undulators ist. l ist die Zahl der beobachtbaren ungeraden Harmonischen ($1, 3, 5, \dots$) des Spektrums. Die Intensität der Strahlung im Maximum ist proportional zur Anzahl n der Elektronen im Strahl und der Anzahl N der Perioden im Undulator zum Quadrat ($I \sim n \cdot N^2$). Zu beachten ist, daß die Energie der 1. Harmonischen für größeres B_0 kleiner wird, da das Elektron durch die starke Ablenkung eine kleinere Geschwindigkeit in Bahnrichtung hat, dadurch erst später mit dem vom ihm ausgesandten Wellenzug interferiert, und damit die Wellenlänge für die Interferenz größer wird. Bei einem großen Ablenkparameter K , also einem sehr großen Magnetfeld B_0 oder einer sehr großen Undulatorperiode λ_0 , kann keine Interferenz mehr stattfinden, und man erhält ein gewöhnliches Synchrotronstrahlungsspektrum, dessen Intensität proportional der Anzahl der Elektronen und der Anzahl der Perioden des Undulators ist ($I \sim n \cdot N$). Man spricht in diesem Fall dann auch nicht mehr von einem Undulator, sondern von einem Wiggler.

Bei Undulatoren des Sasaki-Typs besteht eine magnetische Periode aus vier unterschiedlichen Magneten, wie in der schematischen Skizze in Abb. 2.3b gezeigt. Zwei davon besitzen

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

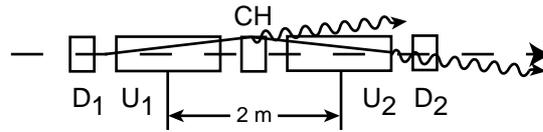


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des Zwillingsundulators am Strahlrohr UE56/2 bei Bessy II

eine entgegengesetzte Magnetisierung parallel zum Elektronenstrahl. Zwischen und nach diesen beiden Magnetblöcken sitzt je ein Block mit einer Magnetisierung, die um 45° von der y-Achse weggedreht ist. Zusätzlich sind sowohl der obere als auch der untere Magnetträger jeweils noch einmal zweigeteilt. Diese beiden Teile lassen sich gegenüber den anderen Teilen parallel zum Strahl verschieben, wodurch sich eine Phasenverschiebung ergibt. Über diese Phasenverschiebung kann man über einen weiten Energiebereich Synchrotronstrahlung linearer, zirkularer oder elliptischer Polarisation erzeugen.

Am Strahlrohr UE56/2 werden zwei baugleiche Undulatoren des Sasaki-Typs verwendet. Sie besitzen je 31 Perioden von je 56 mm Länge und sind in einem Abstand von 2 m von Mittelpunkt zu Mittelpunkt im Speicherring montiert. Der Aufbau ist in Abb. 2.4 dargestellt. Dipolmagnete (D_1 , CH, D_2) vor, zwischen und hinter den Undulatoren ermöglichen, daß die Emissionsrichtung der Synchrotronstrahlung des ersten Undulators um $+0.2$ mrad und die des zweiten Undulators um -0.2 mrad von der Ebene der Elektronenbahn abweicht. In den beiden Undulatoren kann somit zirkulares Licht mit entgegengesetzter Helizität erzeugt werden, und beide Polarisationen im darauffolgenden Strahlengang unterschiedlich behandelt werden. Der Magnet CH zwischen den beiden Undulatoren ist zudem auf einer Schikane montiert. Werden beide Undulatoren mit linearer Polarisation betrieben, kann über diesen Magneten die Phasenbeziehung der beiden Undulatoren derart angepaßt werden, daß sie effektiv wie ein einziger Undulator mit der doppelten Periodenzahl wirken.

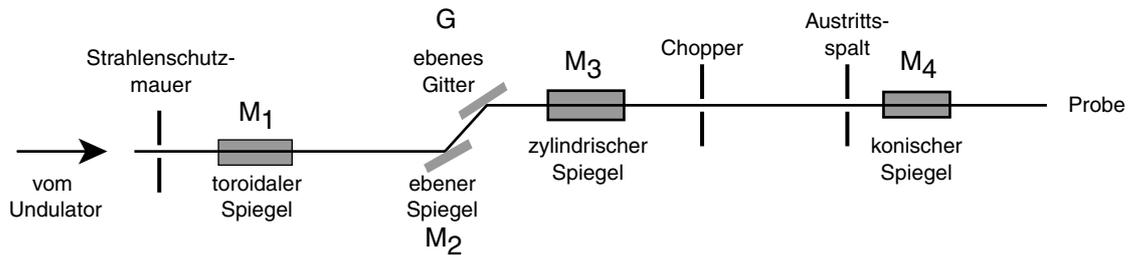
Der Aufbau des Monochromators am UE56/2 ist in Abb. 2.5a auf der nächsten Seite dargestellt. Der Toroidspiegel M_1 als erstes optisches Element kollimiert die einfallende Strahlung der Undulatoren und ist auch für die horizontale Fokussierung auf den Austrittsspalt des Strahlrohres verantwortlich. Die Kollimation des einfallenden Lichts erlaubt es, die Fix-Fokus-Konstante c_{ff} des Monochromators zu ändern, ohne die optischen Elemente hinter dem Gitter neu justieren zu müssen [17]. Die Fix-Fokus-Konstante c_{ff} ist wie folgt definiert:

$$c_{ff} = \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \quad \alpha: \text{Einfallswinkel}, \beta: \text{Beugungswinkel}$$

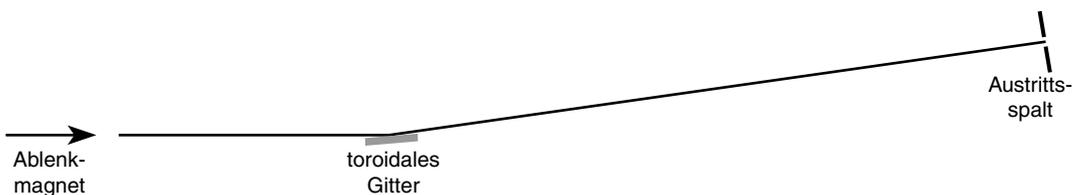
Der Monochromator besteht aus dem ebenen Spiegel M_2 , und dem ebenen Gitter G (*plane-grating monochromator*, PGM). Der Spiegel M_2 lenkt das einfallende Licht auf das ebene Gitter G. α und β sind dabei der Einfalls- und der Beugungswinkel am Gitter. Es kann zwischen Gittern mit 400 und 1200 ℓ/mm Auflösung gewechselt werden. Mit dem c_{ff} -Wert läßt sich die Leistung des Systems beeinflussen: ein hoher c_{ff} -Wert ergibt eine höhere Auflösung, während ein niedriger c_{ff} -Wert höhere Beugungsordnungen unterdrückt.

Hinter dem Monochromator wird das Licht über den zylindrischen Spiegel M_3 vertikal auf den Austrittsspalt fokussiert. Der Austrittsspalt wird dann horizontal durch den konischen Spiegel M_4 auf die Probe im Verhältnis 1:1 abgebildet.

Werden die Undulatoren mit entgegengesetzter Helizität betrieben, so ist der Strahlengang der beiden Quellen lediglich parallelverschoben. Dadurch ist die Stabilität des Strah-



a: Aufbau des Monochromators am Strahlrohr UE56/2 bei Bessy II in Seitenansicht



b: Aufbau des HE-TGM 1 bei Bessy I in der Seitenansicht

Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau der Monochromatoren an den Strahlrohren UE56/2 bei Bessy II und HE-TGM 1 bei Bessy I in Seitenansicht. Die Längen der Abstände entsprechen nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

lengangs gewährleistet, da keine Probleme durch unterschiedliche thermische Driften etc. in den Strahlengängen der beiden Helizitäten zu erwarten sind. In diesem Modus kann durch einen Chopper zwischen dem Spiegel M_3 und dem Austrittsspalt eine der beiden Helizitäten ausgewählt werden. Dieser Chopper ist allerdings zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit noch nicht in Betrieb.

Der Monochromator kann in verschiedenen Modi betrieben werden. So kann der Abstand zwischen den Magnetpolen (*gap*) des Undulators, bei einer Änderung der am Monochromator eingestellten Energie entweder fest bleiben oder nachgeführt werden, damit die vom Undulator gelieferte Energieverteilung ihr Maximum bei der am Monochromator eingestellten Energie hat. Für diese Nachführung kann die neue *gap*-Position entweder berechnet oder aus einer Kalibriertabelle heraus interpoliert werden. Als Nutzer ist lediglich der Modus für die Monochromator/Undulator-Kopplung zu wählen und am Monochromator über das *Asynchronous-Monochromator-Communication-Protokoll* (AMC) die gewünschte Photonenenergie zu wählen. Das *gap* wird dann vom Monochromator selbst angesteuert. Für die PhD-Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Komponente mit dem AMC-Protokoll erstellt, die während der Messungen die gewünschten Energien auswählt.

Im Vergleich zum Aufbau des PGM-Monochromators am UE56/2 bei Bessy II ist der Aufbau des toroidalen Hochenergiemonochromators HE-TGM 1 bei Bessy I sehr einfach [18]. Der Monochromator befindet sich hinter einem der Ablenkmagneten des 800 MeV Speicherringes von Bessy I. Die einfallende Synchrotronstrahlung wird, wie in Abb. 2.5b schematisch

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

Tabelle 2.1: Vergleich einiger Merkmale des ebenen Gittermonochromators am Strahlror UE56/2 bei Bessy II, des Toroidgittermonochromators HE-TGM 1 bei Bessy I und des Undulatorstrahlrohrs 7.0 an der ALS. Die Angaben für den Fluß und die Auflösung des UE56/2 beziehen sich auf die für PhD-Messungen verwendeten Einstellungen (3. Harmonische des Undulators, Gitter mit 400 ℓ /mm, Austrittsspaltgröße 0.2 mm)

	UE56/2 [15]	HE-TGM 1 [18]	ALS 7.0 [19]
Strahlgröße an der Probe	0.9 mm \times 0.2 mm	6 mm ²	0.03 mm \times 0.045 mm
Energiebereich	100–1300 eV	180–1150 eV	60–1200 eV
Photonenfluß ($\frac{1}{s \cdot 0.1A \cdot \Delta E}$ Photonen)	$\approx 10^{11}$ – 10^{12}	$\approx 10^{11}$	$\approx 10^{12}$
Auflösung	≈ 8000	≈ 300	≈ 8000

dargestellt, über ein Toroidgitter mit wahlweise 1100, 1500 oder 1800 ℓ /mm monochromatisiert und gleichzeitig auf den Austrittsspalt fokussiert. Der vom Monochromator abgedeckte Energiebereich erstreckt sich von 180–1150 eV. Der einfache Aufbau des HE-TGM 1 erreicht eine Maximierung des Photonensflusses am Experiment, äußert sich jedoch auch in der relativ geringen Auflösung von $E/\Delta E \approx 300$ im Vergleich zu Auflösungen von $E/\Delta E \approx 1000$ – 13000 am UE56/2 bei vergleichbarem Photonensfluß von etwa $10^{11} \frac{1}{s \cdot 0.1A \cdot \Delta E}$ Photonen (siehe Tab. 2.1). Auch die Energiekalibrierung ist durch das Fehlen eines Eintrittspalts sehr von der Strahlage im Speicherring abhängig und schwankt mitunter von Injektion zu Injektion.

Die geringere Größe des Strahls am Experiment beim UE56/2 führt zu einer hohen Photonensflußdichte an der Probe. Um strahlinduzierte Veränderungen der zu untersuchenden Adsorbatsysteme auszuschließen bzw. zu minimieren, wurde nach den ersten PhD-Experimenten die Experimentierkammer 1 m hinter der eigentlichen Fokusposition des Strahlrohrs aufgestellt. Da der Fokus des Analysators während der PhD-Messungen eine Kreisfläche von 3–6 mm Durchmesser abdeckt, die Größe der vom Strahl ausgeleuchteten Fläche jedoch noch immer deutlich kleiner ist, wurde dadurch nur die Photonensflußdichte verringert, der für die Messung genutzte Photonensfluß jedoch konstant gehalten.

Es wurden auch Messungen am Undulatorstrahlrohr 7.0 der *Advanced Light Source* (ALS) in Berkeley, USA, durchgeführt. Die Energie der Elektronen im Speicherring der ALS kann von 1.0–1.9 GeV eingestellt werden. In der Regel werden Energien von 1.9 GeV genutzt. Das Undulatorstrahlrohr 7.0 befindet sich hinter einem Undulator mit 89 Perioden und einer Periodenlänge von 5 cm. Es ist sehr ähnlich wie das Strahlrohr UE56/2 bei Bessy II aufgebaut [19, 20]. Der Hauptunterschied besteht darin, das der Toroidspiegel M_1 des UE56/2 hier durch eine Apertur ersetzt ist, und statt eines ebenen ein sphärisches Gitter verwendet wird. Die Leistungsdaten sind in etwa mit denen des UE56/2 vergleichbar, wobei insgesamt bei etwas schlechterer Auflösung ein höherer Photonensfluß erreicht wird. Da auch die Größe des Strahles am Experiment kleiner ist, ist die Photonensflußdichte deutlich höher als am UE56/2.

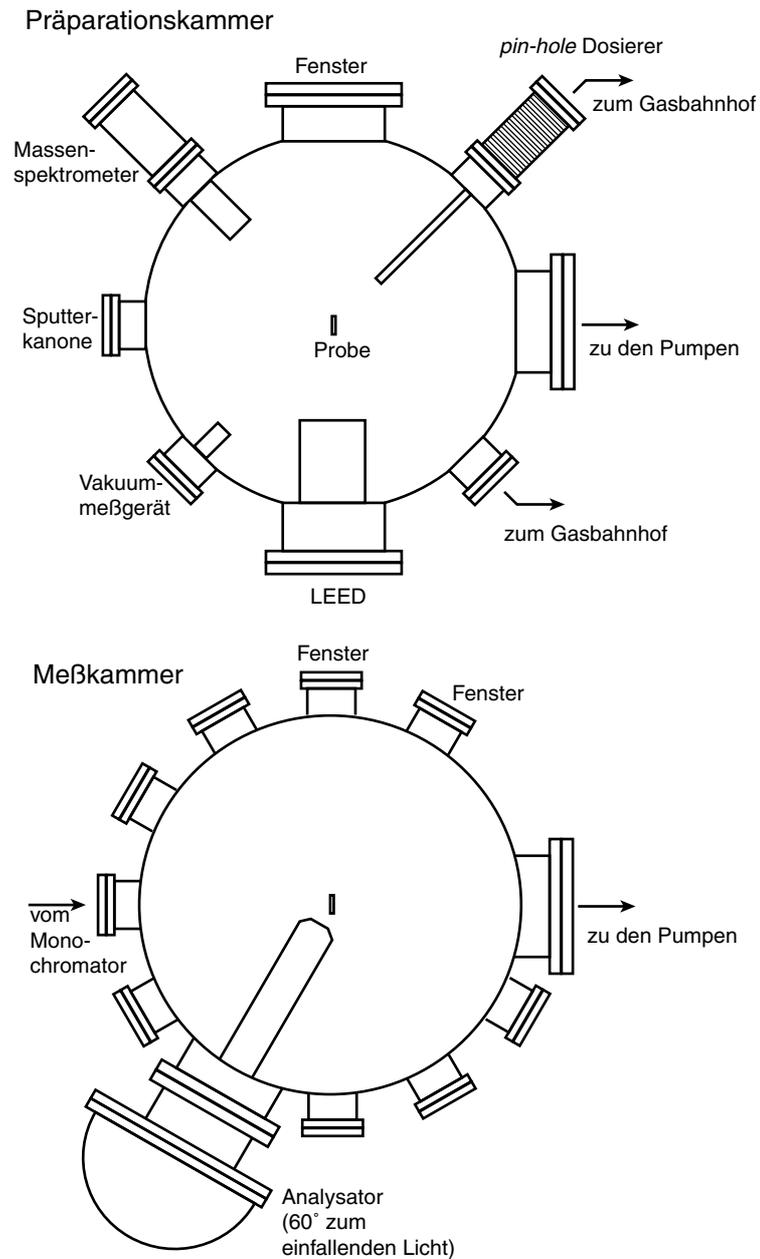


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der Meßapparatur

2.2.2 Experimentierkammer

Für die Messungen bei Bessy I und Bessy II wurde eine eigens für PhD-Messungen entwickelte Ultrahochvakuumapparatur [10, 21] verwendet, deren schematischer Aufbau in Abb. 2.6 dargestellt ist. Die Apparatur besteht aus zwei übereinanderstehenden UHV-Kammern, die durch ein Plattenventil miteinander verbundenen sind. Die Präparationskammer dient zum Reinigen der Probe und der Präparation der Adsorbatstrukturen. Sie ist mit einer

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

Sputterkanone (Physical Electronics Inc) zum Ionenätzen mit Neon- oder Argongas ausgerüstet. Die Reinheit der Oberfläche und die Qualität der präparierten Adsorbatsysteme läßt sich mit einer LEED-Optik (ErLEED 3000D, Vacuum Science Instruments GmbH) überprüfen. Die Kammer ist über ein Ventil direkt und zusätzlich über einen *pin-hole*-Dosierer mit einem Gasbahnhof verbunden, an den die zu untersuchenden Substanzen angeschlossen sind. Mit dem *pin-hole*-Dosierer kann ein Gas direkt vor der Probe in die Kammer geleitet werden. Er wird benutzt, wenn die zu dosierenden Gasmengen derart groß sind, daß sonst ein zu hoher Hintergrunddruck oder eine zu lange Dosierzeit erforderlich wäre. Mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (Leybold) kann während des Dosierens die Reinheit der zu adsorbierenden Gase überwacht werden.

Die Meßkammer ist mit dem Strahlrohr verbunden. An sie ist ein hemisphärischer Elektronenenergieanalysator angeschlossen, der sich unter einem Winkel von 60° in der Polarisationssebene der einfallenden Synchrotronstrahlung befindet. Bei Bessy I wurde ein Analysator mit 3 Channeltrons von VG Scientific mit einer Winkelakzeptanz von $\pm 5^\circ$ verwendet, bei den Experimenten bei Bessy II ein 7-Channeltron Analysator der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH (Typ EA125), dessen Winkelakzeptanz bis zu $\pm 1^\circ$ betragen kann. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden ausschließlich Rumpfniveauelektronen der 1s-Schalen angeregt. Nach den Auswahlregeln können wegen $\Delta l = \pm 1$ deshalb nur p-Wellen angeregt werden. Aufgrund der Polarisation der einfallenden Strahlung liegen die Keulen der p-Wellen in der Analysatorebene, wodurch man eine ausreichend hohe Intensität der Photoelektronen am Analysator erhält. Diese Intensität ist allerdings von der Intensität der direkten Photoelektronenwelle dominiert, wodurch die Modulationen durch die Photoelektronenbeugung gedämpft werden. Die Geometrie des Experiments stellt somit einen Kompromiß zwischen maximierter Intensität am Analysator und maximiertem Beugungseffekt dar.

Die Probe ist in der Kammer auf einem Manipulator montiert und kann damit in allen drei Raumrichtungen bewegt, sowie um zwei Achsen (Polar- und Azimutwinkel) gedreht werden. Über eine Elektronenstoßheizung kann die Probe auf bis zu 1100 K erhitzt und mit einem über eine Kupferlitze verbundenen Kühlfinger auf etwa 100 K (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) bzw. etwa 50 K (Kühlung mit flüssigem Helium) abgekühlt werden.

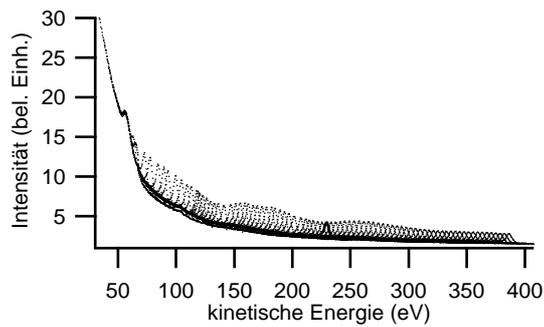
Für die Datenerfassung wurde bei Bessy I das Programm *SPECTRA* von R. Unwin und bei Bessy II das Programm *EIS* der Omicron Vakuumphysik GmbH verwendet. Da weder *SPECTRA* noch *EIS* das Ansprechen der Monochromatoren und den für PhD-Experimente notwendigen Modus zur Spektrenaufnahme beherrschen (Aufnahme eines Spektrums, Verstellen der Monochromatorenergie, Aufnahme des nächsten Spektrums usw., siehe nächstes Unterkapitel), wurden für *SPECTRA* vom Autor dieser Arbeit Module für die Monochromatorsteuerung und zur Implementierung des PhD-Aufnahmemodus in der Programmiersprache C geschrieben. Für das *EIS*-Programm wurde in der Programmiersprache VisualBasic vom Autor eine vollständige Benutzeroberfläche geschrieben, die auf das *EIS*-Programm aufsetzt, und die zentral alle verschiedenen Meßmodi und die zugehörige Monochromatorsteuerung implementiert. Die *EIS*-Software wird lediglich dazu benutzt, in einem automatisch vorgegebenen Energieintervall ein einzelnes Spektrum aufzunehmen und anzuzeigen, daß dann von der VisualBasic-Oberfläche weiterverarbeitet wird. Das VisualBasic-Programm ist inzwischen vom Autor so erweitert worden, daß über eine Schrittmotorsteuerung des Manipulators auch PhD-Untersuchungen im *scanned-angle mode* durchgeführt werden können.

2.2.3 Erfassung der Modulationsfunktion

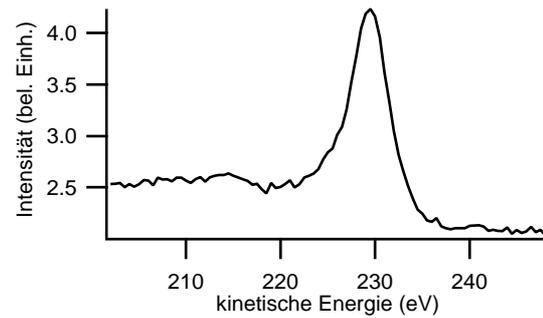
Um die Modulationsfunktion bestimmen zu können, muß der Verlauf der Intensität der Photoelektronenlinie über den zu untersuchenden Bereich, also von etwa 50–450 eV kinetischer Energie der Photoelektronen, bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird bei konstanter Photonenintensität und -energie ein Spektrum um den Mittelpunkt der 1 s-Rumpfniveaulinie aufgenommen (*energy distribution curve*, EDC). Um die Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen zu bestimmen, wird daraufhin die Photonenenergie geändert und eine neue EDC aufgenommen, bei der der Mittelpunkt der Photoelektronenlinie entsprechend der Änderung der Anregungsenergie verschoben ist. Nimmt man eine ganze Serie solcher EDCs mit unterschiedlichen Anregungsenergien und entsprechender kleiner Schrittweite (in der Regel 2–4 eV) auf, so erhält man ein wie in Abb. 2.7a auf der nächsten Seite gezeigtes Rohdatenspektrum, aus dem sich in weiteren Arbeitsschritten die Modulationsfunktion bestimmen läßt. Wie in Abb. 2.7a zu sehen ist, ist der Untergrund der gemessenen EDCs nicht konstant. Die Hauptgründe hierfür sind die Energieabhängigkeiten der Photoionisationsquerschnitte und der Monochromator- und Analysatorkennlinien. Die Änderung der Intensität der Synchrotronstrahlung während der Messung, die von der begrenzten Halbwertszeit des Elektronenstroms im Speicherring oder Ungenauigkeiten bei der automatischen Abgleichung von Monochromator und Gap bzw. der Strahlage herühren kann, kann dagegen während der Messung mit Hilfe eines Strahlmonitors im Strahlrohr ausgeglichen werden. Bei Bessy II wurde dazu der Photoionisationsstrom am Spiegel M_4 während der Messung protokolliert. An der ALS befindet sich ein feines Goldnetz im Strahlengang, das eine Transmission von über 90 % besitzt, und dessen Strom gemessen wurde. Bei Bessy I stand lediglich der Ringstrom zur Verfügung, der jedoch für die Analyse ausreichte.

Um die Untergrundfunktion des Spektrums möglichst genau zu bestimmen, und damit auch den Einfluß von Auger- und Sekundärelektronen auszuschalten bzw. zu minimieren, wird bei jeder einzelnen EDC unabhängig voneinander über den hochenergetischen und den niederenergetischen Teil jenseits der Photoelektronenlinie gemittelt. Um quasikontinuierliche Untergrundfunktionen zu erhalten, setzt dies eine Schrittweite für die Elektronenenergie voraus, die kleiner ist als die Ränder einer jeden EDC. Aus diesen beiden Untergrundfunktionen läßt sich ein Untergrundfunktion bilden, die den gesamten untersuchten Energiebereich abdeckt. Diese wird, bevor sie von den einzelnen EDCs abgezogen wird, nochmals mit einer Splinefunktion geglättet. Nach Abzug der Untergrundfunktion wird jede einzelne EDC mit einer Gaußfunktion angepaßt. Variablen sind neben der Breite und der Höhe der Gaußfunktion auch ihre Position, um mögliche Ungenauigkeiten bei der Anregungsenergie auszugleichen. Zusätzlich wird jede Gaußfunktion noch mit einer speziell verbreiterten Stufenfunktion multipliziert, um die Anhebung des Untergrundes auf der niederenergetischen Seite der Photoelektronenlinie durch Sekundärelektronen zu kompensieren. Als Ergebnis der Anpassung erhält man, wie in Abb. 2.7c gezeigt, die Intensität $I(E)$ der Gaußfunktionen der EDCs in Abhängigkeit von der kinetischen Energie. $I(E)$ enthält aber immer noch Beiträge der Photoionisationsquerschnitte und der Monochromator- und Analysatorkennlinien. Um auch diese zu korrigieren, wird durch die Intensitätsfunktion eine schwach energieabhängige Variationsfunktion $I_0(E)$ in Form einer Splinefunktion gelegt. Danach erhält man die

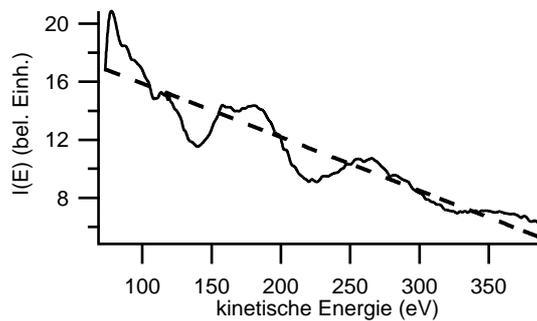
2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung



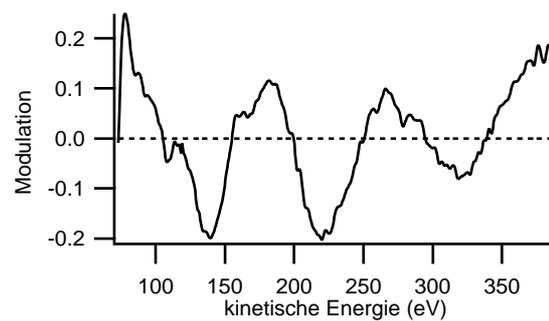
a: Experimenteller Rohdatensatz aus 166 EDCs.



b: Eine einzelne EDC aus dem Rohdatenspektrum.



c: Intensitätsfunktion $I(E)$ vor der Normalisierung. Die gestrichelte Linie $I_0(E)$ dient zur Eliminierung der sich langsam ändernden Energieabhängigkeiten.



d: Die Modulationsfunktion $\chi(E)$, die für die Strukturanalyse verwendet wird.

Abbildung 2.7: Einzelne Schritte bei der Bestimmung der Modulationsfunktion aus den experimentellen Daten (hier als Beispiel das normale Emissionsspektrum des Systems Cu{100}-O bei hoher Bedeckung).

Modulationsfunktion $\chi(E)$ über folgende Normierung:

$$\chi(E) = \frac{I(E) - I_0(E)}{I_0(E)}.$$

Ein Beispiel für $\chi(E)$ ist in Abb. 2.7d gezeigt.

2.3 Strukturanalyse

2.3.1 Strukturoptimierung

Die Strukturanalyse hat das Ziel, dem Satz experimenteller Modulationsfunktionen $\chi(E)$ eine räumliche Struktur des Adsorbats und seiner Umgebung zuzuordnen. Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, daß sich einer einzelnen Modulationsfunktion oft keine eindeutige räumliche Struktur zuordnen läßt, sondern mehrere Modulationsfunktionen dazu benötigt werden [22]. Der experimentelle Datensatz besteht deshalb in der Regel aus 9–15 einzelnen $\chi(E)$ -Kurven, die in verschiedenen Geometrien aufgenommen wurden. Diese sind in der Regel die Hauptazimute des Systems bei polaren Emissionswinkeln zwischen 0° (normale Emission) und 70° zur Oberflächennormalen. Wie auch bei LEED kann die Struktur im Ortsraum nicht durch eine einfache Fouriertransformation der Modulationsfunktion $\chi(E)$ bestimmt werden, da nicht nur Einfach- sondern auch Mehrfachstreueignisse berücksichtigt werden müssen, und zudem quantenmechanisch bedingte Phasenverschiebungen und Amplitudenänderungen auftreten, die sowohl vom Streufaktor und dem Streuwinkel als auch von der Energie abhängen.

Die Strukturoptimierung wird deshalb mit einem *trial-and-error*-Verfahren durchgeführt, dessen Ablauf in Abb. 2.8 auf der nächsten Seite dargestellt ist. Dabei wird zuerst eine Ausgangsstruktur für das Adsorbatsystem parametrisiert und für dieses Modell mit Vielfachstreuerechnungen ein Satz theoretischer Modulationsfunktionen $\chi_{th}(E)$ bestimmt, die dann mit den experimentellen Modulationsfunktionen verglichen werden. Zur Beurteilung der Güte der Übereinstimmung wird ähnlich wie bei LEED ein Gütefaktor R (englisch: *reliability-factor*) verwendet, der wie folgt definiert ist:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (\chi_{th}(E_i) - \chi_{ex}(E_i))^2}{\sum_{i=1}^n (\chi_{th}(E_i)^2 + \chi_{ex}(E_i)^2)}$$

Dieser R -Faktor ist 0 bei völliger Übereinstimmung zweier Kurven, 1 wenn keine Korrelation besteht und 2, wenn die Kurven antikorreliert sind. Um bei der Verwendung mehrerer Geometrien die Gewichtung der $\chi(E)$ -Kurven für die einzelnen Geometrien nicht zu verfälschen, wird ein Gesamt- R -Faktor benutzt, bei dem alle Modulationskurven aneinandergelängt werden, und der R -Faktor für diese lange Kurve berechnet wird.

Ist die Übereinstimmung für eine Struktur nicht ausreichend gut, so wird die Struktur modifiziert und die Simulationen mit dieser neuen Struktur ausgeführt. Für die automatisierte Optimierung von Strukturparametern wird ein modifizierter Marquardt-Algorithmus [23] angewandt, der innerhalb von wenigen Schritten ein zum Ausgangspunkt gehöriges lokales Minimum im Parameterraum erreichen kann. Am Ende des Optimierungsprozesses steht

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

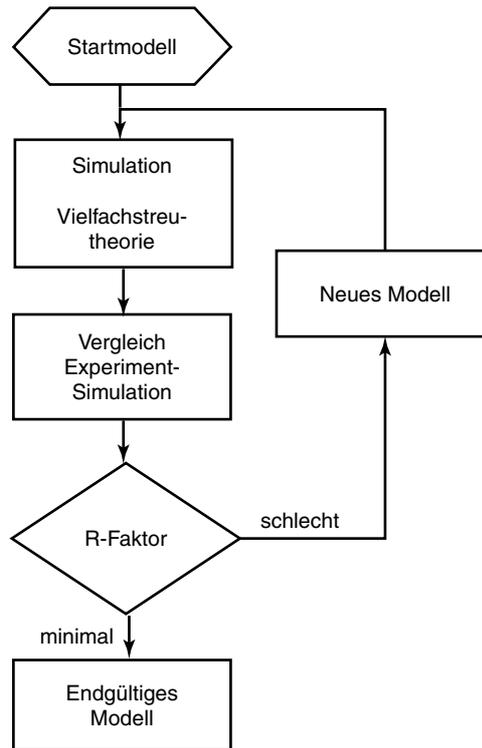


Abbildung 2.8: *trial-and-error*-Verfahren zur Strukturoptimierung. Die Optimierungsschleife wird so lange wiederholt, bis die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Modulationsfunktionen maximal ist.

die Struktur mit dem niedrigsten R -Faktor bei physikalisch sinnvollen Parametern. Da die Analyse aber, wie bereits erwähnt, auf einem *trial-and-error*-Verfahren beruht, und nicht automatisch bei der korrekten Struktur konvergiert, kann nicht mit endgültiger Sicherheit ausgeschlossen werden, daß nicht doch eine andere Struktur existiert, deren R -Faktor noch besser wäre. Ein systematisches Abrastern des Parameterraums ist wie leicht einzusehen nicht möglich (bei 4 Parametern mit je 10 unterschiedlichen Werten ergäben sich bereits $4^{10} \approx 10^6$ einzelne Rechnungen). Von daher ist es für die Analyse wichtig, gezielt mögliche Alternativmodelle zu untersuchen, bzw. diese auszuschließen.

Die Vielfachstreuersimulationen beruhen auf Arbeiten von Fritzsche [24–29] und werden mit einem von ihm entwickelten Programm durchgeführt. Das Programm ist in der Programmiersprache FORTRAN geschrieben und erlaubt dem Benutzer große Freiheiten bei der Definition der Struktur und ihrer Parameter. So können neben den räumlichen Parametern der Struktur auch Schwingungsamplituden der Atome definiert und in die Optimierung mit einbezogen werden. Die Simulationen verwenden Näherungen, nach denen die Vielfachstreuereignisse in Gruppen von Einfach-, Zweifach- und Dreifachstreuung eingeteilt werden. Durch einen exponentiellen Dämpfungsterm, der die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Substrat enthält, und mit dem inelastische Streuung berücksichtigt wird, werden die Beiträge bei größeren Streuweglängen immer kleiner. Damit kann das Verfahren bei einer gewissen Länge der Streuwege abbrechen, ohne daß die Konvergenz davon negativ beeinflusst

wird. Die notwendige Länge der Streuwege, die für Einfach-, Zweifach- und Dreifachstreuung jeweils gesondert angegeben werden kann, ist dabei von der Energie- und Winkelauflösung der Messung abhängig [26, 30]. Die in den Simulationen benutzten Werte für Energie- und Winkelauflösung stimmen dabei nicht mit den real gemessenen Auflösungen überein. Sie sind Erfahrungswerte und haben sich in der Vergangenheit bewährt. Bei Simulationen zu Daten, die bei Bessy I aufgenommen wurden, wurde als Energieauflösung $\Delta E = \pm 8 \text{ eV}$ und als Winkelauflösung $\Delta\sigma = \pm 5^\circ$ benutzt, bei Daten von Bessy II und der ALS $\Delta E = \pm 5 \text{ eV}$ und $\Delta\sigma = \pm 5^\circ$. Bei diesen Einstellungen wird die Auflösung der experimentellen Spektren im wesentlichen reproduziert, und die Rechenzeiten sind durch den parallelen Rechnercluster (siehe Kapitel 2.4) immer noch relativ gering. Bei höheren Auflösungen der Simulationen müssen die Streuweglängen drastisch erhöht werden, um eine Konvergenz der Rechnungen zu garantieren. Obwohl Strukturoptimierungen bei diesen hohen Auflösungen nicht praktikabel sind, wurde für die endgültigen Strukturen ein R -Faktor bei diesen Auflösungen berechnet, um auszuschließen, daß Auflösungseffekte bei der Simulation zu möglicherweise falschen Interpretationen der Struktur führen können. Dabei wurden keine signifikanten Unterschiede zu den Simulationen bei $\Delta E = \pm 5 \text{ eV}$ und $\Delta\sigma = \pm 5^\circ$ festgestellt. Die von der Auflösung hauptsächlich beeinflussten Werte sind dabei die Schwingungsamplituden. Bei höheren Auflösungen werden die Modulationen der theoretischen Kurven stärker, wodurch im Vergleich zu den niedrigeren Auflösungen, die Schwingungsamplituden der Streuer vergrößert werden müssen, um wieder die Modulationen zu dämpfen.

2.3.2 Projektionsmethode

Da die Strukturoptimierung auf einem *trial-and-error*-Verfahren beruht, ist es besonders nützlich, schon zu Beginn der Analyse einen Hinweis auf die gesuchte Struktur zu besitzen oder bestimmte Strukturen von vornherein ausschließen zu können. Dies kann mit bekannten Untersuchungen desselben Systems mit anderen Methoden aus der Literatur geschehen, doch existieren diese oft für interessante Systeme nicht. Auch wäre es wünschenswert, eine Methode zu haben, die die im Rahmen der PhD-Untersuchung gemessenen Daten zur Bestimmung des Startmodells verwenden kann.

Die Projektionsmethode [31–33] erfüllt eben diese Bedingungen und kann bei nicht zu komplizierten Adsorptionsgeometrien den Aufwand für die Strukturoptimierung drastisch verringern. Sie nutzt aus, daß der Streufaktor f , wie in Abb. 2.2 auf Seite 9 gezeigt, für viele Elemente im Energiebereich unterhalb von 500 eV neben dem Maximum in Vorwärtsstreuerrichtung ($\vartheta = 0^\circ$) auch noch ein lokales Maximum in Rückstreuerrichtung ($\vartheta = 180^\circ$) besitzt. Aufgrund der Geometrie des experimentellen Aufbaus und der Dämpfung der in den Kristall hineingestreuten Wellen, kann die Rückstreuung an einem Atom ein Spektrum dominieren, sofern es sich aus Sicht des Detektors unmittelbar hinter dem Emittor befindet, wie in Abb. 2.9 auf der nächsten Seite dargestellt ist. In diesem Fall läßt sich dann der Abstand zwischen Emittor und Streuer tatsächlich annähernd über eine Fouriertransformation der Modulationsfunktion aus dem Impulsraum $\chi(\mathbf{k})$ bestimmen, da dort dann im wesentlichen nur eine Komponente vorhanden sein wird, die den Gangunterschied zwischen der direkten und der gestreuten Welle angibt, also den doppelten Abstand zwischen Emittor und Streuer. Da die Phasenverschiebung bei der Streuung hierbei allerdings nicht berücksichtigt wird, läßt sich der exakte Abstand mit dieser Methode nicht ermitteln.

Die Projektionsmethode ist eine Weiterentwicklung der Fouriertransformationemethode.

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

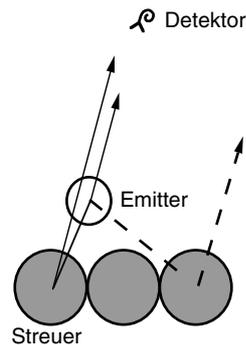


Abbildung 2.9: Befindet sich ein nächster Nachbar des Emitters aus Sicht des Detektors hinter diesem, so wird die zugehörige Modulationsfunktion in der Regel von Einfachstreuereignissen an diesem Streuer dominiert.

Sie verwendet den gesamten experimentellen Spektrensatz und dient zur Identifikation der Rückstreugeometrie und des Abstandes zum Rückstreuer. Bei der Projektionsmethode werden in der Näherung der Einfachstreuung ebener Wellen die Modulationsfunktionen für einen einzelnen Streuer berechnet, der in einem dreidimensionalen Gitter im Halbraum unterhalb des Emitters bewegt wird. Für jeden Punkt dieses Gitters wird der Überlapp der berechneten mit jeder einzelnen experimentellen Modulationsfunktionen berechnet. Am Ende werden die Plätze im Gitter mit dem größten Überlapp angezeigt. Sie geben die wahrscheinlichen Positionen der dem Emitter am nächsten liegenden Streuer an.

Im Gegensatz zur Fouriertransformation berücksichtigt die Projektionsmethode die Phasenverschiebung bei der Streuung und kann somit genauere Angaben zur Position des Streuers machen. Allerdings ist auch diese Methode darauf angewiesen, daß sich im experimentellen Datensatz ein Spektrum in oder nahe der Rückstreugeometrie befindet. Ist dies nicht der Fall, so können durch Mehrfachstreuung bedingte Strukturen in den experimentellen Modulationsfunktionen zu einem falschen Ergebnis führen, wie z. B. bei dem in dieser Arbeit vorgestellten System Cu {100}-O (siehe Kapitel 3).

2.3.3 Fehlerabschätzung

Im Rahmen einer vollständigen Strukturoptimierung darf auch eine Angabe der Verlässlichkeit der bestimmten Parameter in Form von Fehlerschranken nicht fehlen. Bei PhD-Untersuchungen ist der erste Schritt dazu im allgemeinen die Bestimmung der Varianz des R -Faktors. Danach wird nacheinander für jeden einzelnen Strukturparameter das Intervall bestimmt, in dem er verändert werden kann, ohne daß der resultierende R -Faktor außerhalb der Varianz des R -Faktor-Minimums liegt. Die damit bestimmten Fehlerschranken für die einzelnen Strukturparameter sind allerdings nur dann korrekt, wenn die Parameter untereinander nicht korreliert sind.

Nimmt man an, daß die Unterschiede der experimentellen und theoretischen Modulationsfunktionen lediglich statistischer Natur und durch Fehler in der Zählrate bedingt sind, so gilt für die Varianz des R -Faktor-Minimums R_{\min} analog zu der von Pendry [34] für LEED bestimmten Varianz:

$$\text{var}(R_{\min}) = \sqrt{2/N} R_{\min}$$

N ist dabei die Anzahl der maximal auflösbaren Strukturen der experimentellen Kurven. Sie ist durch die Halbwertsbreite der Rumpfniveaulinie und die Dämpfung der Elektronenwelle im Kristall begrenzt. Die Halbwertsbreite der Rumpfniveaulinie ist in der Regel durch die Auflösung ΔE_{kin} des Experiments bestimmt, während die Dämpfung der Welle im Kristall durch den Imaginärteil des optischen Potentials $\text{Im}(V_{\text{opt}})$ gegeben ist. Andererseits können mehr Strukturen aufgelöst werden, je größer der Energiebereich δE der Modulationsfunktionen ist, und wenn nicht nur eine, sondern M Modulationsfunktionen bei der Auswertung verwendet wurden. Für N gilt dann:

$$N = M \cdot \frac{\delta E}{4\sqrt{\Delta E_{\text{kin}}^2 + \text{Im}(V_{\text{opt}}^2)}}$$

Es kann weiter gezeigt werden, daß die Fehler Δx_i der Strukturparameter im unkorrelierten Fall und unter der Voraussetzung eines parabelförmigen R -Faktor-Minimums mit folgender Beziehung abgeschätzt werden können:

$$\Delta x_i = \sqrt{\frac{2 \text{var}(R_{\text{min}})}{\left. \frac{\partial^2 R}{\partial x_i^2} \right|_{x_i, \text{min}}}}$$

Dies ist für die Berechnung der Fehlerschranken sehr angenehm, da die Werte für die zweiten Ableitungen $\left. \frac{\partial^2 R}{\partial x_i^2} \right|_{x_i, \text{min}}$ im Rahmen des Marquardt-Algorithmus bereitgestellt werden.

Im Fall korrelierter Parameter kann es vorkommen, daß die Verschlechterung des R -Faktors bei der Variation eines Strukturparameters durch die Änderung eines anderen wieder ausgeglichen werden kann. Dies führt zu größeren Fehlerschranken als im nichtkorrelierten Fall. Mit einer Methode von Terborg [35, 36], die den Hesse-Matrix-Formalismus verwendet, können die Fehler aber trotzdem bestimmt werden. Dabei führt man eine Taylor-Entwicklung der bei n Strukturparametern n -dimensionalen R -Faktor-Funktion um R_{min} herum durch. Bei einer Entwicklung bis zur 2. Ordnung erhält man:

$$\begin{aligned} R(x_1, x_2, \dots, x_n) &\approx R_{\text{min}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 R}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \\ &= R_{\text{min}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n h_{ij} \Delta x_i \Delta x_j \end{aligned}$$

(die erste Ableitung verschwindet im Minimum)

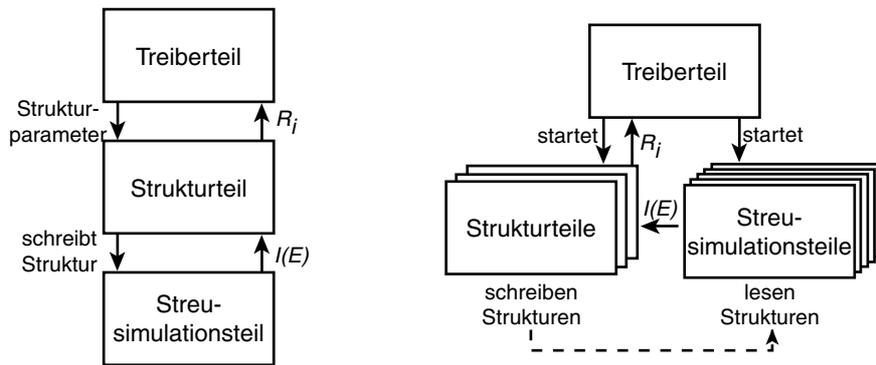
Mit Hilfe der Vielfachstreusimulationen lassen sich nun genügend Funktionswerte der R -Faktor-Funktion um das Minimum herum berechnen, um mit dem daraus resultierenden Gleichungssystem die Hesse-Matrix $\mathbf{H} = \{h_{ij}\}$ zu bestimmen. Mit der Hesse-Matrix \mathbf{H} und ihrer Inversen \mathbf{H}^{-1} können die tatsächlichen Fehlerschranken der einzelnen Parameter und ihre Korrelationen untereinander bestimmt werden. Dabei wird aber immer noch ein parabolischer Verlauf der R -Faktor-Funktion um das Minimum herum angenommen. Eine ausführliche Herleitung hierzu und Hinweise für eine geschickte Wahl der für die R -Faktor-Funktion zu bestimmenden Punkte findet man in [35, 36].

2.4 Paralleler Rechnercluster

Die *trial-and-error*-Vorgehensweise bei der Bestimmung von Adsorptionsstrukturen mit Photoelektronenbeugung führt dazu, daß im Laufe einer Strukturuntersuchung eine Vielzahl von Vielfachstreuhsimulationen für unterschiedliche Modelle berechnet werden muß. Der Phantasie und der Sorgfalt des Auswertenden sind dabei eigentlich nur von einem Grenzen gesetzt – der Zeit. Jede Änderung an der Struktur erfordert eine Neuberechnung der zugehörigen theoretischen Modulationsfunktionen für jede Geometrie, die mit dem Experiment verglichen werden soll. Müssen bei der Analyse auch noch Beiträge verschiedener Domänen berücksichtigt werden, so steigt die Rechenzeit linear mit der Zahl der Domänen. Die Folgen allzu langer Rechenzeiten sind bekannt: es können weniger Modelle getestet werden (unter Umständen werden nur einzelne Punkte im Parameterraum berechnet, ohne eine automatisierte Anpassung der Parameter vorzunehmen), der Datensatz, der zwischen Experiment und Theorie verglichen wird, wird verkleinert, oder es werden von vornherein nur Systeme angegangen, von denen man erwartet, sie mit relativ einfachen Rechnungen lösen zu können.

Es ist von daher im Interesse einer sorgfältigen Auswertung interessanter und komplexer Systeme ständig an einer Beschleunigung der Simulationsrechnungen zu arbeiten. Dafür gibt es verschiedene Ansätze. Der schwierigste und sicherlich effektivste ist die Entwicklung geeigneter Näherungen anstelle der exakten Rechnungen und die Optimierung der zugehörigen Algorithmen. Dieser Schritt wurde durch die Entwicklung der *reduced angular momentum expansion* in den Arbeiten von Fritzsche [28, 29] oder der Verwendung des Rehrs-Albers-Formalismus bei Van Hove und Fadley [37–39] bereits vollzogen. Am anderen Ende der Aufwandsskala steht der Einsatz schnellerer Hardware, bei dem keinerlei Änderungen am bestehenden Programm vorgenommen werden müssen. Hierbei ist jedoch der Beschleunigungseffekt meist bescheiden. Als dritter Ansatz und Mittelweg ist mittlerweile die Parallelisierung von Berechnungen immer interessanter geworden. Bei ihr werden die Berechnungen nicht mehr auf einem einzigen Computer durchgeführt, sondern ein Netz aus mehreren Computern (Cluster) teilt sich die notwendigen Rechnungen untereinander auf und bearbeitet sie gleichzeitig. Im Idealfall führt dies dazu, daß sich die Leistung der einzelnen Rechner addiert. Dieser Weg ist vor allem dann interessant, wenn andere Optimierungen, wie die Entwicklung von besseren und schnelleren Näherungen bereits durchgeführt wurden, die Leistung des Systems aber trotzdem noch nicht ausreichend ist, oder wie in unserem Falle durch die hochauflösenden Experimente bei Bessy II mit dem neuen Analysator die experimentelle Genauigkeit verbessert wird, und damit die Anforderungen an die Simulationen steigen, was zu weitaus höheren Rechenzeiten als bisher führt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb das Originalprogramm von Fritzsche so modifiziert, daß ein paralleler Rechnercluster für Vielfachstreuhsimulationen aufgebaut werden konnte.

Das Vielfachstreuhsimulationsprogramm von Fritzsche ist, wie in Abb. 2.10a auf der nächsten Seite dargestellt, im wesentlichen in drei Teile gegliedert. Im *Treiberteil* werden die Parameter initialisiert und der Modus des Programms ausgewählt (Berechnung des *R*-Faktors für einen einzelnen oder mehrere Punkte im Parameterraum oder Fit für einen oder mehrere Parameter mit dem Marquardt-Algorithmus). Im *Treiberteil* wird auch der Gesamt-*R*-Faktor berechnet, und im Rahmen des Marquardt-Algorithmus werden hier die optimierten Parameter bestimmt. Der *Strukturteil* des Programms wird für jede zu berechnende Geo-



a: Struktur des ursprünglichen Programms von Fritzsche. Die verschiedenen Geometrien werden sequentiell abgearbeitet.

b: Struktur der parallelen Version des Fritzsche-Programms. Die verschiedenen Domänenstrukturen können für mehrere Geometrien gleichzeitig berechnet werden.

Abbildung 2.10: Strukturen des Original-Fritzsche Programms und der parallelen Version.

metrie aufgerufen. In ihm wird die Definition der zu berechnende Struktur inklusive der Schwingungsparameter und gewünschten Streuweglängen in eine Datei geschrieben und der eigentliche *Streusimulationsteil* aufgerufen. Dieser liest die Strukturdefinition aus der Datei wieder ein und berechnet die zugehörige Intensität $I(E)$. Sind für eine Modulationskurve mehrere Domänen zu berücksichtigen, so wird im Strukturteil eine Schleife durchlaufen, in der die verschiedenen Geometrien definiert, die zugehörigen Intensitäten berechnet und anschließend inkohärent aufaddiert werden. Die resultierende $\chi(E)$ -Kurve wird daraufhin an den Treiberteil zurückgegeben.

Die Rechnungen mit dem Originalprogramm von Fritzsche wurden auf DEC Alpha Rechnern und einigen Unix-Workstations durchgeführt. Pro Rechner konnten jeweils zwei voneinander unabhängige Rechnungen gleichzeitig durchgeführt werden. Die Rechenzeiten variierten von Minuten für die Berechnung eines einzelnen R -Faktors in einer Geometrie bis zu Wochen für aufwendige Fits mit mehreren Geometrien.

Abbildung 2.10b zeigt die Struktur der parallelen Version. Bei ihr wird die dreigeteilte Struktur beibehalten. Der Treiberteil ruft den Strukturteil nun nicht mehr als Unterprogramm, sondern als unabhängiges Programm auf dem selben Computer auf, dem er aber die gleichen Daten übergibt wie in der Originalversion von Fritzsche. Der Strukturteil erstellt auf einen Schlag die für sämtliche Domänen einer Geometrie benötigten Strukturdateien und gibt die Anzahl dieser Dateien an den Treiberteil zurück. Der Treiberteil startet daraufhin für jede Strukturdatei auf unterschiedlichen Rechnern ein Programm mit dem Streusimulationsteil. Diese lesen die ihnen angewiesene Strukturdatei und schicken die von ihnen berechnete $I(E)$ -Kurve an den Strukturteil. Hat dieser alle benötigten $I(E)$ -Kurven für seine Geometrie empfangen, so mittelt er wie im Originalprogramm über die Geometrien und sendet die resultierende $\chi(E)$ -Kurve an den Treiberteil.

Der Unterschied zum Originalprogramm von Fritzsche besteht also zum einen darin, daß

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

die drei Teile, die ursprünglich ein Programm bildeten, nun in drei einzelne Programme zerfallen. Nur der Treiberteil wird vom Benutzer gestartet und startet dann alle anderen notwendigen Programme selbst. Das Starten der Programme auf unterschiedlichen Rechnern und den Datenaustausch der Programme untereinander ermöglicht dabei die bekannte *Parallel Virtual Machine*-Bibliothek (pvm) [40, 41], in der Version 3.4. Mit ihrer Hilfe können auch Rechner unterschiedlicher Architekturen, deren interne Datendarstellung nicht notwendigerweise gleich ist, zusammenarbeiten. Die notwendigen Konvertierungen werden automatisch vorgenommen.

Der Treiberteil enthält eine komplette Jobverwaltung. Er sorgt dafür, daß auf jedem Rechner im Cluster maximal ein Streusimulationsprogramm arbeitet. Das Programm ist fehlertolerant ausgelegt. Rechner können sich am Cluster dynamisch an- und abmelden. Sollte eine Rechnung auf einem Rechner unvorhergesehenweise abgebrochen werden, so wird dies registriert, und die Rechnung auf einem anderen Rechner des Clusters neu gestartet. Die Geschwindigkeit und aktuelle Auslastung eines Rechners wird bei der Vergabe der Streusimulationen berücksichtigt, und die notwendige Reihenfolge der Spektren bei der Verarbeitung unabhängig vom Zeitpunkt ihrer Berechnung eingehalten. Der Fortschritt der einzelnen Streusimulationen wird über Statusrückmeldungen verfolgt. Um die Belastung des Netzwerks durch den Austausch der teilweise sehr umfangreichen Daten so gering wie möglich zu halten, werden diese vor dem Versand durch eine einfache Lauflängenkomprimierung (*run-length encoding*) gepackt.

Enthält der für die Auswertung verwendete experimentelle Spektrensatz n unterschiedliche Geometrien, und müssen für jede Geometrie jeweils d Domänen berechnet werden, so erlaubt der Aufbau des parallelen Programms bei der Berechnung des R -Faktors für einen einzelnen Punkt im Parameterraum die parallele Ausführung von maximal $n \cdot d$ Streusimulationen, d.h. es können $n \cdot d$ Rechner im Cluster gleichzeitig beschäftigt werden. Bei der Verwendung des Marquardt-Algorithmus zur Anpassung von f Parametern können während eines Fitschritts sogar $(2f \cdot n \cdot d)$ Streusimulationen gleichzeitig durchgeführt werden. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systems Cu {100}-O mit 9 experimentellen Geometrien und 4 Domänen hätte man also mindestens 36 Streusimulationen gleichzeitig durchführen können, sofern so viele Rechner zur Verfügung gestanden hätten.

Der Cluster für die PhD-Rechnungen besteht zur Zeit aus 10 Standard PCs mit Pentium III Prozessoren mit 500 und 667 MHz Prozessortakt sowie einem Apple Mac G4 mit 400 MHz Prozessortakt, der als normaler Arbeitsplatzrechner dient und lediglich nachts und an den Wochenenden im Cluster mitrechnet. Auf allen Rechnern ist als Betriebssystem Linux installiert. Die Berechnung von $I(E)$ für eine einzige Domäne dauert, je nach Auslastung des Systems, zwischen knapp einer und 15 Minuten. Bei Vergleichsmessungen war der schnellste DEC Alpha Rechner (DEC AlphaStation 500, Prozessortakt 500 MHz) etwa 1.5 Mal schneller als ein einzelner 500 MHz Pentium III. Dieser Rechner kostete zum Zeitpunkt seiner Anschaffung im Jahre 1995 60.000 DM. Im Idealfall, daß sich die Leistung der einzelnen Rechner aufaddiert, und dem man im Rahmen eines Fits ziemlich nahe kommen kann, besitzt man mit dem aktuellen Cluster somit ein System, daß rund 7 Mal schneller ist als dieser Rechner, einen relativ geringen Anschaffungspreis hat und einfach durch schnellere Rechner erweitert werden kann, ohne daß deshalb die älteren Rechner ausgemustert werden müßten. Ein weiterer Vorteil ist, daß die einzelnen Rechner fast ständig Berechnungen durchführen und kaum ungenützte Prozessorzeit haben. Die langsamen DEC Alpha Rechner wurden oft nicht verwendet, da es günstiger war, eine längere Berechnung auf den schnellen Maschinen

durchzuführen, selbst wenn die Berechnung bis zu ihrer Ausführung noch mehrere Stunden warten mußte.

Der Cluster aus Linux-Rechnern ist seit Anfang 2000 in Betrieb und wurde in der Zwischenzeit mehrfach vergrößert, ohne daß sich Probleme mit der Skalierbarkeit gezeigt hätten. Er wird von allen Gruppenmitgliedern für die Vielfachstreusimulationen verwendet. Im Vergleich zur nicht-parallelen Version des Fritzsche-Programms erlaubt er wesentlich umfangreichere Untersuchungen, wie sie mit dem Übergang zur hochauflösenden Synchrotronstrahlungsquelle Bessy II und dem neuen Analysatorsystem an der Meßkammer ermöglicht wurden. Es können Systeme mit einer Vielzahl von Domänen untersucht werden und Fits mit einer großen Anzahl von Parametern durchgeführt werden, was durch die Anschaffung eines einzelnen sehr schnellen Rechners allein nicht hätte ermöglicht werden können.

2 Bestimmung von Adsorptionsgeometrien mit Photoelektronenbeugung

3 Cu {100}–O

3.1 Einleitung

Die Adsorption von atomarem Sauerstoff auf Oberflächen gehört zu den am häufigsten untersuchten Systemen in der Oberflächenphysik und wird gerne zur Erprobung und Einschätzung neuer Untersuchungsmethoden verwendet. Insbesondere die Adsorption von O auf Cu-Kristallen wurde u. a. aufgrund ihrer Bedeutung für die Methanolsynthese (siehe z. B. [42]) bereits frühzeitig untersucht. Für das System Cu{100}–O wurden schon im Jahre 1965 von Lee und Farnsworth [43] die ersten Ergebnisse von LEED-Untersuchungen veröffentlicht. In den darauffolgenden 20 Jahren gab es eine Vielzahl weiterer Untersuchungen mit LEED [44–49], Photoelektronenbeugung im *scanned-angle mode* [6, 50, 51], Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* [52], winkelaufgelöster Sekundärionenmassenspektrometrie [53] und SEXAFS [54]. Alle diese Untersuchungen waren sich darin einig, daß sich bei einer niedrigen O-Bedeckung eine unrekonstruierte $c(2 \times 2)$ -Struktur, d. h. eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur, und bei höheren Bedeckungen eine $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur ausbildet. In der Regel wurde die $c(2 \times 2)$ -Struktur untersucht, da es eine entsprechende Struktur für das Ni{100}–O System gab, deren Geometrie bekannt war [55]. Es herrschte bei den Ergebnissen der Untersuchungen jedoch keinerlei Einigkeit über den Adsorptionsplatz des Sauerstoffs in dieser Phase. So wurden u. a. als Adsorptionsplatz Lochplätze, Brückenplätze und *atop*-Plätze bestimmt.

Im Jahr 1986 brachte die Arbeit von Mayer *et al.* [56] Bewegung in die Diskussion. In dieser LEED-Untersuchung wurde die Behauptung aufgestellt, daß für die gängigen Präparationsmethoden der Cu{100}–O-Oberfläche die $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Phase die einzige geordnete Überstruktur sei, und die $c(2 \times 2)$ -Phase gar nicht existiere. Die Auswertung von Mayer *et al.* ergab, daß eine nur schwach geordnete $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur ohne quantitative Analyse der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe leicht für eine $c(2 \times 2)$ -Struktur gehalten werden könne. Diese Aussagen wurden in einer umfangreichen Untersuchung von Wuttig *et al.* [57] bestätigt. In dieser Untersuchung wurde auch festgestellt, daß die Sättigungsbedeckung des Systems bei 0.5 Monolagen liegt, und der Übergang von der unrekonstruierten zur rekonstruierten Oberfläche bei einer Bedeckung von rund 0.34 Monolagen eintritt. Zu etwa derselben Zeit erschienen die ersten Strukturanalysen für die rekonstruierte $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Phase, die auf der Basis von LEED-Untersuchungen [58–60], STM- und LEED [61], Oberflächenröntgenkristallographie (SXR) [62], *total-energy*-Berechnungen [63], sowie einer *scanned-energy mode* PhD-Untersuchung [64] eine *missing-row*-Struktur vorschlugen, bei der jede vierte Reihe Cu-Atome in der Oberflächenlage fehlt.

Die *missing-row*-Struktur wurde in weiteren theoretischen und experimentellen [65, 66] Untersuchungen bestätigt und gilt heute allgemein als gesichert. Deshalb wandte sich das Interesse wieder zunehmend der Phase niedriger O-Bedeckung und der Entstehung der re-

konstruierten Phase zu. Wuttig *et al.* [57] hatten bereits in Einklang mit theoretischen Rechnungen von Mattsson *et al.* [67] und einigen der früheren Arbeiten einen vierfach koordinierten Lochplatz als Adsorptionsgeometrie vorgeschlagen. Dieser wurde in einer PhD-Untersuchung von Asensio *et al.* [64] und einer SEXAFS-Untersuchung von Lederer *et al.* [66] bestätigt. Beide Untersuchungen geben jedoch einen Adsorptionsplatz leicht außerhalb des vierfach koordinierten Lochplatzes an, wobei Asensio *et al.* aufgrund ihres beschränkten experimentellen Datensatzes von nur einem Spektrum dies nicht mit endgültiger Sicherheit angeben.

Über das Zustandekommen der Rekonstruktion existieren hauptsächlich STM-Untersuchungen [68, 69]. Die neuesten STM-Untersuchungen [70–72] gehen dabei von sehr kleinen $c(2 \times 2)$ -Domänen auf der niedrig bedeckten Oberfläche aus, die bei ausreichend hohen Bedeckungen zu größeren $c(2 \times 2)$ -Domänen verschmelzen, in denen dann die Verspannung der Oberfläche groß genug ist, um eine $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion hervorzurufen.

Ziel dieser Arbeit war es, zum einen mittels eines umfangreichen Datensatzes mit Photoelektronenbeugung einen vollständigen Parametersatz für die rekonstruierte $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Phase des Cu {100}-O-Systems zu bestimmen und mit einem ebenfalls umfangreichen Datensatz eine Strukturbestimmung bei sehr geringer O-Bedeckung der Oberfläche vorzunehmen, mit der unter Umständen auch eine Aussage über den Entstehungsmechanismus der Rekonstruktion gemacht werden kann.

3.2 Experimentelles

Die Orientierung des Cu-Kristalls wurde vor dem Einbau ins Vakuumsystem mittels Laue-Beugungsmessungen sichergestellt, der Kristall anschließend mit Hilfe von Funkenerosion zugeschnitten und dann poliert. Im Vakuum wurde die Oberfläche durch Ar^+ -Ionenätzen mit einer Ionenenergie von 1 kV und einem Filamentemissionsstrom von 20 mA bei einem Ar-Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und anschließendes Ausheilen bei 673 K gereinigt. Die Qualität der Oberfläche wurde mit LEED untersucht, wobei ein scharfes (1×1) Bild zu sehen war. Die Sauberkeit der Probe wurde zusätzlich durch Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung überprüft.

Die Rekonstruktion bei gesättigter Sauerstoffbedeckung von 0.5 Monolagen wurde durch Dosieren von $2000 \text{ mbar} \cdot \text{s O}_2$ bei erhöhter Temperatur ($\sim 453 \text{ K}$) und anschließendem Erhitzen auf 473 K für 1 min erreicht. Danach war mit LEED eine scharfe $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ Struktur zu erkennen. Es wurden PhD-Spektren für Polarwinkel von 0° – 70° in 10° -Schritten je für die beiden Hauptazimute $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ bei Raumtemperatur aufgenommen. Zwischen den einzelnen Scans wurde die Qualität der Präparation durch den Vergleich des momentanen Intensitätsverhältnisses der O 1s- und Cu 3s-Photoemissionslinien mit dem als Referenz benutzten Verhältnis der beiden Photoemissionslinien unmittelbar nach der Präparation sichergestellt. Bei zu großen Abweichungen vom Referenzverhältnis wurde neu präpariert. In der Regel wurden nicht mehr als 2–3 PhD-Spektren von derselben Präparation aufgenommen.

Die Messungen für die $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur wurden am HE-TGM 1 bei Bessy I durchgeführt [18]. Die Beugungskurven wurden jeweils für den Bereich von 70–380 eV kinetischer Energie in 2 eV-Schritten gemessen. Bei den einzelnen Spektren der O 1s Photoemissionslinien wurde jeweils ein zusätzlicher Bereich von $\pm 15 \text{ eV}$ um die eigentliche Linie

herum zur Bestimmung des Untergrunds aufgenommen.

Die gemessenen Daten wurden wie in Kapitel 2.2.3 angegeben integriert und anschließend ein Satz von 9 Spektren für die weitere Analyse ausgewählt.

Die Daten für die niedrige Bedeckung wurden am Undulatorstrahlrohr 7.0.1 an der *Advanced Light Source* (ALS) [19, 20] des Lawrence Berkeley National Laboratorys aufgenommen. Es wurden ebenfalls bei Raumtemperatur O 1s-Spektren für die Hauptazimute $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ und Polarwinkel zwischen 0° und 70° im Bereich 50–450 eV kinetischer Energie aufgenommen. Die Sauerstoffbedeckung der Oberfläche während der Messungen von 0.13 Monolagen wurde durch Dosieren von 1.4×10^{-6} mbar · s O₂-Gas bei 306 K hergestellt. Zusätzlich wurde auch ein Spektrum bei einer Bedeckung von 0.08 Monolagen gemessen, das keine erkennbaren Unterschiede zum entsprechenden Spektrum bei 0.13 Monolagen aufwies, dessen Signal-/Rauschverhältnis jedoch deutlich schlechter war. Bei EELS-Untersuchungen von Wuttig *et al.* [57] wurde bei diesen beiden Bedeckungen ein Strukturübergang beobachtet, der sich in den PhD-Spektren nicht zeigt. In LEED-Bildern war bei diesen niedrigen Bedeckungen keine Überstruktur zu erkennen. Durch die höhere spektrale Brillanz des Strahlrohrs der ALS konnten Spektren mit höherer Energieauflösung als bei Bessy I aufgenommen werden, deren Signal-/Rauschverhältnis ebenfalls besser war. Eine an der ALS vorgenommene Präparation der rekonstruierten Phase zeigte, daß sich die Bindungsenergie der O 1s-Photoemissionslinie beim Übergang von der Phase der niedrigen zu der hohen Bedeckung um 0.2 eV erhöht. Dabei verringerte sich die Linienbreite von 1.1 eV auf 0.8 eV FWHM. Anzeichen für chemisch unterschiedliche Sauerstoffspezies gab es keine. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit den Ergebnissen von Tillborg *et al.* [73], die allerdings eine Verschiebung der Bindungsenergie von 0.6 eV beobachteten.

In Abb. 3.1 auf der nächsten Seite sind die experimentellen Photoelektronenbeugungsspektren für die niedrige und hohe Bedeckung gezeigt. Wie zu sehen ist, unterscheiden sie sich deutlich voneinander und weisen damit auf unterschiedliche Adsorptionsplätze bzw. lokale Umgebungen des Emitters hin.

3.3 Strukturuntersuchung

3.3.1 Hohe Bedeckung

Zu Beginn der eigentlichen Datenanalyse wurden Untersuchungen mit der direkten Methode vorgenommen. Die daraus abgeleiteten Positionen für die nächsten Nachbarn waren jedoch nicht sinnvoll. Die Ursachen hierfür werden im Unterkapitel 3.3.1.2 besprochen.

Danach wurde als Ausgangspunkt für die Vielfachstreusimulationen die *missing-row*-Struktur von Zeng *et al.* [59] verwandt. Mit der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen iterativen Methode wurden beginnend mit der Höhe des emittierenden Sauerstoffs über dem Kristall und den Schwingungsamplituden des Bulk-Kristalls die ersten Parameter variiert. Nachdem sich für diese Parameter eine Konvergenz abzeichnete, wurden zusätzliche Parameter wie die Positionen der nächsten Cu-Nachbaratome und deren Schwingungsamplituden mit in die Optimierung einbezogen. Insgesamt wurden auf diese Art und Weise 10 Parameter des Systems optimiert. Andere Modelle ergaben *R*-Faktoren außerhalb der Varianz.

Am Ende der Auswertung ergaben sich zwei unterschiedliche *missing-row*-Strukturen, die sich durch Vielfachstreusimulationen nicht voneinander unterscheiden ließen. Der *R*-

3 Cu {100}-O

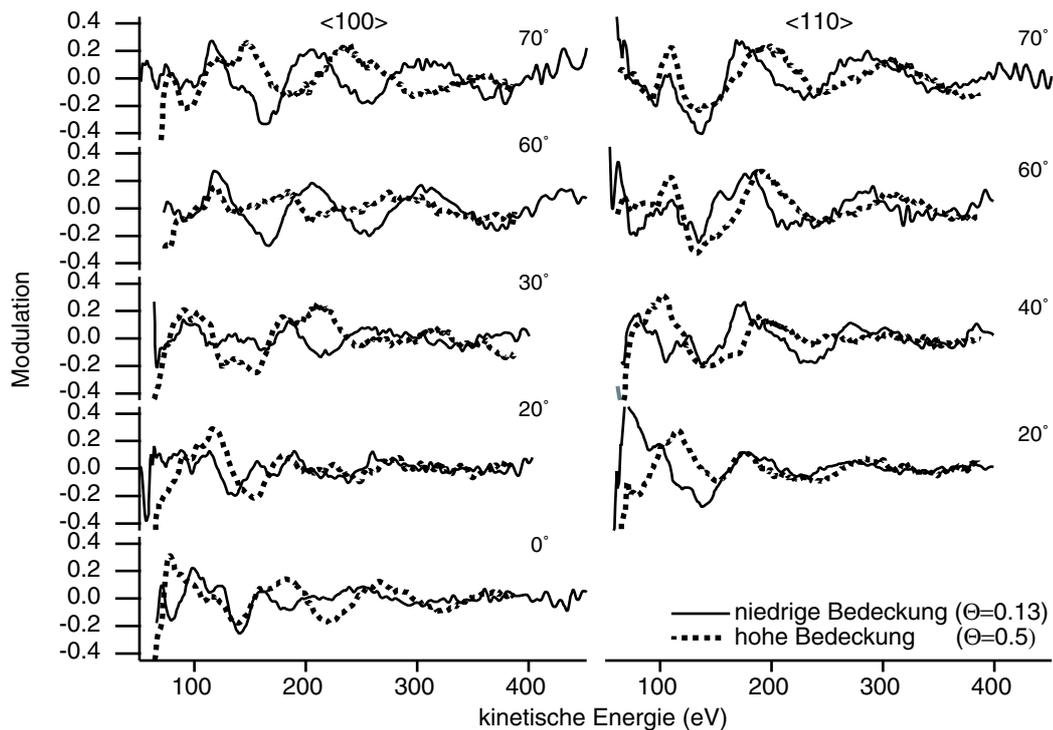


Abbildung 3.1: PhD-Spektren für die niedrige und hohe Bedeckung ($(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur) des Cu{100}-O-Systems.

Faktor beider Strukturen beträgt $R = 0.16$. Eine Sauerstoffadsorption in einem vierfach koordinierten Lochplatz konnte aufgrund ihres deutlich schlechteren R -Faktors von $R = 0.27$ ausgeschlossen werden. Die endgültigen Strukturen sind in Abb. 3.2 auf der nächsten Seite dargestellt. Das rechte Modell in Abb. 3.2 konnte durch den Vergleich mit in der Literatur bereits publizierten Untersuchungen dieser Struktur [59–62, 68, 69] aber mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden, so daß im weiteren nur das mit der Literatur verträgliche linke Modell von Abb. 3.2 diskutiert werden soll. Die Unterschiede der beiden Modelle werden dann in Kapitel 3.3.1.1 diskutiert. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den simulierten Spektren der linken Struktur ist in Abb. 3.3 auf Seite 35 gezeigt, und in Tab. 3.1 auf Seite 34 sind den zu dieser Struktur gehörigen Werten Vergleichswerte derselben Strukturparameter aus der Literatur gegenübergestellt. Die Fehler der einzelnen Parameter wurden gemäß Kapitel 2.3.3 ermittelt. Für die in der Tabelle nicht gezeigten korrelierten Schwingungsamplituden ergab sich folgendes: Bei einer Schwingungsamplitude von 0 \AA^2 für das emittierende Sauerstoff-Atom ergaben sich Schwingungsamplituden von $(0.048 \pm 0.03) \text{ \AA}^2$ für die Cu-Atome innerhalb Volumenkristalls, $(0.005 \pm 0.03) \text{ \AA}^2$ für die nächsten Cu-Nachbaratome des Emitters in der ersten und zweiten Lage, sowie $(0.04^{+\infty}_{-0.03}) \text{ \AA}^2$ für Sauerstoff-Streueratome. Obwohl man diese Werte nur als Richtwerte betrachten sollte, sind sie auf jeden Fall in der richtigen Größenordnung im Vergleich zu entsprechenden Werten aus der Debye-Theorie. Eine Untersuchung der Korrelationen der Parameter zeigte keine Hinweise auf unerwartete Korrelationen verschiedener Parameter untereinander.

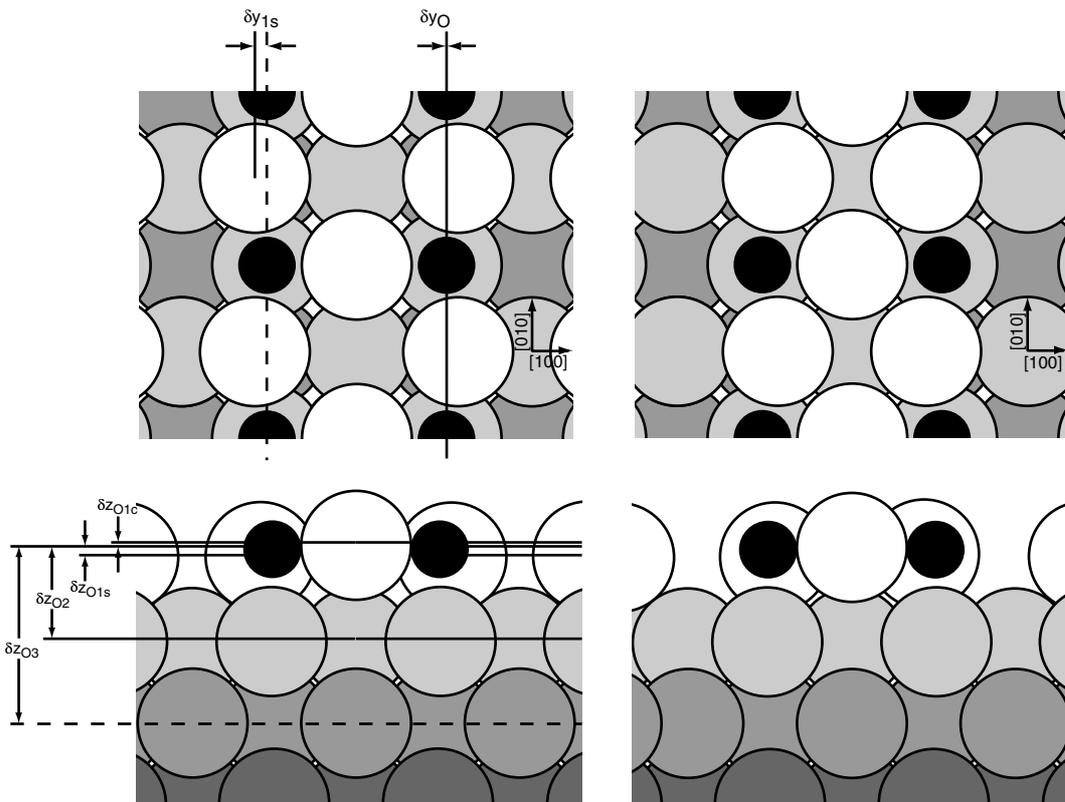


Abbildung 3.2: Ergebnisstrukturen aus den Simulationen für die hohe Bedeckung des Systems Cu{100}-O. *Links*: relaxierte Struktur: die nächsten Nachbarn des O-Atoms sind zur *missing-row* hin verschoben; *Rechts*: komprimierte Struktur: hier sind die nächsten Nachbarn des O-Atoms zum zentralen Cu-Atom hin verschoben. Die zu den Beschriftungen gehörigen Werte für die relaxierte Struktur finden sich in Tab. 3.1 auf der nächsten Seite.

Die aus der Untersuchung erhaltenen Werte für die $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur sind insgesamt in guter Übereinstimmung mit denen aus den SXR- und LEED-Untersuchungen. Der überraschendste Unterschied zeigt sich im Abstand δz_{O2} des Sauerstoffatoms zu dem unmittelbar darunter liegenden Kupferatom. Die LEED-Untersuchung von Zeng *et al.* [59] und auch die von Atrei *et al.* [60] erhalten hier einen Wert von etwa 2.16 Å, während sowohl diese Arbeit als auch eine frühere, weniger vollständige Photoelektronenbeugungsuntersuchung von Asensio *et al.* [64] einen Abstand von (2.05 ± 0.04) Å erhalten. Die SEXAFS-Untersuchung von Lederer *et al.* [66] erhält damit übereinstimmend 2.07 Å. Der kleine Fehlerbalken für diesen Parameter spiegelt die Tatsache wieder, daß Photoelektronenbeugung auf Abstände in Rückstreuengeometrie sehr empfindlich ist, ebenso wie auch LEED. Von daher wäre eine Übereinstimmung zu erwarten gewesen. In der LEED-Untersuchung von Zeng *et al.* wird zusätzlich noch eine Verwerfung der zweiten Lage von 0.1 Å angegeben, die weder in der LEED-Untersuchung von Atrei *et al.* noch von dieser Arbeit reproduziert werden konnte (die Sensitivität für größere Abstände reicht bei der Photoelektronenbeugung für diesen Parameter nicht mehr aus). Der Vollständigkeit halber ist der sich daraus ergebende Abstand δz_{O2} in Tab. 3.1 in Klammern mit angegeben.

Der zweite große Unterschied zwischen den Ergebnissen der Photoelektronenbeugung

Tabelle 3.1: Vergleich der Werte der Strukturparameter des Cu{100}($\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$)R45°-O Systems dieser Untersuchung mit den entsprechenden aus der Literatur. Das negative Vorzeichen des Abstandes δz_{O1c} für diese Arbeit weist darauf hin, daß die zentralen Cu-Atome im Gegensatz zu den anderen Arbeiten höher als die O-Atome liegen. (Angaben in Ångström).

Parameter	diese Arbeit	SXRD [62]	LEED [59]	LEED [60]	PhD [64]	SEXAFS [66]
δz_{O1s}	0.17 ± 0.10		0.10	0.15 ± 0.05	0.15 ± 0.20	0.1 ± 0.2
δz_{O1c}	$-0.09^{+0.16}_{-0.19}$		0.20	0.10 ± 0.05	0.15 ± 0.20	0.2 ± 0.2
δz_{O2}	2.05 ± 0.04		2.14 (2.24)	2.16 ± 0.04	2.05	2.07
δz_{O3}	$3.88^{+0.30}_{-0.20}$		3.98			
δy_{1s}	0.29 ± 0.10	$\left\{ \begin{array}{l} 0.25 \pm 0.02 \\ 0.31 \pm 0.02 \\ 0.50 \pm 0.07 \\ 0.21 \pm 0.07 \end{array} \right\}$	0.30	0.10 ± 0.10		0.25
δy_O	$0.04^{+0.04}_{-0.08}$		0.00	0.00 (fixiert)	0.10 ± 0.05	0.03
δy_{O2}	0.00 ± 0.06		0.0			

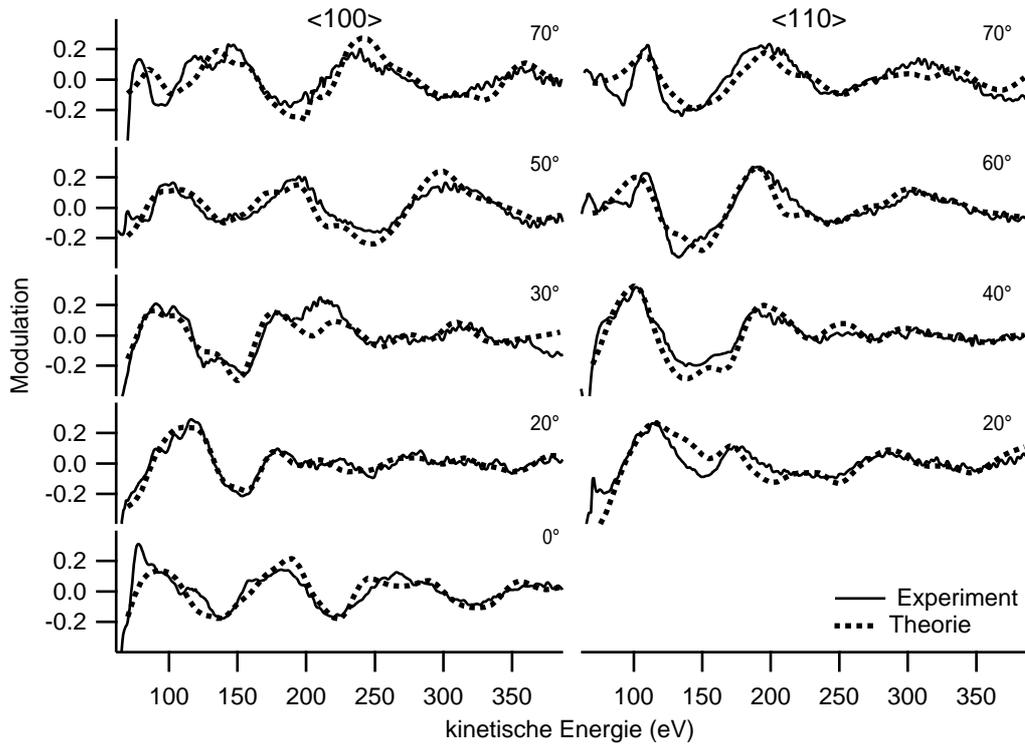


Abbildung 3.3: Vergleich der experimentellen Modulationskurven für Cu(100)-O bei hoher Bedeckung mit den theoretischen Modulationskurven für die Ergebnisstruktur. Der R -Faktor ist mit $R = 0.16$ sehr gut.

und den LEED-Untersuchungen ist die Höhe des Sauerstoffs über der ersten Lage Kupferatome. In dieser Arbeit befindet sich die optimale Position des Sauerstoffs unterhalb der zentralen Kupferatome der ersten Lage (siehe Abb. 3.2), während die LEED- und SEXAFS-Untersuchungen übereinstimmend die Sauerstoffatome in der größten Entfernung vom Volumenkristall erhalten (bei Atrei *et al.* ist jedoch ersichtlich, das nicht untersucht wurde, ob der Sauerstoff nicht doch so tief in der Oberfläche adsorbieren könnte). Der vertikale Abstand δz_{O1s} zwischen den Sauerstoffatomen und den Kupferatomen am Rand der *missing-row*, der in dieser Arbeit bestimmt wurde, ist jedoch in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der LEED-Untersuchung (sogar in hervorragender mit Atrei *et al.*), entsprechend groß sind daher die Unterschiede für den Abstand δz_{O1c} zum zentralen Kupferatom. Da Photoelektronenbeugung für die nahezu planare Geometrie dieser Kupferatome um den Emitter herum insgesamt jedoch keine allzu hohe Empfindlichkeit aufweist, stimmen die Ergebnisse aufgrund der relativ großen Fehlerbalken trotzdem miteinander überein. Sowohl in dieser Arbeit als auch bei Atrei *et al.* sind die zentralen Kupferatome der obersten Kupferlage höher als die am Rand der *missing-row*. Die ältere Untersuchung von Zeng *et al.* und die SEXAFS-Untersuchung von Lederer *et al.* stellen das Gegenteil davon fest.

Für die Werte der lateralen Relaxationen der Atome an der *missing-row* δy_{1s} und des Sauerstoffs δy_O stehen neben den LEED-Untersuchungen noch Ergebnisse einer SXRD-Untersuchung von Robinson *et al.* [62] zur Verfügung. In dieser Untersuchung wurden zwei

Modelle ermittelt, zwischen denen nicht unterschieden werden konnte. In Tab. 3.1 gehören die Werte in der ersten Zeile einer großen geschweiften Klammer dabei jeweils zum gleichen Modell.

Die Relaxation der Kupferatome an der *missing-row* von $\delta y_{1s} = (0.29 \pm 0.10)$ Å stimmt gut mit beiden Modellen der SXR-Untersuchung und auch mit dem Ergebnis von Zeng *et al.* überein. Die LEED-Untersuchung von Atrai *et al.* bestimmt einen verträglichen Wert von $\delta y_{1s} = (0.10 \pm 0.10)$ Å. Hierbei ist jedoch anzumerken, daß Atrai *et al.* in ihrer Untersuchung für δy_{1s} als Maximum lediglich 0.2 Å berücksichtigt haben. Es ist also durchaus möglich, daß Atrai *et al.* mit $\delta y_{1s} = 0.3$ Å eine bessere Übereinstimmung mit ihren experimentellen Daten hätten erreichen können.

In dieser Arbeit wurde eine leichte laterale Verschiebung des Sauerstoffatoms $\delta y_O = (0.04_{-0.08}^{+0.04})$ Å aus der hochsymmetrischen Position des Kupfervolumenkristalls heraus festgestellt, die sehr gut mit den Ergebnissen der LEED-Untersuchungen übereinstimmt. Die SXR-Untersuchung erhält bei beiden Modellen wesentlich größere Verschiebungen, die mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht mehr verträglich sind.

3.3.1.1 Relaxierte und komprimierte Struktur

Der wesentliche Unterschied der in Abb. 3.2 links (im folgenden *relaxierte Struktur* genannt) und rechts (im folgenden *komprimierte Struktur* genannt) dargestellten Strukturen, besteht in der Position der Cu-Atome, die sich am Rande der *missing-row* befinden. Bei der relaxierten Struktur sind sie gegenüber ihren Positionen im Volumenkristall zur *missing-row* hin verschoben, während sie bei der komprimierten Struktur zum benachbarten Cu-Atom in $\langle 100 \rangle$ -Richtung verschoben sind. Daß es sich dabei nicht lediglich um einen Effekt handelt, der durch eine Insensitivität des R -Faktors für die laterale Position dieser Cu-Atome hervorgerufen wird, zeigt sich in den Fehlerbalken dieses Parameters: wird ein Cu-Atom von seiner relaxierten Position zur komprimierten hin bewegt, so steigt der R -Faktor für die dazwischen liegenden Positionen auf einen Wert deutlich oberhalb der Varianz an.

Aufgrund der Literatur besteht, wie bereits weiter oben erwähnt, kein Zweifel an der Richtigkeit des relaxierten Modells, und es bleibt zu erklären, warum sich die beiden Modelle mit Photoelektronenbeugung nicht trennen lassen.

Der Grund für die vergleichbaren R -Faktoren der beiden Modelle liegt in der Anzahl der Domänen des Cu {100}-O-Systems. Aufgrund der Symmetrien der $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur müssen bei der Auswertung die Beiträge von 4 Sauerstoff-Emitteratomen in unterschiedlichen lokalen Umgebungen betrachtet werden, deren Beiträge zur Modulationsfunktion der Photoelektronenbeugung einzeln gerechnet und dann inkohärent überlagert werden. Betrachtet man die Streuwege an den nächsten Cu-Nachbaratomen und zeichnet diese lokale Umgebung unter Berücksichtigung der 4 Domänen auf, so zeigt sich, daß die *überlagerten* lokalen Umgebungen des emittierenden Sauerstoffatoms der relaxierten und komprimierten Strukturen für die Cu-Atome an der *missing-row* annähernd identisch sind (siehe Abb. 3.4 auf der nächsten Seite). Dies gilt allerdings nur in der Näherung der Einfachstreuung. Werden Mehrfachstreuereignisse mit berücksichtigt, sollten die unterschiedlichen lokalen Umgebungen der streuenden Cu-Atome zur Klärung der korrekten Struktur beitragen.

Wie in [26, 30] gezeigt, führen jedoch die endliche Energie- und Winkelauflösung des Meßaufbaus zu einer Dämpfung des Beitrags der Mehrfachstreuung. Um zu untersuchen, ob die

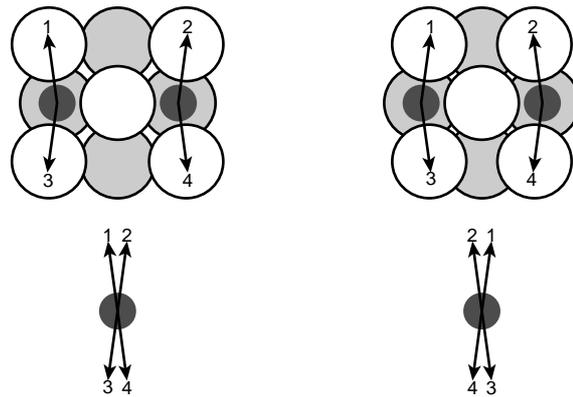


Abbildung 3.4: Oben: Streuwege an den nächsten Cu-Nachbaratomen für die relaxierte (links) und komprimierte Struktur (rechts).

Unten: Dieselben Streuwege unter Berücksichtigung von 2 unterschiedlichen Domänen des $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Cu{100}-O-Systems (die Streuung am mittleren Cu-Atom wurde weggelassen). Die überlagerten Streuwege der beiden Strukturen im Bild der Einfachstreuung sind nahezu identisch.

bei den Simulationen für Bessy I verwendete relativ grobe Energie- und Winkelauflösung von $\Delta E \approx \pm 8 \text{ eV}$ und $\Delta \sigma \approx \pm 5^\circ$ (siehe dazu auch Kapitel 2.3 auf Seite 19) dafür verantwortlich ist, daß die relaxierte und die komprimierte Struktur nicht unterschieden werden können, wurden für beide Strukturen Simulationen mit höherer Energie- und Winkelauflösung durchgeführt. Bei Rechnungen mit höchster zur Zeit rechentechnisch sinnvoller Genauigkeit ($\Delta E = \pm 4 \text{ eV}$, $\Delta \sigma = \pm 2^\circ$, Berücksichtigung von Einfach- und Doppelstreuung) konnten zwar tendenzielle, jedoch keine signifikanten Unterschiede beim Vergleich der einzelnen Modulationsfunktionen untereinander festgestellt werden, auch dann nicht, wenn zusätzlich Spektren für einen Emissionswinkel von 75° zwischen Probe und Detektor in die theoretischen Spektrensätze mit einbezogen wurden.

Somit bleibt als Erklärung für die Ununterscheidbarkeit von relaxierter und komprimierter Struktur lediglich die Tatsache, daß das emittierende Sauerstoffatom und die streuenden Cu-Atome der obersten Lage auf annähernd derselben Höhe liegen. Um einen nennenswerten Beitrag dieser Atome zur Einfach- und Doppelstreuung zu erhalten, müßten bei guter Energie- und Winkelauflösung Spektren bei einem Einfall des Photonenstrahls nahezu parallel zur Oberfläche aufgenommen werden. Allerdings müßte selbst dann noch gezeigt werden, daß in diesem Fall die Simulationen mit vertretbarem Zeitaufwand durchgeführt werden können.

3.3.1.2 Direkte Methode

Zur Bestimmung eines Startmodells wurde wie üblich die in Kapitel 2.3.2 beschriebene direkte Methode angewandt. Die direkte Methode gibt die Streuer an, deren Streuverhalten von Einfachstreuung dominiert ist, also in der Regel die nächsten Nachbarn, für die ein experimentelles PhD-Spektrum in Rückstreugeometrie im Datensatz enthalten ist. Deshalb wurde als Ergebnis entweder ein Bild des Kupferatoms direkt unterhalb des emittierenden Sauerstoffs erwartet, da dies die Rückstreugeometrie für normale Emission ist, oder aber ein Bild

3 Cu {100}-O

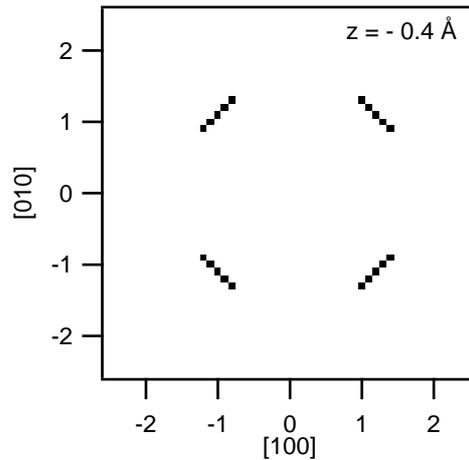


Abbildung 3.5: Ergebnis der Projektionsmethode mit den experimentellen Daten des Cu{100}- $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -O-Systems. Gezeigt ist ein Schnitt parallel zur Oberfläche, 0.4 \AA unterhalb des Emitters, der sich bei (0,0) befindet. Die Stellen, die einen hohen Überlapp der experimentellen Spektren mit den Einfachstreuersimulationen zeigen, liegen um 45° gedreht im Vergleich zur {100}-Oberfläche und sind unsinnig. Durch die Überlagerung der vier verschiedenen Domänen erhält man immer einen vierfach koordinierten Lochplatz, könnte also selbst bei einem sinnvollen Ergebnis keinen Hinweis auf die *missing-row* finden.

der nächsten Nachbarn in der ersten Lage, da diese dem Emitter am nächsten sind. Das Ergebnis zeigt jedoch einen vierfach-koordinierten Lochplatz, dessen nächste Nachbarn im Vergleich zur tatsächlichen {100}-Oberfläche um 45° gedreht sind, und ist damit nicht sinnvoll. Es ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Auch nach weiteren Versuchen, u. a. mit einer anderen Auswahl von experimentellen Spektren, konnte keine sinnvolle Ausgangsstruktur für die Vielfachstreuersimulationen gewonnen werden, und die Untersuchungen mit der Projektionsmethode an diesem System vorläufig eingestellt.

Nach der Strukturoptimierung mittels der Vielfachstreuersimulationen wurde die direkte Methode wieder aufgegriffen. Mit den zur endgültigen Struktur gehörigen theoretischen Spektren wurden dieselben Untersuchungen wie zuvor mit den experimentellen Spektren durchgeführt und auch deren Ergebnisse reproduziert, d. h. auch hier erhält man einen vierfach koordinierten Lochplatz, dessen nächste Nachbarn um 45° gegenüber einer {100}-Oberfläche gedreht sind. Da die direkte Methode im allgemeinen auf ein Spektrum in Rückstreugeometrie angewiesen ist, diese bei der bestimmten *missing-row* Struktur für die nächsten Nachbarn aber bei einem polaren Emissionswinkel von 85° zur Oberflächennormalen zu finden sind, während der experimentelle Datensatz lediglich bis zu Emissionswinkeln von 70° reicht, wurden zusätzlich theoretische Spektren in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung für einen Emissionswinkel von 80° berechnet und mit einem um diese Spektren vergrößerten theoretischen Datensatz die Projektionsmethode wiederholt. Mit diesem erweiterten Datensatz wurde die korrekte Lochplatzstruktur angezeigt (siehe Abb. 3.6).

Zusätzlich wurden auch noch theoretische Spektren berechnet, die nur Einfachstreuung berücksichtigen. Bei diesen Spektren sollte die Projektionsmethode in jedem Fall funktio-

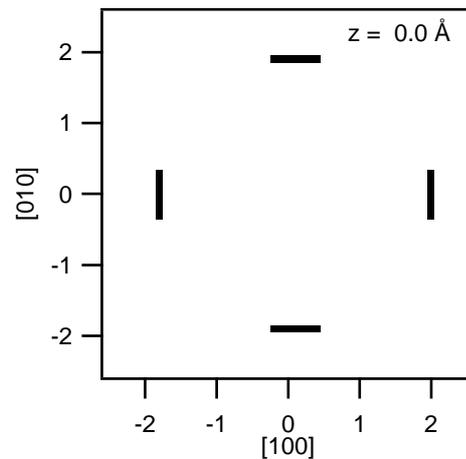


Abbildung 3.6: Ergebnis der Projektionsmethode für das Cu{100} ($\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$)R45°-O-System bei Verwendung von simulierten Spektren der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten *missing-row*-Struktur unter Hinzunahme von simulierten Spektren bei einem polaren Emissionswinkel von 80° zur Oberflächennormalen. Der Schnitt ist parallel zur Oberfläche und liegt auf der Höhe des Emitters.

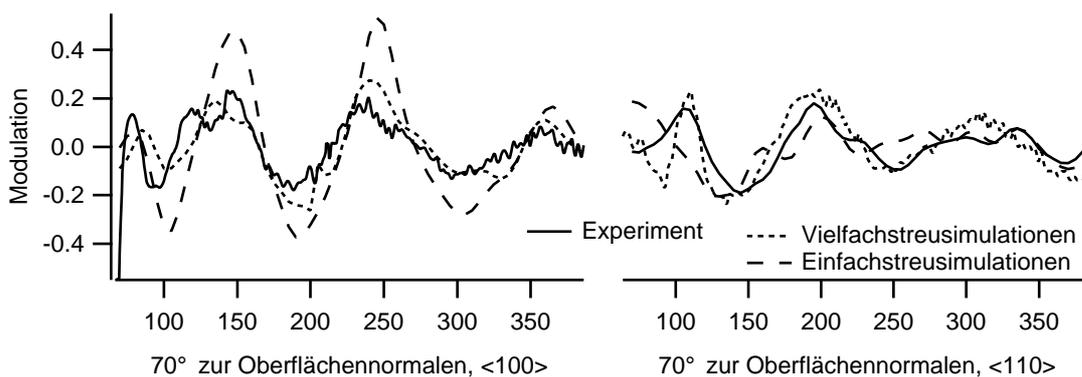


Abbildung 3.7: Vergleich der bei einem polaren Emissionswinkel von 70° in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung aufgenommenen experimentellen Spektren mit den entsprechenden durch Einfach- und Vielfachstreuungssimulationen berechneten der endgültigen Struktur. Während die simulierten Spektren der Einfachstreuungssimulationen starke Oszillationen in $\langle 100 \rangle$ -Richtung zeigen, dominieren in den experimentellen Spektren und denen der Vielfachstreuungssimulationen die Modulationen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

nieren, da sie auf der Näherung reiner Einfachstreuung basiert. In der Tat wird mit diesen Spektren, unter Verwendung einer dem experimentellen Datensatz entsprechenden Spektrenauswahl, ebenfalls die korrekte Struktur dargestellt. Ein Vergleich der experimentellen und der theoretischen Spektren für Einfachstreuungssimulationen bei einer Meßgeometrie mit einem polaren Emissionswinkel von 70° in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtung zeigt, daß Mehrfachstreuereignisse für das Versagen der direkten Methode bei dieser Struktur verantwortlich sind. Während bei den in Abb. 3.7 dargestellten Spektren die durch Einfachstreuungssimulationen gewonnenen eine sehr deutliche Periodizität in $\langle 100 \rangle$ -Richtung aufweisen, ist diese

3 Cu {100}-O

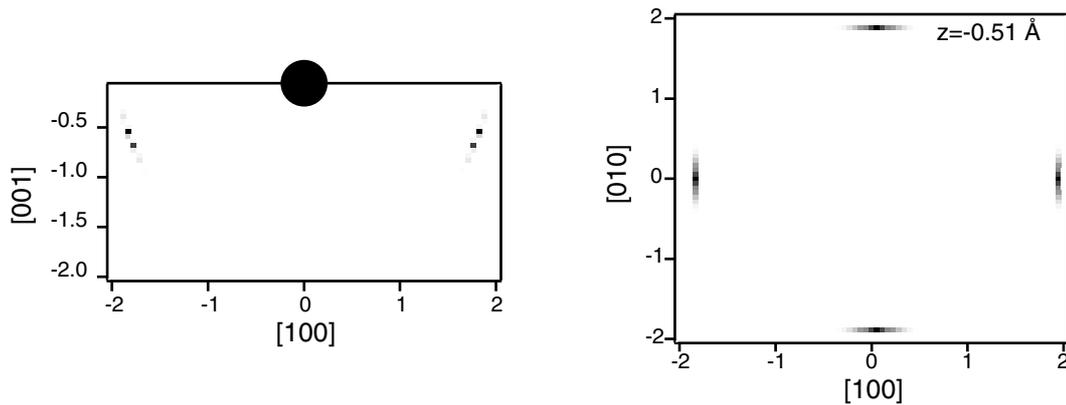


Abbildung 3.8: Ergebnis der Projektionsmethode für die niedrige Bedeckung des Cu{100}-O-Systems. *Links:* Schnitt senkrecht zur Oberfläche. Der schwarze Kreis zeigt die Position des Emitters bei (0,0). Die stärksten Rückstreuer scheinen sich etwa 0.5 \AA unterhalb der Oberfläche zu befinden. *Rechts:* Schnitt parallel zur Oberfläche, 0.51 \AA unterhalb des Emitters. Die Rückstreuung deutet auf einen Lochplatz hin.

bei den experimentellen und den mit Vielfachstreusimulationen berechneten Spektren wesentlich schwächer und wird von den Modulationen in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung überdeckt. Es scheint, daß je mehr der Emitters sich an die Oberfläche annähert oder in sie eindringt, Mehrfachstreueignisse zunehmend an Bedeutung gewinnen, und damit die Wahrscheinlichkeit für ein Versagen der Projektionsmethode immer größer wird.

3.3.2 Niedrige Bedeckung

Wie bei der hohen Bedeckung wurde für die niedrige Bedeckung zuerst die Projektionsmethode angewandt. Das in Abb. 3.8 dargestellte Ergebnis ist ein klarer Hinweis auf eine Adsorption des Sauerstoffs in einem vierfach koordinierten Lochplatz in einer Höhe von etwa 0.5 \AA über der Oberfläche.

Daraufhin wurden erste Simulationen mit einem diesem Ergebnis entsprechenden Modell durchgeführt. Dabei wurden der Cu-O Abstand sowie der Abstand der ersten beiden Cu-Lagen optimiert. Die Atomschwingungen des Emitters und der Streuer waren fest auf die der Debye-Temperatur des Volumenkristalls entsprechenden Amplituden gesetzt. Am Ende der Auswertung ergab sich ein Abstand von 0.58 \AA zwischen oberster Cu-Lage und dem Sauerstoff und ein Abstand zwischen erster und zweiter Cu-Lage von 1.95 \AA . Der R -Faktor von $R = 0.31$ war unbefriedigend. In Abb. 3.9 auf der nächsten Seite sind die experimentellen und die zugehörigen theoretischen Spektren für diese Struktur gezeigt. Man erkennt deutlich die schlechte Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten in der Richtung normaler Emission. Die im Vergleich viel zu starken Modulationen der Simulation in dieser Emissionsrichtung ließen sich unterdrücken, und der R -Faktor sich dadurch deutlich verbessern, indem man die Schwingungsamplituden des Substrats deutlich vergrößerte. Die sich dabei ergebenden Schwingungsamplituden waren aber zu groß, um noch physikalisch sinnvoll zu sein.

Die Tatsache, daß das experimentelle PhD-Spektrum in normaler Emissionsrichtung kaum Modulationen aufweist, wurde schon in der PhD-Untersuchung dieses Systems von Asen-

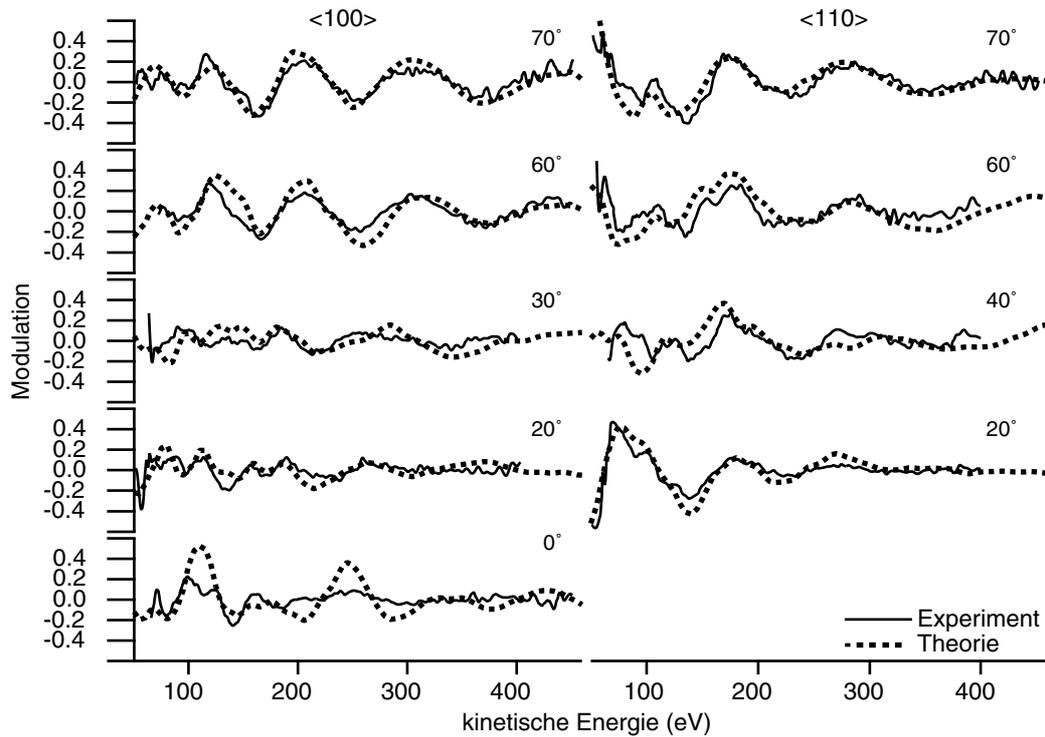


Abbildung 3.9: Vergleich von experimentellen und theoretischen PhD-Spektren der niedrigen Bedeckung des Cu{100}-O-Systems für einen vierfach koordinierten Lochplatz. Die schlechte Übereinstimmung des Spektrums in normaler Emission (0°) fällt besonders auf.

sio *et al.* [64] diskutiert. Als eine mögliche Begründung wurde dabei das gleichzeitige Auftreten der Strukturen der hohen und niedrigen Bedeckung vorgeschlagen. Eine Mischung von rekonstruierter und nichtrekonstruierter Phase konnte aber durch entsprechende Simulationen, bei denen auch das Mischungsverhältnis der beiden Phasen variiert wurde, ausgeschlossen werden. Ein anderer Vorschlag von Asensio *et al.* war eine mögliche Adsorption des Sauerstoffs außerhalb der hochsymmetrischen Lochplatzposition. Asensio *et al.* stand für die Analyse allerdings ausschließlich die Modulationsfunktion für normale Emission zu Verfügung. Die Untersuchung mit dem weit vollständigeren experimentellen Spektrensatz dieser Arbeit zeigt jedoch, daß ein Adsorptionsplatz niedriger Symmetrie wenig wahrscheinlich ist. Ein Verschieben des Sauerstoffs aus der vierfach koordinierten Lochplatzposition heraus führt z. B. sofort zu einer starken Dämpfung in den *off-normal*-Geometrien und damit zu einem schnellen Anstieg des *R*-Faktors über die Varianz für das einfache Lochplatzmodell. Dies steht im Widerspruch zu der SEXAFS-Untersuchung von Lederer *et al.* [66], die wie Asensio *et al.* eine Adsorption etwas außerhalb des Lochplatzes feststellen. Die Untersuchung von Lederer *et al.* wurde allerdings bei einer Bedeckung durchgeführt, bei der nach neueren Untersuchungen [70, 71] bereits teilweise die rekonstruierte Phase gebildet wird, so daß die Ergebnisse von Lederer *et al.* und dieser Arbeit nicht unbedingt miteinander vergleichbar sind.

Die starken Modulationen in den Geometrien mit großen polaren Emissionswinkeln, die

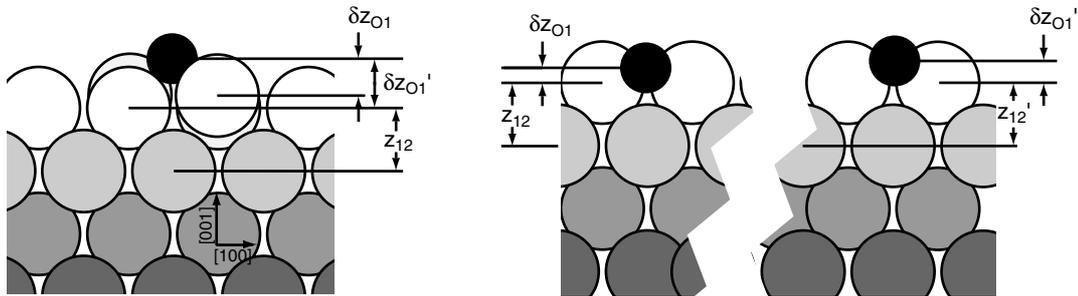


Abbildung 3.10: Seitenansicht des Verwerfungsmodells und des zwei-Höhen-Modells.

auch die Ergebnisse der Projektionsmethode dominieren, deuten auf eine Adsorptionsgeometrie hin, bei der die lateralen Abstände zu den nächsten Nachbarn wohldefiniert sind, jedoch ein gewisser Grad lokaler Unordnung auf der Oberfläche herrscht. Diese Annahme wird auch von der Tatsache unterstützt, daß bei der Aufnahme der Daten für diese Arbeit festgestellt wurde, daß sich die Breite der O 1s-Photoemissionslinie von 1.1 eV bei der niedrigen Bedeckung zu 0.8 eV FWHM bei der $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Phase verringert, was auf eine vergleichsweise bessere Ordnung der rekonstruierten Oberfläche schließen läßt. Deshalb wurde in einem nächsten Schritt in den Simulationen der vierfach koordinierte Lochplatz beibehalten, den nächsten Cu-Nachbaratomen in der ersten und zweiten Lage jedoch während der Optimierung mehr Freiraum gelassen. Hierbei ergab sich eine Struktur, bei der die O-Atome in vierfach koordinierten Lochplätzen adsorbieren, das Cu-Atom direkt unterhalb der O-Atome aber um 0.5 \AA zur Oberfläche hin verschoben ist. Diese starke Verwerfung der zweiten Lage ist physikalisch nicht sinnvoll, obwohl ihr R -Faktor gegenüber dem einfachen Lochplatz deutlich besser ist. Das Modell zeigt aber, daß Mehrfachstreuereignisse bzw. die Überlagerung verschiedener Streuereignisse für das Spektrum in normaler Emission von großer Bedeutung sind, da durch das Anheben des Cu-Atoms unterhalb des Emitters der Beitrag der Mehrfachstreuung zu diesem Spektrum erhöht wird.

Danach wurde mit zwei verschiedenen Modellen weitergearbeitet, dem *zwei-Höhen-Modell* und dem *Verwerfungsmodell*. Sie sind in Abb. 3.10 dargestellt. Das zwei-Höhen-Modell besteht aus zwei vierfach koordinierten Lochplätzen mit unterschiedlichen Höhen der O-Emitter, deren Beiträge inkohärent überlagert werden. Beim Verwerfungsmodell wurden die Höhen der nächsten Nachbarn des Emitters so angepaßt, daß jeweils die beiden „diagonal“ gegenüberliegenden Cu-Atome im Vergleich zur ersten Lage entweder nach außen relaxiert oder nach innen komprimiert sind. Bei beiden Modellen gibt es damit unterschiedliche Abstände zwischen dem Emitter und der ersten Lage der Cu-Atome.

Optimiert wurden in beiden Fällen die Abstände zwischen dem O-Emitter und der ersten Lage sowie der Abstand zwischen erster und zweiter Lage der Cu-Atome. Die Werte wurden dabei auf einen physikalisch sinnvollen Bereich beschränkt. Für das Verwerfungsmodell ergab sich ein R -Faktor von $R = 0.26$. Dabei ergaben sich für die unterschiedlichen δz_{O1} -Abstände die Werte $\delta z_{O1} = 0.52 \text{ \AA}$ und $\delta z'_{O1} = 0.73 \text{ \AA}$ und $z_{12} = 1.79 \text{ \AA}$. Die

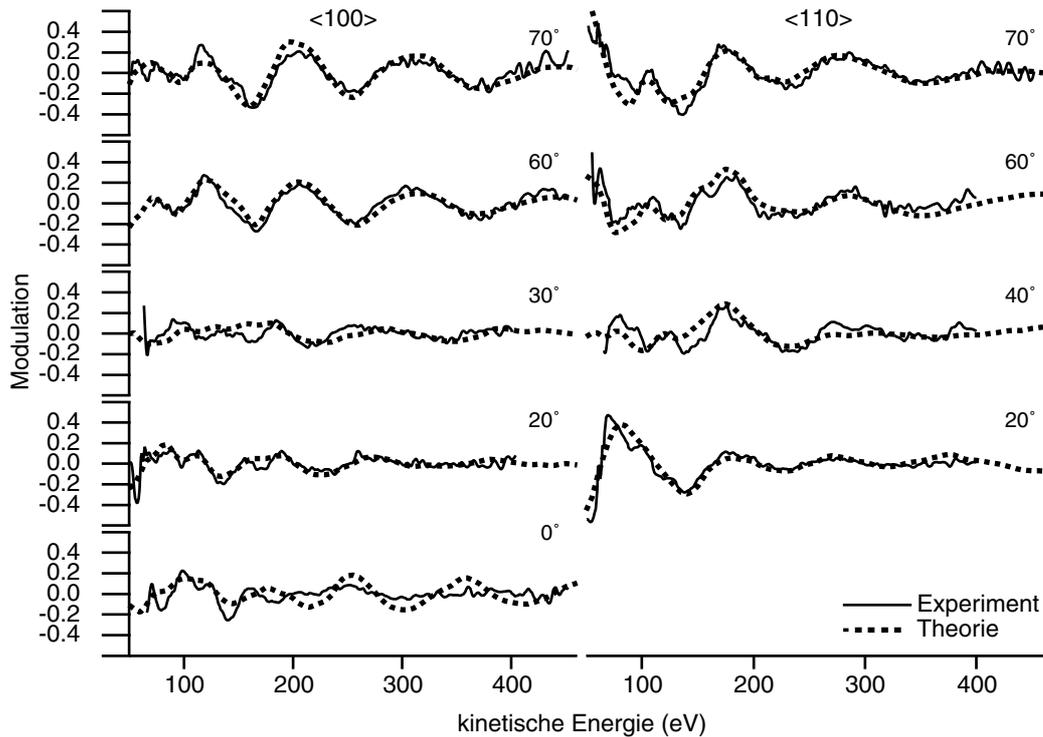


Abbildung 3.11: Vergleich von experimentellen und theoretischen Modulationsfunktionen für das zwei-Höhen-Modell der Cu{100}-O-Oberfläche bei niedriger Bedeckung (0.13 ML). Der R -Faktor ist $R = 0.19$.

Übereinstimmung in normaler Emissionsrichtung war allerdings auch hier eher schlecht. Beim zwei-Höhen-Modell erhielt man einen R -Faktor von $R = 0.19$, wobei die optimierten Werte $\delta z_{O1} = (0.41 \pm 0.05) \text{ \AA}$ und $z_{12} = (1.79 \pm 0.15) \text{ \AA}$ für den ersten Lochplatz, sowie $\delta z_{O1'} = (0.70 \pm 0.05) \text{ \AA}$ und $z'_{12} = (1.70 \pm 0.15) \text{ \AA}$ für den zweiten Lochplatz waren. Der Abstand der ersten zur zweiten Cu-Lage ist damit für beide Lochplätze leicht kontrahiert. Für den Adsorptionsplatz der näher an der Oberfläche liegt, wurde zusätzlich eine laterale Expansion der umliegenden Cu-Atome erlaubt, die jedoch nur $(0.04 \pm 0.04) \text{ \AA}$ betrug. Auch das Mischungsverhältnis der beiden verschiedenen Lochplätze wurde variiert, der optimale R -Faktor entspricht dabei einem Verhältnis von 1:1. Der Vergleich der theoretischen und experimentellen Spektren für das zwei-Höhen-Modell ist in Abb. 3.11 gezeigt.

Beide Modelle ergeben eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als das einfache Lochplatzmodell, wobei der R -Faktor des zwei-Höhen-Modells noch einmal deutlich besser ist als der des Verwerfungsmodells. Man muß jedoch berücksichtigen, daß in der Regel die Übereinstimmung von Theorie und Experiment mit jedem zusätzlichen variierten Parameter besser wird. Bei Strukturuntersuchungen gilt damit, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment verbessert wird, wenn man die Komplexität der Struktur erhöht. Überspitzt formuliert bedeutet dies, daß man immer einen guten R -Faktor erhalten kann, wenn man nur eine entsprechend komplizierte Adsorptionsgeometrie annimmt, also z. B. eine Überlagerung vieler verschiedener Adsorptionsplätze. Deshalb muß in einem solchen Fall besonders darauf geachtet werden, daß die vorgeschlagene Struktur

physikalisch sinnvoll ist, und daß sie mit anderen Untersuchungen des System, vor allem solchen, die mit anderen Methoden durchgeführt wurden, verträglich ist. Dies soll im weiteren für das zwei-Höhen-Modell getan werden.

Die EELS-Untersuchung von Wuttig *et al.* [57] beobachtete bei Bedeckungen unterhalb der für die Ausbildung der $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Phase nötigen Streckschwingungsmoden bei 345 cm^{-1} und 314 cm^{-1} . Die Mode bei 314 cm^{-1} war erst bei Bedeckungen ab 0.08 Monolagen zu sehen, die Mode bei 345 cm^{-1} schon bei kleineren Bedeckungen. Bei höheren Bedeckungen waren beide Moden zu sehen, wobei die Mode bei 314 cm^{-1} nun dominierte. Wuttig *et al.* schlußfolgerten, daß in den vom Sauerstoff besetzten Lochplätzen durch Verschiebung der umliegenden Cu-Atome eine starke laterale Spannung aufgebaut wird, die verhindert, daß weitere O-Atome in nahegelegenen Lochplätzen adsorbieren. Erst wenn diese weit auseinanderliegenden Adsorptionsplätze alle besetzt sind, werden weitere Lochplätze ohne diese Verschiebung der nächsten Nachbaratome besetzt, die dann im EELS-Spektrum als zweite Mode bei 314 cm^{-1} zu sehen sind. Diese Interpretation ist in guter Übereinstimmung mit dem zwei-Höhen-Modell, auch wenn dort lediglich Anzeichen für eine leichte Expansion der nächsten Cu-Nachbaratome zu erkennen sind. Wuttig *et al.* sehen die Besetzung des zweiten Lochplatztyps ab einer Bedeckung von mehr als 0.10 Monolagen. Die in dieser Arbeit für die Strukturbestimmung verwendeten PhD-Spektren wurden alle bei einer Bedeckung von 0.13 Monolagen aufgenommen, wo Wuttig *et al.* eine Besetzung beider Lochplatzgeometrien voraussagen. Doch wurde auch ein PhD-Spektrum in normaler Emissionsrichtung bei einer Bedeckung von 0.08 Monolagen aufgenommen, das abgesehen von einem deutlich schlechteren Signal-/Rauschverhältnis mit dem bei 0.13 Monolagen aufgenommenen Spektrum, also mit dem zwei-Höhen-Modell, übereinstimmt. Laut Wuttig *et al.* sollte hier jedoch nur eine Adsorptionsplatzgeometrie besetzt sein. Aufgrund der relativ schlechten Qualität der PhD-Daten bei 0.08 Monolagen Bedeckung kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß es doch kleinere Unterschiede zu den bei 0.13 Monolagen Bedeckung aufgenommenen Daten geben könnte. Vielleicht ist die Besetzung der unterschiedlichen Adsorptionsplätze bei diesen kleinen Bedeckungen aber auch von der genauen Präparationsmethode der Oberfläche abhängig. Dann ließen sich die Unterschiede zwischen dieser Arbeit und den Ergebnissen von Wuttig *et al.* damit erklären.

Eine weitere Referenz für die Einschätzung der Plausibilität des zwei-Höhen-Modells sind die STM-Untersuchungen von Fujita *et al.* [70] und Tanaka *et al.* [71]. In diesen Arbeiten wird bei niedrigen Bedeckungen die Bildung von sehr kleinen $c(2 \times 2)$ -Inseln beobachtet. Fujita *et al.* zeigten durch Simulationen, daß sich bei entsprechender Anordnung dieser Inseln eine $c(2 \times 2)$ -LEED-Struktur erhalten läßt. Durch die Vielzahl der Inseln ergeben sich für die O-Atome Adsorptionsplätze entweder am Rand oder im Zentrum der Inseln. Damit lassen sich die zwei in den EELS-Untersuchungen beobachteten Schwingungsmoden Rand- und Zentrumsplätzen in den Inseln zuordnen. Genau genommen müßte man bei den Randplätzen auch noch zwischen Plätzen an einer Kante und in den Ecken einer Insel unterscheiden. Dies ließe sich durchaus auch mit den EELS-Untersuchungen von Wuttig *et al.* vereinbaren, da deren Auflösung nicht hoch genug war, um solche feinen Unterschiede zu trennen. Auch würde sich mit einem noch komplizierteren als dem zwei-Höhen-Modell mit Photoelektronenbeugung wahrscheinlich ein noch besserer R -Faktor erzielen lassen, doch ist es fragwürdig, ob diese Verbesserung die Einführung einer ganzen Reihe zusätzlicher Strukturparameter rechtfertigen würde, da das zwei-Höhen-Modell als vereinfachte Beschreibung der kleinen $c(2 \times 2)$ -Domänen bereits auszureichen scheint.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorption von O auf Cu{100} bei niedriger und hoher Bedeckung untersucht. Bei der $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -Phase der Sättigungsbedeckung von 0.50 ML wurde dabei das *missing-row*-Modell, bei dem jede vierte Reihe der Cu-Atome an der Oberfläche fehlt, bestätigt. Dabei wird eine Relaxation der Cu-Atome am Rand der *missing-row* in Richtung der fehlenden Cu-Atome von (0.29 ± 0.10) Å beobachtet. Der Sauerstoff nimmt einen – bei vollständiger {100}-Oberfläche – einem vierfach koordinierten Lochplatz entsprechenden Adsorptionsplatz ein. Er liegt jedoch außergewöhnlich tief in der Oberfläche und die benachbarten zentralen Cu-Atome liegen sogar $(0.09^{+0.16}_{-0.19})$ Å oberhalb Sauerstoffs. Sein Abstand zur zweiten Lage Cu beträgt (2.05 ± 0.04) Å. Die Cu-Atome an der *missing-row* sind um (0.17 ± 0.10) Å zur *missing-row* relaxiert. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [59, 60, 62, 64, 66].

Die Adsorptionsgeometrie der nichtrekonstruierten Oberfläche wurde bei einer Bedeckung von 0.13 ML untersucht. Dabei ergab ein Modell mit einer Adsorption des Sauerstoffs in vierfach koordinierten Lochplätzen eine mäßige Übereinstimmung. Die in einer früheren PhD-Untersuchung und einer SEXAFS-Untersuchung vorgeschlagenen Adsorptionsplätze leicht außerhalb des vierfach koordinierten Lochplatzes [64, 66] konnten in dieser Untersuchung ausgeschlossen werden. Der Abstand des Sauerstoffs zur Oberfläche beträgt etwa 0.6 Å. Für einen wirklich guten Fit an die experimentellen Daten muß diese einfache Lochplatzstruktur jedoch modifiziert werden. So wird ein Modell mit zwei verschiedenen, sich im Cu-O-Abstand unterscheidenden Lochplätzen, mit Abständen zwischen Sauerstoff und erster Lage von 0.41 Å und 0.70 Å vorgeschlagen. Dieses Modell trägt der von den experimentellen Daten verlangten Uneindeutigkeit des Abstands zwischen Sauerstoff und der ersten oder zweiten Lage Cu-Atome Rechnung. Es ist auch mit früheren EELS-Untersuchungen [57] verträglich, und die unterschiedlichen Abstände lassen sich im Hinblick auf neuere STM-Untersuchungen als Zentral- und Randplätze kleiner $c(2 \times 2)$ -Strukturen auf der Oberfläche interpretieren. Es ist gut möglich, daß die tatsächliche Struktur weitaus mehr unterschiedliche Adsorptionsgeometrien aufweist, aber dieses zwei-Höhen-Modell ergibt mit einem Parametersatz sinnvoller Größe eine ausreichende Beschreibung der experimentellen Daten dieser und auch neuerer STM-Untersuchungen [70, 71].

3 Cu {100}-O

4 Pd {110}–CO

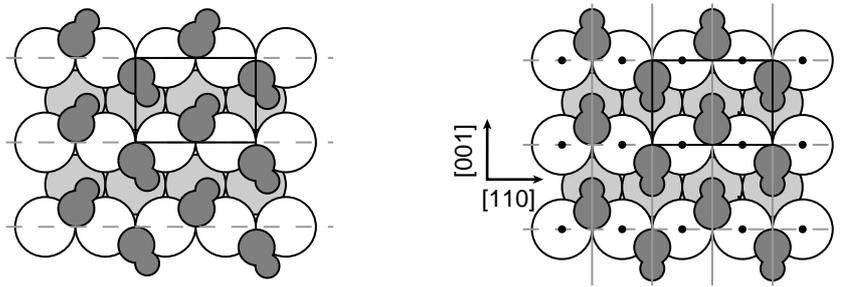
4.1 Einleitung

Palladium ist schon lange als sehr guter Katalysator bekannt und wurde vielfach untersucht. Dabei war und ist die Oxidation von CO zu CO₂ über einem Pd-Katalysator von besonderem Interesse, nicht zuletzt aufgrund ihrer großen Bedeutung beim Bau von Katalysatoren für die Abgase von Kraftfahrzeugen in der Automobilindustrie. Hierbei gilt Pd als einer der besten Katalysatoren für diese Reaktion. Es ist jedoch auch bekannt, daß Pd-Katalysatoren anfällig für Verunreinigungen sind, weshalb sich in heutigen Katalysatoranlagen in Kraftfahrzeugen neben Pd meist zusätzlich eine Mischung aus verschiedenen Metallen wie Pt und Rh befindet, die aber weniger aktiv sind [74]. Für eine gezielte Verbesserung der Ausbeute und der Robustheit von Katalysatorsystemen ist ein detailliertes Verständnis der Reaktionsabläufe auf der Oberfläche des Katalysators Voraussetzung. In diesem Fall bedeutet dies unter anderem, daß bekannt sein muß, in welcher räumlichen Struktur das CO auf der Oberfläche adsorbiert ist, bevor es mit angebotenenem O₂ zu CO₂ reagiert. Studien im Ultrahochvakuum können hierzu wertvolle Hinweise liefern.

Bereits im Jahr 1969 untersuchten Ertl und Rau die Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Palladium {110}-Oberfläche mit LEED. Sie stellten dabei fest, daß sich in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperatur unterschiedliche Beugungsbilder ergaben [75]. Insbesondere bei der Sättigungsbedeckung beobachteten sie eine (2 × 1)-Struktur. Conrad *et al.* präzisierten diese Beobachtung 5 Jahre später mit der Feststellung, daß bei der (2 × 1)-Überstruktur die Intensität der ($\pm\frac{1}{2}, 0$) LEED-Reflexe in der [110]-Richtung reproduzierbar deutlich niedriger als die der restlichen Reflexe der Überstruktur war, bzw. diese teilweise überhaupt nicht zu erkennen waren [76]. Dieselbe Beobachtung war auch auf anderen {110}-Metalloberflächen wie z. B. Nickel und Platin gemacht worden. 1975 schlug Lambert aufgrund dieser Ergebnisse vor, daß die {110}-Oberflächen dieser Metalle bei der Adsorption von CO eine Struktur mit $p1g1$ -Symmetrie bilden, die zu der beobachteten Auslöschung der LEED-Reflexe führen würde [77]. Bei der $p1g1$ -Symmetrie ist bei einem rechtwinkligen Gitter lediglich eine Gleitspiegelung als Symmetrioperation erlaubt. Ein Beispiel ist in Abb. 4.1a auf der nächsten Seite gezeigt. Nishijima *et al.* merkten 1981 an, daß eine Oberfläche mit $p2mg$ -Struktur ebenfalls zu einer Auslöschung der ($\pm\frac{1}{2}, 0$)-Reflexe führt [78]. In dieser Symmetriegruppe existieren zusätzlich zu den Gleitspiegelungen noch eine Spiegelebene und ein Drehzentrum für zweiwertige Drehungen (siehe Abb. 4.1b).

Nach der Veröffentlichung von Lambert wandte sich das Interesse eine Zeitlang hauptsächlich der CO-Adsorption auf anderen Metallen, bzw. anderen Facetten der Pd-Oberfläche zu (siehe z. B. [79]). Dabei wiesen Riedel und Menzel nach, daß bei der CO-Adsorption auf Ni{110} tatsächlich die von Nishijima vorgeschlagene Spiegelebene existiert, und es sich bei dem zugehörigen LEED-Bild um eine (2 × 1) $p2mg$ -Struktur handeln muß [80].

4 Pd {110}-CO



a: $(2 \times 1)p1g1$ -Symmetrie: Bei einer rechtwinkligen Einheitszelle sind lediglich Gleitspiegelungen erlaubt.

b: $(2 \times 1)p2mg$ -Symmetrie: Zusätzlich zu den bei $p1g1$ erlaubten Symmetrieeoperationen existieren hier eine Spiegelachse und ein Drehzentrum für zweiwertige Drehungen.

Abbildung 4.1: Beispiele für Oberflächen mit $(2 \times 1)p1g1$ und $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur. Neben den Einheitszellen (schwarze Rechtecke) sind Spiegelachsen (grau, durchgezogen), Gleitspiegelachsen (grau, gestrichelt) und Drehzentren (schwarze Punkte) eingezeichnet.

Mitte der achtziger Jahre gab es dann beginnend mit der Arbeit von Chesters *et al.* [81] wieder eine ganze Reihe von Veröffentlichungen über das System Pd{110}-CO. Chesters *et al.* stellten bei ihrer EELS-Untersuchung für die $(2 \times 1)p1g1$ -Phase Hinweise auf die Adsorption von CO in mindestens zwei unterschiedlichen zweiwertigen Brückenplätzen fest. Sie schlugen in Analogie zur Adsorption von CO auf Ni{110} eine Zickzack-Anordnung der CO-Moleküle in den Brückenplätzen der $\langle 110 \rangle$ -Reihen vor (*short-bridge*). Dabei sind die CO-Moleküle abwechselnd in $[001]$ - und $[00\bar{1}]$ -Richtung ausgerichtet, wodurch sich eine $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur ergibt.

In den Jahren darauf wurden die unterschiedlichen Phasen des Pd{110}-CO-Systems in Abhängigkeit von ihrer Bedeckung und der Temperatur eingehend mit verschiedenen Methoden untersucht [82, 83] und schließlich von Raval *et al.* ein Modell für die unterschiedlichen Stufen der Adsorption von CO auf Pd{110} vorgestellt [84, 85]. Nach diesem Modell, das auch heute noch akzeptiert ist, wird die Adsorption von CO auf Pd{110} in drei Stufen eingeteilt: bei einer CO-Bedeckung zwischen 0 und 0.3 Monolagen (ML) adsorbiert CO ungeordnet. LEED zeigt dabei immer noch die (1×1) -Struktur der sauberen Pd-Oberfläche, allerdings mit zunehmender Hintergrundintensität. Oberhalb einer Bedeckung von 0.3 ML bildet sich langsam eine durch das CO induzierte *missing-row*-Rekonstruktion aus, die bei 0.75 ML die ganze Oberfläche bedeckt. Die zugehörige LEED-Struktur ist (4×2) . Die Sättigungsbedeckung ist bei 1 ML erreicht. Dabei wird die *missing-row*-Rekonstruktion wieder aufgehoben, und es bildet sich die bekannte $(2 \times 1)p1g1$ - bzw. $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur aus. Raval *et al.* zeigten auch, daß die *missing-row*-Rekonstruktion erst bei Temperaturen von ≈ 250 K und höher auftritt bzw. aufgehoben wird. Die *missing-row*-Rekonstruktion wurde anschließend in einer LEED-Untersuchung von Hu *et al.* bestätigt [86].

Eine Tensor-LEED-Untersuchung von Wander *et al.* stellte 1993 erstmals eine Adsorption des Kohlenmonoxids *atop* der Pd-Atome fest [87]. Die meisten Untersuchungen bis dahin waren von einer Adsorption in einer *short-bridge*-Position, d. h. in den Brückenplätzen zwi-

schen den Pd-Atomen der $\langle 110 \rangle$ -Reihen, ausgegangen [81, 84]. Eine darauffolgende Untersuchung mit Photoelektronenbeugung im *scanned-angle mode* von Locatelli *et al.* ergab wieder einen Adsorptionsplatz nahe den Brückenplätzen [88, 89].

Die Adsorption des Kohlenmonoxids in *short-bridge*-Plätzen wurde inzwischen in mehreren theoretischen Untersuchungen mit unterschiedlichen Verfahren bestätigt [90–94]. Auch experimentell wurden mit XPS Hinweise auf eine *short-bridge*-Struktur gefunden [90, 95]. An quantitativen experimentellen Strukturuntersuchungen gibt es jedoch nach wie vor nur die beiden widersprüchlichen Ergebnisse von Wander *et al.* und Locatelli *et al.*. Außerdem ist auch die Frage der Symmetrie der Oberfläche nicht geklärt. Wahrscheinlich im Hinblick auf die Ergebnisse der Untersuchungen von Ni{110}-CO gehen dabei viele Gruppen von einer *p2mg*-Symmetrie aus, ohne daß diese bisher eindeutig nachgewiesen wurde [95–97]. Eine Untersuchung mit Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* hat das Potential, die Diskussion um eine Adsorption in einem *atop*- oder *short-bridge*-Platz zu beenden. Sie kann auch als wertvoller Vergleich für die neueren theoretischen Untersuchungen dienen und zusätzlich indirekt die Symmetrie der Oberfläche untersuchen.

4.2 Experimentelles

Die PhD-Messungen für das System Pd{110}-CO wurden am Undulatorstrahlrohr 7.0.2 der *Advanced Light Source* in Berkeley, USA, durchgeführt. Der Pd-Kristall wurde vor dem Einbau in die Experimentierkammer wie in Kapitel 3.2 beschrieben präpariert. Zur Säuberung der Oberfläche wurde er im Vakuum durch Ionenätzen mit Ar^+ -Ionen bei einem Ar-Hintergrunddruck von $3 \cdot 10^{-5}$ Torr ($= 2.2 \cdot 10^{-5}$ mbar), einer Ionenenergie von 1 kV und einem Emissionsstrom von 25 mA mit anschließendem kurzzeitigen Erhitzen auf ≈ 970 K gereinigt. Zur Beseitigung von C-Rückständen wurde der Kristall in einer O_2 -Atmosphäre bei einem O_2 -Hintergrunddruck von $7.5 \cdot 10^{-8}$ mbar für 5 Minuten auf einer Temperatur von etwa 820 K gehalten. Danach wurde der Kristall kurzzeitig auf ≈ 910 K erhitzt um eventuell zurückgebliebenen Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen. Anschließend waren mit Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung keine Verunreinigungen zu erkennen, und die Oberfläche zeigte ein scharfes (1×1) -LEED-Bild.

Zur Präparation des Pd{110}-CO-Systems wurde der Kristall mit flüssigem Stickstoff auf ≈ 160 K gekühlt. Da zu Beginn jeder Meßschicht bzw. nach jeder Reinigung der Probenoberfläche durch Ionenätzen, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden mußte, der N_2 -Kühlfinger neu befüllt werden mußte, dauerte der erstmalige Kühlvorgang länger. In diesem Fall wurde nach Erreichen der Temperatur von 160 K die Probe noch einmal kurz auf ≈ 670 K erhitzt, um möglicherweise aus dem Hintergrund adsorbiertes CO-Gas von der Probenoberfläche zu entfernen. Anschließend wurden nach Erreichen einer Temperatur von 170 K $4 \cdot 10^{-6}$ mbar \cdot s CO-Gas dosiert, womit die Sättigungsbedeckung der Oberfläche von 1 ML erreicht wurde. Mit LEED konnte anschließend die (2×1) *p1g1*-Struktur beobachtet werden. Hochaufgelöste XPS-Messungen zeigten bei dieser Sättigungsbedeckung eine leichte Schulter der C 1s-Photoemissionslinie bei einer um etwa 0.2 eV höheren Bindungsenergie, die bei den PhD-Spektren nicht aufgelöst werden konnte. Die große Intensität der Synchrotronstrahlung an der Probe führte zu einem schnellen Anwachsen einer zweiten C 1s-Photoemissionslinie bei einer um ≈ 1.8 eV niedrigeren Bindungsenergie. Um dies zu verhindern, mußte der Photonenstrahl stark defokussiert werden. Daraufhin war die Intensität

4 Pd {110}-CO

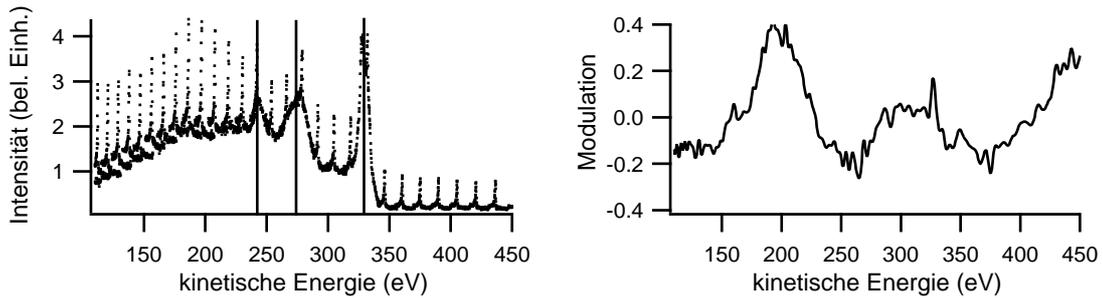


Abbildung 4.2: Vergleich des experimentellen Spektrums und der daraus resultierenden Modulationsfunktion für normale Emission. Die Augerstrukturen bei 240 eV, 270 eV und 325 eV können bei der Integration nahezu artefaktfrei behandelt werden.

der zweiten Photoemissionslinie selbst nach Aufnahme eines vollständigen PhD-Spektrums vernachlässigbar. Die starke Defokussierung des Photonenstrahls führte jedoch zu einer drastischen Verringerung der Zählrate am Analysator, weshalb die PhD-Spektren ein vergleichsweise schlechtes Signal-/Rauschverhältnis aufweisen.

Die PhD-Messungen wurden bei einer Temperatur von ≈ 150 K durchgeführt. Es wurden PhD-Spektren für die C 1s-Photoemissionslinie in den $\langle 110 \rangle$ -, $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Azimuten für polare Emissionswinkel zwischen 0° und 60° aufgenommen. Der aufgezeichnete Energiebereich erstreckte sich dabei in der Regel von 70–450 eV. Aufgrund eines Defekts am Elektronenenergieanalysator konnten aber Energien unterhalb von ≈ 110 eV nicht für die Auswertung verwendet werden. Um den Einfluß von Strahlschäden zu minimieren, wurde nach den einzelnen PhD-Messungen die Probenposition geringfügig geändert. Es konnten keine PhD-Spektren für die O 1s-Linie aufgenommen werden, da sie zu sehr von der benachbarten Pd $3p_{3/2}$ -Linie überlagert wurde.

4.3 Strukturanalyse

Die experimentellen Daten wurden wie in Kapitel 2.2.3 angegeben integriert. Die von den $M_{45}N_1N_{45}$ -, $M_{45}N_{23}N_{45}$ - und $M_5N_{45}N_{45}$ -Augerlinien des Palladiums herrührenden, in den experimentellen Spektren deutlich sichtbaren Strukturen bei etwa 240 eV, 270 eV und 325 eV kinetischer Energie konnten so behandelt werden, daß keine störenden Artefakte in den Modulationsfunktionen zurückblieben (Abb. 4.2). Die erhaltenen Modulationsfunktionen sind durch das mäßige Signal-/Rauschverhältnis der PhD-Spektren relativ verrauscht und zeigen mit Ausnahme der Spektren bei Emissionswinkeln von 0° (normale Emission) und 10° zur Oberflächennormalen nur relativ geringe Modulationen. Die Anwendung der direkten Methode ergab keine Hinweise auf die mögliche Adsorptionsgeometrie. Dies war nicht weiter überraschend, da bereits bei früheren PhD-Untersuchungen festgestellt wurde, daß die Projektionsmethode bei Palladium nur bedingt funktionsfähig ist. Dies wird auf ein lokales Maximum der Streufaktoren von Palladium zurückgeführt, das sich nicht in Rückstreurichtung befindet, wie von der direkten Methode vorausgesetzt [98]. Nach längeren erfolglosen Optimierungsversuchen für einen größeren Datensatz wurde der für die Auswertung verwendete Datensatz auf die 5 Spektren mit den stärksten Modulationen eingeschränkt. Diese liegen vornehmlich im $\langle 110 \rangle$ -Azimut der Oberfläche. Ansonsten war im Datensatz lediglich

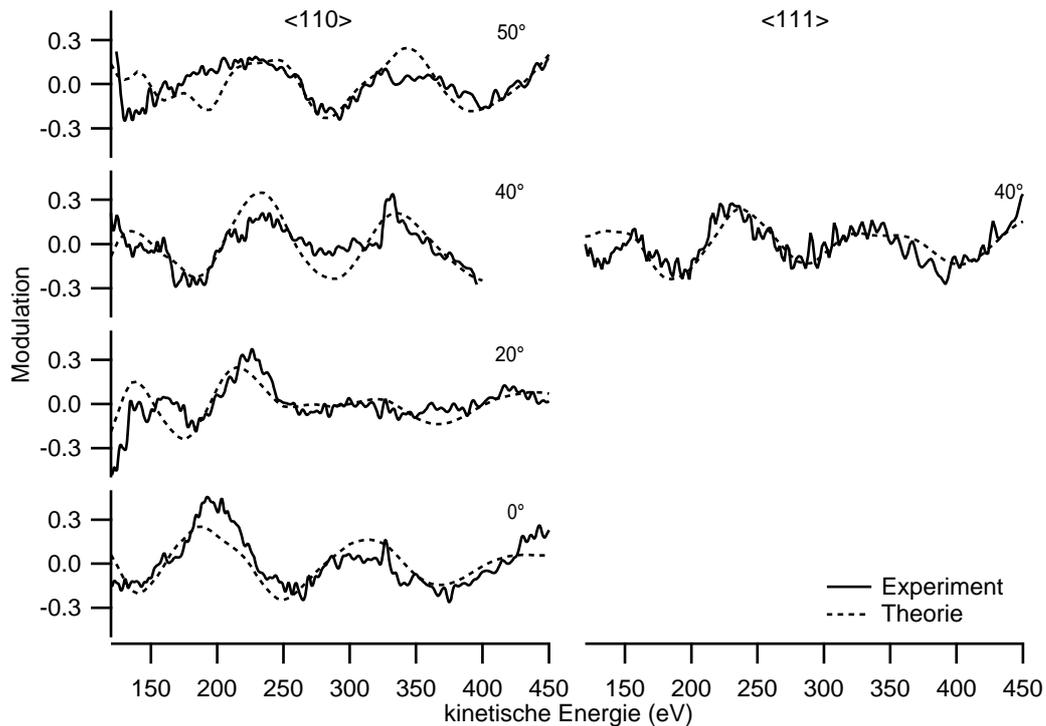


Abbildung 4.3: Vergleich der theoretischen und experimentellen Spektren für den *short-bridge*-Adsorptionsplatz des Systems Pd{110}-CO. Die Übereinstimmung ist mit einem R -Faktor von $R = 0.31$ eher mittelmäßig.

ein Spektrum in $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Im Rahmen der Optimierung wurden zunächst verschiedene mögliche Adsorptionsplätze aus der Literatur untersucht. Ausgehend von einer Bindung über das C-Atom wurde dabei eine Adsorption des CO *atop*, in einem Brückenplatz zwischen den Pd-Reihen (*long-bridge*) und im Brückenplatz zwischen den Pd-Atomen der Pd-Reihen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung (*short-bridge*) untersucht. Nach einer Abrasterung des Parameterraums für die wichtigsten Bindungsparameter (Bindungslänge des C-Atoms zum nächsten Pd-Atom und zugehöriger Bindungswinkel) bei einer festen Orientierung des CO-Moleküls wurden für alle drei Adsorptionsplätze verschiedene Parameter mit dem Marquardt-Verfahren optimiert. Die Optimierung der Adsorptionsplätze *atop* und *long-bridge* ergab dabei R -Faktoren in der Größenordnung von $R \approx 0.6$, während für die *short-bridge*-Geometrie in diesem Stadium ein R -Faktor von $R \approx 0.4$ erreicht wurde. Damit ist eine Adsorption in *atop*- und *long-bridge*-Geometrie ausgeschlossen, und im folgenden wurde ausschließlich die *short-bridge*-Struktur weiter untersucht.

Die Optimierung der *short-bridge*-Struktur führte zu einem unterdurchschnittlich guten R -Faktor von $R = 0.31$. Die dazugehörigen Spektren sind in Abb. 4.3 gezeigt. Die Definition der Parameter zeigt Abb. 4.4 auf der nächsten Seite. Im Laufe der Optimierung wurde eine Vielzahl von Modifikationen der *short-bridge*-Struktur durchgeführt, um diesen R -Faktor zu verbessern. Dabei wurden zum einen laterale Verschiebungen der 1. und 2. Lage Pd-Atome

4 Pd {110}-CO

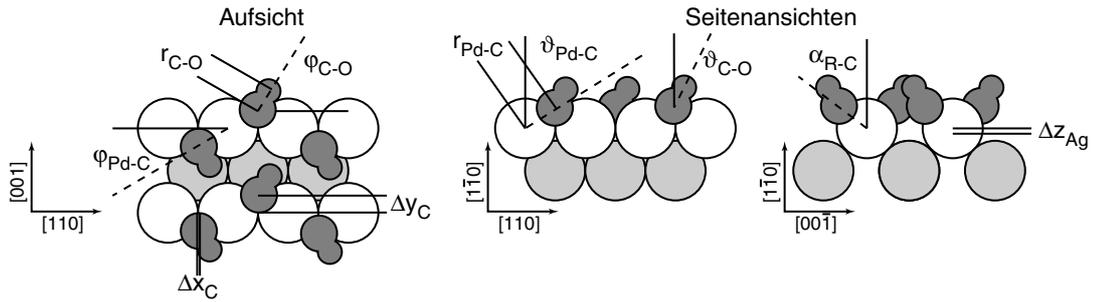


Abbildung 4.4: Bestimmte Adsorptionsstruktur des Systems Pd{110}-CO. Das Kohlenmonoxid adsorbiert mit dem Kohlenstoff nahezu in der Spiegelebene zwischen den Pd-Atomen. Die Orientierung des Sauerstoffs zerstört die $p2mg$ -Symmetrie, doch sind die Fehlergrenzen mit der $p2mg$ -Symmetrie verträglich. α_{R-C} ist der Winkel zwischen den Reihen der Pd-Atome und dem Kohlenstoff. Der gezeigte Winkel ϑ_{Pd-C} ist eine Projektion des tatsächlichen Winkels. Die zu den Parametern zugehörigen Werte sind in Tab. 4.1 auf der nächsten Seite aufgelistet.

berücksichtigt, die mit einer $p1g1$ - bzw. $p2mg$ -Symmetrie verträglich sind. Eine Auslenkung aus den zum Volumenkristall zugehörigen Positionen führte aber eher zu einer Verschlechterung des R -Faktors. Auch die Amplituden der Atomschwingungen wurden optimiert. Dabei wurde zwischen den Schwingungen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome unterschieden. Bei den Pd-Atomen wurde für die dem Kohlenstoff nächsten Pd-Atome, für die der Oberfläche und die Pd-Atome des Volumenkristalls je eine eigene Schwingungsamplitude berücksichtigt. Im Laufe der Optimierung wurden neben isotropen Schwingungen aller Atome auch anisotrope Schwingungen der Kohlenstoffatome untersucht, bei denen zwischen Schwingungsamplituden in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 001 \rangle$ -Richtung unterschieden wurde. Dies hatte bei anderen mit PhD untersuchten Systemen teilweise zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung geführt [35]. Hierzu wurde vom Modell korrelierter Schwingungen, bei dem der Emittter eine feste Schwingungsamplitude von 0 \AA^2 besitzt, und die Schwingungsamplituden der restlichen Atomtypen relativ zum Emittter bestimmt werden, zu einem Modell unkorrelierter Schwingungen gewechselt, bei denen jeder Atomtyp eine Schwingungsamplitude größer 0 besitzt. Es konnte jedoch auch damit keine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt werden. Einzig eine Optimierung der C-O-Bindungslänge führte zu einer Verringerung des R -Faktors auf bis zu $R = 0.22$. Dies führte jedoch zu einer physikalisch nicht sinnvollen C-O-Bindungslänge von 0.95 \AA . Ein Vergrößern dieses Abstands führte zu einem monotonen Anstieg des R -Faktors. In der bestimmten Struktur ist dieser Wert deshalb auf 1.15 \AA fixiert. Dieser Wert wurde auch in anderen Untersuchungen dieses Systems verwendet [88, 89] und stellt eine sinnvolle Untergrenze für die C-O-Bindungslänge bei der Adsorption auf einer Oberfläche im Vergleich zur Bindungslänge in der Gasphase von 1.13 \AA [99] dar. In der Zusammenstellung der bestimmten Werte für die Strukturparameter (Tab. 4.1 auf der nächsten Seite) wird aus diesem Grund kein Fehlerbalken für diesen Wert angegeben. Der Wert konnte jedoch bis auf 1.4 \AA vergrößert werden, ohne daß der R -Faktor über die Varianz hinaus anstieg.

Versuche, die Korrelationen und Fehler wie in Kapitel 2.3.3 angegeben für alle Strukturparameter über die Hesse-Matrix Methode zu bestimmen, scheiterten immer wieder an negativen Eigenwerten der Hesse-Matrix. Erst nach Entfernen des Parameters φ_{C-O} aus dem für

Tabelle 4.1: Bestimmte Strukturparameter für das System Pd {110}-CO. Δx_C und Δy_C beziehen sich auf die Abweichung der C-Position von der Symmetrieposition mittig zwischen zwei Pd-Atomen entlang der Pd-Reihen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. α_{R-C} ist zur besseren Vergleichbarkeit mit den Werten aus der Literatur angegeben und errechnet sich aus den Pd-C-Parametern. Seine Fehlergrenzen wurden gemäß Kapitel 2.3.3 durch Berechnung einzelner R -Faktoren direkt bestimmt. Die Definition der Parameter ist aus Abb. 4.4 auf der vorherigen Seite ersichtlich.

Parameter	bestimmter Wert
r_{Pd-C}	$(1.97 \pm 0.03) \text{ \AA}$
ϑ_{Pd-C}	$44.3^\circ \pm 1.1^\circ$
φ_{Pd-C}	$19^\circ \pm 3^\circ$
r_{C-O}	1.15 \AA (fixiert)
ϑ_{C-O}	$22^\circ \pm 5^\circ$
φ_{C-O}	60_{-20}^{+40}
Δx_C	$(0.06_{-0.07}^{+0.02}) \text{ \AA}$
Δy_C	$(0.45 \pm 0.07) \text{ \AA}$
Δz_{Pd}	$(0.07 \pm 0.02) \text{ \AA}$
α_{R-C}	$17^\circ \pm 2^\circ$

die Berechnung der Hesse-Matrix verwendeten Datensatz konnten die Korrelationen berechnet werden. Höchstwahrscheinlich ist die Ursache hierfür die Tatsache, daß die Fehlerbalken von φ_{C-O} stark asymmetrisch sind, und damit die für die Berechnung der Hesse-Matrix notwendige Bedingung einer nahezu parabolischen Form des Minimums im Parameterraum zu stark verletzt wird. Die Auswertung der Hesse-Matrix ergab erwartungsgemäß starke Korrelationen zwischen ϑ_{Pd-C} und φ_{Pd-C} ($\approx 75\%$). Starke Korrelationen ($\approx 60\%$) zwischen der Position des C-Atoms und der Höhe des nächsten Pd-Nachbaratoms (eine laterale Verschiebung des Palladiums wurde bei dieser Rechnung nicht berücksichtigt) zeigen einmal mehr die hohe Empfindlichkeit von PhD auf die Abstände zu den nächsten Nachbarn und das Abnehmen dieser Empfindlichkeit bei Abständen, die über den nächsten Nachbarn hinaus gehen.

Der bestimmte Adsorptionsplatz des C-Atoms liegt der Spiegelebene in $\langle 001 \rangle$ -Richtung zwischen den Atomen der Pd-Reihen sehr nahe. Auch schließen die Fehlerbalken für die Position des Kohlenstoffs eine Adsorption in der Spiegelebene nicht aus. Der Abstand zum benachbarten Pd-Atom beträgt $(1.97 \pm 0.03) \text{ \AA}$. Die Neigung des CO-Moleküls beträgt $22^\circ \pm 6^\circ$. Der Azimutwinkel φ_{C-O} verletzt mit 60_{-20}^{+40} zwar klar die $p2mg$ -Symmetrie, die einen Winkel von 90° zur $[110]$ -Richtung impliziert, ist aufgrund seiner vergleichsweise großen Fehlerbalken aber ebenfalls noch mit ihr verträglich.

Insgesamt wird damit ein Adsorptionsplatz bestimmt, der auf eine $p1g1$ -Symmetrie der Oberfläche hindeutet, allerdings aufgrund der Fehlergrenzen immer noch mit einer Struktur mit $p2mg$ -Symmetrie verträglich ist.

4.4 Diskussion

4.4.1 Für die Analyse verwendeter Datensatz

Bei der Betrachtung von Abb. 4.3 auf Seite 51 fällt auf, daß 4 der 5 für die Strukturoptimierung verwendeten Spektren zum $\langle 110 \rangle$ -Azimut der Pd-Oberfläche gehören. Nur eines der Spektren wurde mit dem $\langle 111 \rangle$ -Azimut in einem anderen Azimutwinkel aufgenommen. Obwohl bei dem in normaler Emissionsrichtung aufgenommenen Spektrum der Azimut keine Rolle spielen sollte, und streng genommen nur 3 der 5 Spektren im $\langle 110 \rangle$ -Azimut liegen, stellt sich damit die Frage, ob die Dominanz der Spektren im $\langle 110 \rangle$ -Azimut sich nicht nachteilig auf das Ergebnis der Strukturbestimmung auswirken kann.

Der Hauptgrund, der zu der Einschränkung des verwendeten Datensatzes führte, war die mangelnde Intensität der Modulationen der experimentellen Spektren in anderen Azimuten in Verbindung mit dem relativ starken Rauschen der Modulationskurven. Dies läßt sich damit erklären, daß in $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Richtung aus Sicht des Kohlenstoff-Emitteratoms die Streuatome relativ weit entfernt zu finden sind, während sich die Streuer in den Pd-Reihen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung nahezu unmittelbar neben dem Emitter befinden.

Bis zum Schluß der Optimierung der bestimmten Adsorptionsstruktur wurde immer wieder versucht, zusätzliche Spektren in die Auswertung miteinzubeziehen. Insbesondere war dabei die Hoffnung, die Position des O-Atoms des Kohlenmonoxids genauer bestimmen zu können. Es war jedoch auch durch die Hinzunahme zusätzlicher Spektren nicht möglich, die C-O-Bindungslänge zu optimieren, ohne daß sie unsinnig kleine Werte annahm. Ebenso konnten auch die Fehlergrenzen für die Winkel der C-O-Bindung dadurch nicht verkleinert werden.

Unter Miteinbeziehung von 2 zusätzlichen Spektren bei polaren Emissionswinkeln von 40° im $\langle 001 \rangle$ -Azimut und 20° im $\langle 111 \rangle$ -Azimut stieg der Gesamt-R-Faktor auf $R \approx 0.4$.

4.4.2 Vergleich mit der Literatur

Die Ergebnisse der Untersuchung des Systems Pd {110}-CO zeigen klar eine Adsorption des Kohlenmonoxids in einer *short-bridge*-Position und sind in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Locatelli *et al.* [88, 89]. Die von Wander *et al.* [87] festgestellte Adsorption *atop* des Palladiums kann ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit früheren, vorwiegend theoretischen Untersuchungen dieses Systems ist in Tab. 4.2 auf der nächsten Seite gezeigt. Dabei wurden nur Untersuchungen berücksichtigt, die ebenfalls einen Adsorptionsplatz *short-bridge* bzw. *pseudo-short-bridge*, d.h. außerhalb, aber nahe der *short-bridge*-Position, bestimmten. Diese Bedingung erfüllen jedoch alle Veröffentlichungen der letzten Jahre. Der in dieser Arbeit bestimmte Pd-C-Bindungsabstand von $(1.97 \pm 0.03) \text{ \AA}$ ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen. Diese Bindungsabstände wurden bei den theoretischen Rechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) mit verschiedenen Methoden bestimmt. Dabei ergaben sich Bindungslängen von 1.93 \AA [90], 1.90 \AA [92], 2.05 \AA bzw. 2.08 \AA [94] und 2.01 \AA [91]. Für den C-O-Bindungsabstand wurden in der Regel Werte von 1.14 – 1.16 \AA bestimmt [90–92, 94]. Der Pd-C-Bindungsabstand ist auch mit dem mit XPD bestimmten Wert von $(1.84 \pm 0.14) \text{ \AA}$ in Übereinstimmung [89].

Tabelle 4.2: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit für die Struktur des Systems Pd {110}-CO mit Ergebnissen aus der Literatur. Lediglich die XPD-Untersuchung von Locatelli *et al.* stellt ebenfalls eine experimentelle Bestimmung der Adsorptionsstruktur dar. Alle anderen aufgelisteten Ergebnisse wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie bestimmt.

Gruppe	$r_{\text{Pd-C}} [\text{\AA}]$	$\alpha_{\text{R-C}} [^\circ]$	$r_{\text{C-O}} [\text{\AA}]$	$\vartheta_{\text{C-O}} [^\circ]$
PhD (diese Arbeit)	1.97 ± 0.03	17 ± 2	1.15 (fixiert)	22 ± 5
Locatelli <i>et al.</i> (XPD) [89]	1.84 ± 0.14	6 ± 6	1.15 (fixiert)	24 ± 3
Hu <i>et al.</i> [92]	1.90	22*	1.14	20 [†]
Ramprasad <i>et al.</i> [91]	2.01	24.9	1.16	23.6
Pedocchi <i>et al.</i> [90]	1.93	—	1.19	—
Hu <i>et al.</i> (LDA) [94]	2.05	11.9	1.15	12.4
Hu <i>et al.</i> (GGA) [94]	2.08	15.7	1.15	13.5

* aus $r_{\text{Pd-C}}$, Δy_{C} und der Höhe über der Oberfläche berechnet † aus Diagramm abgelesen

Ramprasad *et al.* konnten bei ihren Rechnungen keine Hinweise auf eine laterale Verschiebung der Pd-Atome feststellen [91]. Dies wurde in dieser Arbeit bestätigt.

Für den Parameter $\alpha_{\text{R-C}}$ bzw. Δy_{C} herrscht weniger Einigkeit. Erschwerend für einen direkten Vergleich dieser Parameter kommt hinzu, daß in manchen Arbeiten nur $\alpha_{\text{R-C}}$, in anderen nur Δy_{C} angegeben ist. Zur Umrechnung der beiden Parameter wird zusätzlich $r_{\text{Pd-C}}$ benötigt. Im folgenden Vergleich wird der Einfachheit halber ausschließlich $\alpha_{\text{R-C}}$ angegeben. Wenn nötig, wurde dieser Wert aus den Angaben für Δy_{C} und $r_{\text{Pd-C}}$ berechnet.

In dieser Arbeit wurde $\alpha_{\text{R-C}} = 17^\circ \pm 2^\circ$ bestimmt. Die neueste theoretische Untersuchung von Hu *et al.* erhält für diesen Parameter einen Wert $\alpha_{\text{R-C}} = 22^\circ$ [92]. Dabei bestimmen beide Arbeiten trotz der Unterschiede bei $\alpha_{\text{R-C}}$ und dem Abstand des C-Atoms zur *short-bridge*-Position in [001]-Richtung von 0.6 \AA bei Hu *et al.* im Vergleich zu $(0.45 \pm 0.07) \text{ \AA}$ in dieser Arbeit die Höhe des C-Atoms über der Oberfläche zu 1.47 \AA . Frühere theoretische Untersuchungen erhalten für $\alpha_{\text{R-C}}$ Werte, die größenordnungsmäßig vergleichbar mit dem in dieser Arbeit bestimmten sind und sowohl kleiner als auch größer ausfallen (siehe Tab. 4.2). Die XPD-Untersuchung von Locatelli *et al.* bestimmt für $\alpha_{\text{R-C}}$ einen deutlich kleineren Wert von $6^\circ \pm 6^\circ$ [89]. Dieser ist mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert aufgrund seiner großen Fehlerbalken noch verträglich. Trotz allem ist der Unterschied besonders in Anbetracht der kleinen Fehlerbalken dieser PhD-Untersuchung ziemlich groß. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß bei der XPD-Untersuchung dieser Winkel mit einem relativ kleinen Datensatz von nur 2 XPD-Spektren bestimmt wurde. Auch wurde keine automatische Optimierung über ein Gradientenverfahren für diesen Parameter vorgenommen, sondern lediglich die *R*-Faktoren für einzelne Punkte im Parameterraum berechnet. Zudem ist der Parameter $\alpha_{\text{R-C}}$ bei Photoelektronenbeugung für eine Strukturoptimierung eher ungeschickt gewählt, da er sich nicht direkt auf eine Verbindung Emitter-Streuer bezieht. Wie Terborg gezeigt hat [35, 36], führt eine solche Definition der Strukturparameter häufig zu starken Korrelationen von Parametern untereinander. Es kann spekuliert werden, ob eine freie Optimierung dieses Winkels zusammen mit einer Optimierung von $r_{\text{Pd-C}}$ nicht zu einer besseren Übereinstimmung mit den Ergebnissen der theoretischen Rechnungen und dieser Arbeit führen würde.

Der in dieser Arbeit bestimmte Winkel $\vartheta_{\text{C-O}} = 22^\circ \pm 5^\circ$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Locatelli *et al.* bestimmten Winkel von $\vartheta_{\text{C-O}} = 24^\circ \pm 3^\circ$. Locatelli *et al.* bestimm-

4 Pd {110}-CO

ten diesen Winkel über Photoelektronenbeugung im *scanned-angle mode* an der C 1s-Linie. Die kleinen Fehlerbalken zeigen die gute Genauigkeit von XPD bei der Bestimmung von Bindungswinkeln. Auch die Übereinstimmung mit neueren theoretischen Rechnungen von Hu *et al.* (20°) und Ramprasad *et al.* (23.6°) ist sehr gut. Ältere Rechnungen von Hu *et al.* erhielten dagegen noch einen Winkel von 12.4° bzw. 13.5°.

Über den Winkel φ_{C-O} wird in den hier zitierten Arbeiten nichts direkt ausgesagt, ebensowenig über den Winkel φ_{Pd-C} . Bei den meisten Arbeiten werden diese Winkel indirekt festgelegt, da von einer $p2mg$ -Symmetrie der Oberfläche ausgegangen wird [89–91]. Damit müssen sowohl das C- als auch das O-Atom in der Spiegelebene zwischen zwei Pd-Atomen der <110>-Reihen liegen. Hu *et al.* gehen dagegen von einer $p1g1$ -Symmetrie aus. Das C-Atom adsorbiert bei ihnen aber ebenfalls in der Spiegelebene. Über φ_{C-O} machen sie keine Aussage.

Geht man von einer $p2mg$ -Symmetrie der Oberfläche aus, impliziert dies einen Winkel von $\varphi_{C-O} = 90^\circ$ zur [110]-Richtung. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert von $\varphi_{C-O} = 60^{+40}_{-20}^\circ$ stimmt durch die sehr großen Fehlerbalken mit diesem Wert überein.

4.4.3 Symmetrie der Oberfläche

Bevor man die Frage beantworten kann, ob im Rahmen dieser Arbeit eine $p2mg$ - oder eine $p1g1$ -Symmetrie der Pd {110}-CO-Oberfläche festgestellt wird, muß zuerst die grundlegende Frage diskutiert werden, wie das Vorhandensein einer bestimmten Symmetrie mit PhD nachgewiesen werden kann. Der direkte Nachweis einer Symmetrie ist mit PhD nicht möglich, sondern kann lediglich indirekt durch die bestimmten Atompositionen, die mit der Symmetrie vereinbar sind oder nicht, erfolgen. Zum Nachweis der Symmetrie müßten die Positionen exakt bestimmt werden, wobei PhD aber wie jede Methode, die Positionen bestimmt, diese grundsätzlich nur fehlerbehaftet liefert.

Ein *Bruch* der Symmetrie läßt sich über Atompositionen relativ einfach nachweisen. Dazu muß die Position des Atoms außerhalb der Symmetrie mit einer so hohen Genauigkeit bestimmt werden, daß ein Einnehmen der Symmetrieposition ausgeschlossen werden kann. Der Nachweis einer Symmetrieposition ist dagegen komplizierter. Selbst wenn man einen Adsorptionsplatz in einer Symmetrieposition bestimmt, läßt sich aufgrund der unvermeidbaren Fehlerbalken einer jeden Atomposition eine Adsorption außerhalb der Symmetrieposition nie ausschließen. Es können jedoch einige Charakteristika bei den bestimmten Atompositionen definiert werden, die auf eine Symmetrieposition hindeuten.

Die Diskussion, ob die Symmetrieposition angenommen wird oder nicht, läßt sich letzten Endes auf die Größe der Fehlerbalken reduzieren. Selbst wenn das Adsorbat eine Symmetrieposition einnimmt, kann nicht vorausgesetzt werden, daß bei der Optimierung eine Position für das Adsorbat bestimmt wird, die exakt der Symmetrieposition entspricht. Selbstverständlich muß sich die exakte Symmetrieposition dabei aber immer noch im Rahmen des Fehlerintervalls befinden. Dabei ist die Symmetrieposition umso wahrscheinlicher, je näher ihr die bestimmte Position kommt. Zusätzlich sollte die Größe der Fehlerbalken so klein wie möglich sein, d. h. den Symmetriepunkt, aber so wenig wie möglich von der weiteren Umgebung einschließen. Diese Forderung läßt sich auch anschaulich begründen. Bei einer Adsorption außerhalb eines Symmetrieplatzes müssen für die Vielfachstreusimulationen sämtliche Domänen des Adsorbats berücksichtigt werden, die auf der Oberfläche vorkommen, und de-



Abbildung 4.5: Illustration zur Entstehung unterschiedlicher Gangunterschiede am Detektor für gleichwertige Domänen außerhalb einer Symmetrieposition.

ren Beiträge sich am Detektor inkohärent überlagern. Dabei sieht für jede berechnete Domäne die lokale Umgebung des Emitters in Bezug auf den Detektor unterschiedlich aus, so daß sich am Detektor für die einzelnen Domänen unterschiedliche Gangunterschiede und damit unterschiedliche Modulationskurven ergeben, die anschließend überlagert werden. Dies ist in Abb. 4.5 veranschaulicht. Wird bei den Simulationen die Position des Adsorbats geändert, so führt dies zu einer Änderung der Beugungskurven aller einzelnen Domänen. Diese zusammengenommen bestimmen damit die Änderung der Gesamtmodulationsfunktion. Da die Gesamtmodulationsfunktion aber schon vorher durch die Überlagerung *unterschiedlicher* Modulationsfunktionen gebildet wurde, erwartet man bei einer geringen Änderung der Einzelmodulationsfunktionen keine drastische Änderung der Gesamtmodulationsfunktion, also des R -Faktors.

Bei einer Adsorption auf einem Platz hoher Symmetrie sind die Einzelmodulationsfunktionen für zwei oder mehr Domänen dieses Adsorptionsplatzes identisch. Effektiv überlagern sich also weniger unterschiedliche Modulationsfunktionen als für einen Adsorptionsplatz außerhalb der Symmetrieposition, weshalb die resultierende Gesamtmodulationsfunktion den Einzelmodulationsfunktionen der identischen Domänen stark ähnelt, im Falle einer Hochsymmetrieposition sogar identisch mit ihnen sein kann. Verläßt man diesen Adsorptionsplatz, so ändern sich sämtliche Einzelmodulationsfunktionen unterschiedlich, und die resultierende Gesamtmodulationsfunktion wird mit hoher Wahrscheinlichkeit deutlich von der Gesamtmodulationsfunktion des Symmetrieplatzes abweichen und der R -Faktor sich stark ändern. Damit erwartet man für einen Symmetrieplatz kleine Fehlerbalken in den Richtungen, die weg von der Symmetrieposition führen.

Diese Aussagen lassen sich nicht strikt beweisen, und es ist durchaus möglich, daß sich die Änderungen der Einzelmodulationsfunktionen beim Verlassen des Symmetrieplatzes mehr oder weniger kompensieren, und der R -Faktor sich nur gering ändert. Ein außergewöhnlich kleines oder stark asymmetrisches Fehlerintervall bei der Adsorption am Symmetrieplatz ist jedoch ein deutlicher Hinweis auf ein Vorhandensein der Symmetrie.

Die Abweichung in der bestimmten Adsorptionsposition des C-Atoms in $[110]$ -Richtung beträgt $\Delta x_C = (0.06_{-0.07}^{+0.02}) \text{ \AA}$. Damit wurde eine Position bestimmt, die nicht in der Spiegelebene $\Delta x_C = 0 \text{ \AA}$ liegt, die aber mit einer Adsorption in der Spiegelebene verträglich ist. Die Entfernung der bestimmten Position von der Spiegelebene ist mit 0.06 \AA sehr klein. Wie der sehr kleine Fehlerbalken von $+0.02 \text{ \AA}$ zu größeren Abständen von der Spiegelebene hin bereits andeutet, steigt der R -Faktor mit größeren Entfernungen stark an. Dies ist in Abb. 4.6 auf der nächsten Seite in einer Höhenliniendarstellung des R -Faktors in Abhängigkeit von Δx_C und Δy_C illustriert. Die Abbildung zeigt deutlich, daß der R -Faktor auf eine Vergrößerung des Abstands zur Spiegelebene sehr empfindlich reagiert, sich bei einer Annäherung

4 Pd {110}-CO

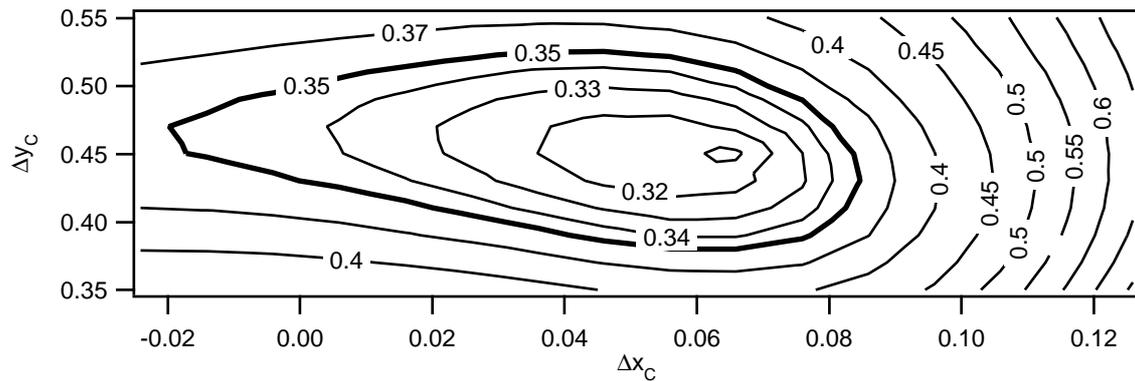


Abbildung 4.6: R -Faktor in Abhängigkeit von Δx_C und Δy_C in Höhenliniendarstellung. Das R -Faktor-Minimum liegt bei $\Delta x_C = 0.065 \text{ \AA}$, $\Delta y_C = 0.45 \text{ \AA}$. Für $\Delta x_C \rightarrow 0$ ist der Fehlerbalken relativ groß, während er für größere Δx_C sofort sehr schnell anwächst. $R_{\min} + \text{var}(R_{\min}) = 0.35$ gibt die Obergrenze der Varianz des R -Faktors an. Der Verlauf des R -Faktors ist nicht symmetrisch zur Spiegelebene $\Delta x_C = 0$, da die Symmetrie durch das O-Atom des Kohlenmonoxids gebrochen wird. Auf Δy_C ist der R -Faktor deutlich weniger empfindlich.

an diese aber nur langsam erhöht. Die Fehlerbalken von Δy_C sind dagegen weitgehend symmetrisch. Auch dies ist mit einer Adsorption in der Spiegelebene vereinbar, da Δy_C für eine Adsorption in der Spiegelebene nicht relevant ist, weshalb hier auch kein besonderes Verhalten der Fehlerbalken zu erwarten steht. Insgesamt weist das Verhalten des R -Faktors damit genau jene Charakteristik auf, die man für eine Adsorption an einem Symmetrieplatz erwartet. Damit ist eine Adsorption des C-Atoms in der Spiegelebene der $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur sehr wahrscheinlich.

Ob das O-Atom des CO-Moleküls ebenfalls eine Position in der Spiegelebene einnimmt, lässt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit nicht ableiten. Dafür ist der bestimmte Bindungswinkel $\varphi_{C-O} = (60^{+40}_{-20})^\circ$ zu weit von dem dafür notwendigen Winkel $\varphi_{C-O} = 90^\circ$ entfernt. Da dieser aber immer noch innerhalb des Fehlerintervalls liegt, kann auch ein Bruch der Symmetrie durch das O-Atom nicht mit Gewißheit festgestellt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können die Frage nach einer $p2mg$ - bzw. $p1g1$ -Symmetrie der Pd {110}-CO-Oberfläche nicht endgültig klären. Zwar ist eine Adsorption des Kohlenstoffatoms des CO-Moleküls in einer mit der $p2mg$ -Symmetrie verträglichen Position sehr wahrscheinlich, doch spricht die Orientierung der C-O-Bindung eher für eine $p1g1$ -Symmetrie. Zur endgültigen Klärung dieses Sachverhalts sind deshalb Untersuchungen gefordert, die die zur $p2mg$ -Symmetrie gehörige zusätzliche Spiegelebene direkt nachweisen oder ausschließen. Beim System Ni{110}-CO z. B. wurde durch elektronenstimulierte Desorption des Kohlenmonoxids und Messung der sich ergebenden Winkelverteilung (*Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distributions*, ESDIAD) die Existenz der Spiegelebene gezeigt [80, 100].

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorptionsstruktur von CO auf einer Pd {110}-Oberfläche bei einer Bedeckung von 1 ML und einer Temperatur von $\approx 150 \text{ K}$ mit Photoelektronenbeugung

im *scanned-energy mode* bestimmt. Der dabei bestimmte Adsorptionsplatz des Kohlenmonoxids nahe den Brückenplätzen zwischen den Pd-Atomen der $\langle 110 \rangle$ -Reihen der Oberfläche (*pseudo-short-bridge*) schließt die von Wander *et al.* [87] mit Tensor-LEED festgestellte Adsorption *atop* klar aus und bestätigt den von Locatelli *et al.* [88, 89] und in neueren theoretischen Untersuchungen ermittelten Adsorptionsplatz. Der Abstand des Kohlenstoffatoms zum nächsten Pd-Nachbarn wurde zu $(1.97 \pm 0.03) \text{ \AA}$ bestimmt. Dabei nimmt der Kohlenstoff eine Position ein, die in [110]-Richtung $(0.06_{-0.07}^{+0.02}) \text{ \AA}$ von der zur $p2mg$ -Symmetrie gehörigen Spiegelebene entfernt ist. In [001]-Richtung ist der Kohlenstoff um $(0.45 \pm 0.07) \text{ \AA}$ von der *short-bridge*-Position entfernt. Für das CO-Molekül wurde eine feste Bindungslänge von 1.15 \AA angenommen. Dabei ist das CO-Molekül im Vergleich zur Oberflächennormalen um $22^\circ \pm 5^\circ$ geneigt. Lateral wird für die CO-Bindung ein Bindungswinkel von $60^{\circ+40^\circ}_{-20^\circ}$ zur [110]-Richtung bestimmt. Die bestimmten Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit der neueren Literatur [89, 92]. Dabei wird in der Literatur der laterale Bindungswinkel meist fest auf 90° zur [110]-Richtung gesetzt. Hinweise auf laterale Relaxationen der Pd-Oberfläche wurden nicht gefunden, jedoch wird eine leichte Relaxation der Pd-Oberfläche von $(0.07 \pm 0.02) \text{ \AA}$ festgestellt.

Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die Oberfläche eine $p2mg$ - oder eine $p1g1$ -Symmetrie besitzt. Es sind deutliche Hinweise auf eine Adsorption des Kohlenstoffs in der Spiegelebene der $p2mg$ -Symmetrie vorhanden. Die bei der Untersuchung bestimmte Ausrichtung der C–O-Bindung weicht jedoch zu stark von der $p2mg$ -Symmetrie ab, um als Bestätigung für eine $p2mg$ -Symmetrie der Oberfläche gewertet werden zu können – sie ist aber immer noch mit ihr verträglich.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde ein vollständiger Parametersatz für die Struktur von CO auf der Pd {110}-Oberfläche bestimmt. In Bezug auf die Diskussion um eine Adsorption des Kohlenmonoxids *atop* oder *short-bridge* weist diese Untersuchung eindeutig auf eine Adsorption *short-bridge*. Sie bestätigt damit experimentell die Ergebnisse neuerer theoretischer Untersuchungen dieses Systems mit Dichtefunktionaltheorie und ermöglicht diesen den dringend notwendigen Vergleich mit experimentell bestimmten Parametern.

4 Pd {110}-CO

5 Ag {110}–CO₃

5.1 Einleitung

Die Adsorption von Molekülen auf Silberoberflächen wird schon seit langem intensiv untersucht. Insbesondere die Adsorption von Sauerstoff war aufgrund ihrer Bedeutung für die Katalyse von Ethylen zu Ethylenoxid bereits frühzeitig Gegenstand von Experimenten. 1976 ergaben LEED-Untersuchungen von Engelhardt *et al.* [101], daß auf Ag {110}-Oberflächen bei Adsorption von molekularem Sauerstoff dieser bei Raumtemperatur dissoziiert, und sich entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung eine Rekonstruktion der Oberfläche bildet, die aus Ketten von abwechselnd Ag- und O-Atomen besteht. Von kleinen zu hohen Sauerstoffbedeckungen ergaben sich dabei $(n \times 1)$ LEED-Strukturen mit $n = 7, \dots, 2$. Diese Beobachtungen wurden in zahlreichen späteren Untersuchungen bestätigt (siehe z. B. [102]).

Bereits 1975 hatten Force und Bell [103] mit Infrarotmessungen CO₃ als Zwischenprodukt bei der Reaktion von Ethylen auf einer sauerstoffbedeckten Oberfläche beobachtet. 1980 entdeckten Bowker *et al.* [104], daß bei Raumtemperatur der Sauerstoff auf einer solchen Ag {110}-Oberfläche mit CO₂ zu CO₃ reagiert. Das CO₃ ist auf der Oberfläche stabil und dissoziiert erst bei 485 K zu CO₂ und O. Das O₂ bleibt dabei auf der Ag-Oberfläche zurück, während sich das CO₂ von ihr löst.

Auf diese Veröffentlichung folgte eine Vielzahl von Untersuchungen, die sich mit der Bildung und der Struktur des Carbonats auf der Ag {110}-Oberfläche beschäftigten. Barteau und Madix stellten fest, daß eine sauerstoffbedeckte Ag {110}-Oberfläche mit einer (2×1) -Struktur nach einer vollständigen Reaktion des Sauerstoffs mit angebotenenem CO₂ in eine (1×2) -Struktur übergeht [105].

Bowker *et al.* schlugen für die Reaktion von adsorbiertem O mit adsorbiertem CO₂ zu CO₃ eine Stöchiometrie von 1 : 1 vor. Bei der Bestimmung dieses Verhältnisses waren sie davon ausgegangen, daß sämtlicher auf der Oberfläche vorhandener Sauerstoff bei höheren Temperaturen desorbiert. Dies wurde in Arbeiten von Backx *et al.* [106] angefochten, die zuvor bei HREELS-Untersuchungen die Beobachtung gemacht hatten, daß Sauerstoff *subsurface* im Kristall eingebaut wird [107], und ein Verhältnis von 1 : 2 vorschlugen. Eine kombinierte XPS- und TDS-Untersuchung von Campbell und Paffett [108] kam jedoch ebenfalls zu einem Verhältnis 1 : 1. Erst 1995 schlugen Stensgaard *et al.* [109] wieder ein Reaktionsverhältnis von 1 : 2 vor, das sie im Laufe einer STM-Untersuchung durch Abzählen der auf der Oberfläche adsorbierten Carbonatmoleküle nach der Reaktion von CO₂ mit der sauerstoffbedeckten Oberfläche bestimmten. Aber auch dieses Ergebnis wurde in jüngster Zeit wieder in Frage gestellt, worauf gleich eingegangen werden wird.

Für die Adsorptionsstruktur des Carbonats auf der Ag {110}-Oberfläche wurde aufgrund von Infrarotmessungen [103, 110] zunächst angenommen, daß die Ebene des Carbonats senkrecht zur Silberoberfläche liegt [104, 105, 111, 112], was durch HREELS-Untersuchungen be-

stätigt zu werden schien [107, 113]. 1988 ergaben jedoch NEXAFS-Untersuchungen (*Near Edge X-Ray Adsorption Fine-Structure*) von Bader *et al.* und Madix *et al.* eine Orientierung der Molekülebene des Carbonats parallel zur Oberfläche [114, 115], die mit einer Neuinterpretation der früheren HREELS-Daten verträglich ist. Diese Orientierung der Molekülebene ist inzwischen allgemein akzeptiert und wurde auch in neueren HREELS-Untersuchungen bestätigt [116, 117]. Kurz darauf erschien eine theoretische Untersuchung von Rodriguez und Campbell, die für diese Orientierung eine Bindung des Carbonats an die Oberfläche über die Sauerstoffatome erhielt [118].

Die Orientierung des Carbonats parallel zur Oberfläche muß bei der beobachteten LEED-Struktur von (1×2) für die carbonatbedeckte Oberfläche zwangsläufig zu einer Rekonstruktion führen, da der Ag-Ag-Abstand in $\langle 110 \rangle$ -Richtung lediglich 2.89 Å, der Mindestabstand der O-O-Gruppen zweier Carbonat-Moleküle im Kugelmodell aber 4 Å beträgt [111]. Bader *et al.* und Ricken *et al.* schlugen daher aufgrund ihrer Photoemissionsmessungen eine *missing-row*-Struktur vor, bei der sich das Carbonat entweder *atop* auf den Ag-Reihen oder in den Gräben befindet [114, 119]. 1995 beobachteten Stensgaard *et al.* bei STM-Untersuchungen die Bildung sogenannter Triplet-Strukturen [109]. Bei ihr sind auf der Ag {110}-Oberfläche Gruppen von je 3 in $\langle 110 \rangle$ -Richtung angeordneten Ag-Atomen adsorbiert. Das CO₃ ist dabei *atop* auf dem mittleren Ag-Atom einer solchen Gruppe adsorbiert. Die (1×2) -Struktur wird von den Ag-Gruppen gebildet. Über die Struktur des Carbonats selbst wurde nichts ausgesagt. Ein Überblick über diese Struktur ist in Abb. 5.1a auf der nächsten Seite gezeigt.

Bis in die jüngste Zeit war die Untersuchung von Stensgaard *et al.* die letzte, die auf Grundlage von experimentellen Beobachtungen genauere Aussagen zur Oberflächenstruktur des Systems Ag {110}-CO₃ machte. Im Jahr 2001 erschien jedoch eine Publikation von Guo und Madix, die einen Großteil der in den letzten 20 Jahren vorgenommenen Untersuchungen zur Adsorption von Carbonat auf Ag {110} in Frage stellt [120]. In dieser Veröffentlichung berichten Guo und Madix von ihrer Beobachtung, daß das durch die Reaktion von CO₂ mit der sauerstoffbedeckten Ag-Oberfläche gebildete Carbonat bei Raumtemperatur im Laufe der Zeit selbst im UHV mit CO₂-Restgas zu einer chemisorbierten CO₂-Spezies reagiert. Für eine vollständige Umwandlung des Carbonats auf der Oberfläche zu chemisorbierten Kohlendioxid geben sie einen Zeitraum von höchstens 50 min an. Sie beobachteten ebenso die Bildung von chemisorbiertem CO₂ bei der Reaktion der sauerstoffbedeckten Oberfläche mit einer sehr großen Menge von CO₂-Gas. In dieser Veröffentlichung wird auch die Behauptung aufgestellt, daß es sich bei dem von Stensgaard *et al.* beobachteten auf der Triplet-Struktur adsorbierten Carbonat in Wahrheit um die chemisorbierte CO₂-Phase handelte.

In einer etwas später veröffentlichten STM-Untersuchung stellten Guo und Madix dann einen neuen Vorschlag für die Adsorptionsstruktur von CO₃ auf Ag {110} vor [121]. Dabei adsorbiert das CO₃ an einer Gruppe von zwei zusätzlich auf der Oberfläche liegenden Ag-Atomen. Durch die Adsorption mehrerer solcher Gruppen und Carbonatmoleküle nebeneinander bilden sich dabei Ag-Reihen, weshalb Guo und Madix dieser Struktur als *added-row*-Struktur bezeichnen. Die (1×2) LEED-Struktur wird dabei von den *added-rows* gebildet. Die Struktur ist in Abb. 5.1b auf der nächsten Seite abgebildet. Über die Struktur des Carbonats selbst wird keine Aussage gemacht, obwohl Guo und Madix ebenfalls von einer Orientierung der Molekülebene parallel zur Oberfläche ausgehen.

Mit Hinblick auf die Veröffentlichungen von Guo und Madix ist ein Großteil der Erkenntnisse über das System Ag {110}-CO₃ jetzt mit Vorsicht zu betrachten. Bis auf neuere HREELS-Untersuchungen [116, 117, 122, 123] wurden die Untersuchungen der carbonatbedeckten

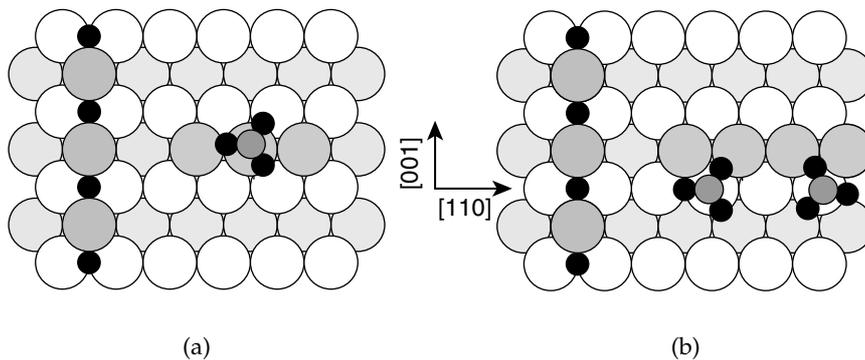


Abbildung 5.1: Überblick über die Triplet-Struktur nach Stensgaard *et al.* [109] (a) und die *added-row*-Struktur nach Guo und Madix [121] (b). Am linken Rand sind jeweils die Ag–O-Ketten angedeutet. Über die Ausrichtung des Carbonats auf der Oberfläche wird in beiden Veröffentlichungen nichts ausgesagt, und die dargestellte Orientierung des Carbonats ist deshalb ohne Bedeutung.

Oberfläche fast ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt. In den Veröffentlichungen finden sich zudem keine Aussagen darüber, in welchem Zeitraum nach der Präparation die Messungen stattgefunden haben.

Zum Zeitpunkt der Messung der experimentellen Daten für das System Ag{110}–CO₃ im Rahmen dieser Arbeit war die letzte genauere Untersuchung der Struktur der Oberfläche diejenige von Stensgaard *et al.*, die eine regelmäßige Triplet-Struktur beobachteten. Die Arbeiten Guo und Madix über die Reaktion des Carbonats mit Kohlenmonoxid zu chemisorbierten Kohlendioxid waren noch nicht veröffentlicht.

Im Lichte dieser jüngsten Publikationen muß eine Strukturuntersuchung mit Photoelektronenbeugung mehr Fragen beantworten, als ursprünglich gedacht war. Zum einen muß zwischen den Modellen von Stensgaard *et al.* und Guo und Madix unterschieden werden, deren Unterschiede auf lokaler Ebene und besonders, wenn als Emitter das C-Atom verwendet wird, nicht fundamental sind. Hinzu kommt noch das grundsätzliche Problem des möglichen Vorhandenseins der chemisorbierten Phase von CO₂. Die hier vorgestellten Messungen wurden zwar alle bei ≈ 120 K vorgenommen, doch muß eine mögliche Konversion des Carbonats zu Kohlendioxid trotzdem mit berücksichtigt werden.

5.2 Experimentelles

Die Präparation des Ag-Kristalls erfolgte ebenso wie in Kapitel 3.2 angegeben. Nach dem Einbau in die Vakuumkammer wurde die Kristalloberfläche im Vakuum durch Zyklen von Ionenätzen mit Ne⁺-Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einem Strom von 20 mA und anschließendem Ausheilen bei 630 K gereinigt. Der Ne-Hintergrunddruck in der Vakuumkammer während des Ionenätzens betrug dabei 1×10^{-4} mbar. Bei der gesäuberten Oberfläche war ein scharfes (1 × 1) LEED-Bild zu beobachten. Photoemissionsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung ließen keine Verunreinigungen erkennen.

Der CO₃-Film wurde durch die Reaktion von CO₂ mit einer sauerstoffbedeckten Ag{110}-Oberfläche hergestellt. Dazu wurde bei Raumtemperatur über einen *pin-hole*-Dosierer zu-

nächst für 100 s O₂-Gas direkt auf die Probe dosiert. Der O₂-Hintergrunddruck in der Präparationskammer betrug dabei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Als LEED-Bild war daraufhin eine für die Adsorption von atomarem Sauerstoff typische *added-row*-($n \times 1$)-Struktur zu erkennen, mit $n = 3$ oder $n = 4$. Auf diese Oberfläche wurde dann ebenfalls mit dem *pin-hole*-Dosierer für 50 s CO₂ mit einem Hintergrunddruck in der Kammer von 1×10^{-6} mbar dosiert. Direkt im Anschluß an das Dosieren wurde ein XP-Spektrum der Oberfläche aufgenommen und das Intensitätsverhältnis der O 1s und Ag 3p_{3/2} Photoemissionslinien zueinander bestimmt. Der Wert hierfür lag in der Regel bei etwa 0.3. Nach der Aufnahme des Spektrums wurde die Probe sofort mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von 120–130 K heruntergekühlt und mit den PhD-Messungen begonnen.

Nach einer PhD-Messung konnte bei den C 1s-Spektren eine zweite, dem Kohlenstoff zuzuordnende Photoemissionslinie bei einer um ≈ 4 eV geringeren Bindungsenergie beobachtet werden. Nach Verändern der Probenposition – und damit des Auftreffpunkts des Photonenstrahls auf der Oberfläche – war diese Struktur aber nicht mehr zu beobachten, so daß es sich um einen durch den Photonenstrahl hervorgerufenen Effekt handeln muß. Ein Erwärmen der Probe auf 270 K führte ebenso zu einem deutlichen Anwachsen dieser Struktur. Ein Ändern der Probenposition relativ zum Strahl führte in diesem Fall nicht zu einem Verschwinden der Linie.

Nach den Messungen war auch in hochaufgelösten O 1s-Spektren eine zweite Photoemissionslinie bei geringfügig höherer Bindungsenergie zu beobachten. Da diese nach Erwärmen der Probe auf 270 K nicht mehr zu sehen war, wurde sie der Adsorption von Wasser auf der Oberfläche zugeschrieben. Die Bindungsenergie der dem CO₃ zugeschriebenen C 1s-Photoemissionslinie wurde durch das Anwachsen der Intensität dieser Struktur nicht beeinflusst.

Die Messungen wurden am Strahlrohr UE56/2 bei Bessy II vorgenommen. Es wurden PhD-Spektren für die Emissionswinkel 0°, 10°, 40° und 60° in den <001>-, <110>-, <111>- und <112>-Azimuten sowie zusätzliche Spektren bei dazwischenliegenden Emissionswinkeln bei einer Proben temperatur von etwa 120–130 K aufgenommen. Der erfaßte Energiebereich erstreckte sich von 50 eV bis zu 320 eV kinetischer Energie. Die Oberfläche wurde nach maximal zwei PhD-Messungen jeweils neu präpariert. Aufgrund der zum damaligen Zeitpunkt zu niedrigen Intensität des Strahlrohrs UE56/2 im Energiebereich 600–1100 eV wurden keine PhD-Spektren für die O 1s Photoemissionslinie aufgenommen. Für die Strukturanalyse wurde ein Datensatz von 10 Spektren ausgewählt.

5.3 Strukturuntersuchung

5.3.1 Integration der experimentellen Daten

Die Integration der experimentellen Daten wurde durch das Vorhandensein der sehr breiten Strukturen bei ≈ 255 eV und ≈ 290 eV, die von den Ag M₄₅N₁V- und Ag M₄₅N₂₃V-Augerlinien herrühren, erschwert. Die Integrationsprozedur für die experimentellen Daten berücksichtigt zwar den Beitrag der Augerlinien bei der Bestimmung des energieabhängigen Untergrunds der Messungen und wurde z. B. in Kapitel 4 erfolgreich angewendet, in diesem Fall blieben jedoch deutliche Artefakte in den Modulationsfunktionen bei Energien in der Umgebung der Augerlinien zurück. Grund hierfür ist wahrscheinlich die mit 4 eV relativ

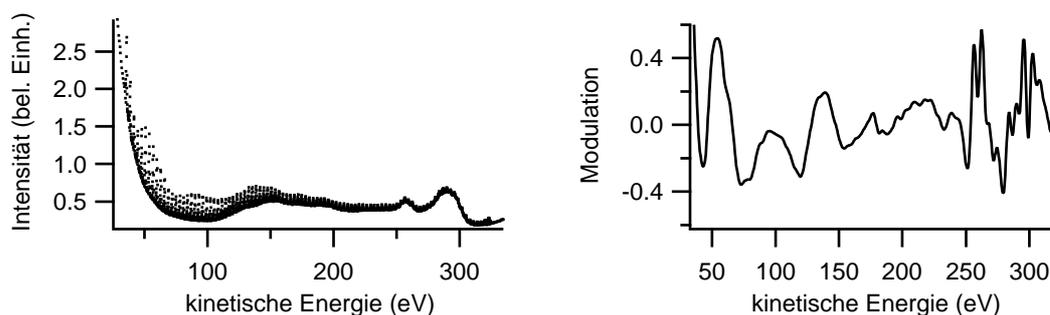


Abbildung 5.2: Experimentelles Spektrum und resultierende Modulationsfunktion für normale Emissionsgeometrie. Man erkennt in beiden leicht den Einfluß der beiden Ag-Augerlinien bei ≈ 255 eV und ≈ 290 eV. Aus diesem Grund wurde für die Strukturanalyse nur ein Energiebereich von 50–220 eV verwendet.

große Schrittweite zwischen den einzelnen EDCs bei der Aufnahme der Spektren. Auch der Versuch, den Untergrund für die Augerlinien weitgehend von Hand anzupassen, führte nicht zu einem Verschwinden der Artefakte, so daß der für die Strukturanalyse verwendete Energiebereich auf 50–220 eV eingeschränkt werden mußte. In Abb. 5.2 sind als Beispiel die experimentellen Daten für die normale Emissionsgeometrie sowie die daraus resultierende Modulationsfunktion über den gesamten Energiebereich gezeigt.

Die Spektren der Photoemissionslinien wurden außerdem mit zwei Gaußkurven im Abstand von etwa 0.7 eV zueinander angepaßt, um den Einfluß einer sehr schwachen, aber doch sichtbaren Schulter am Fuß der C 1s-Linie bei höherer Bindungsenergie auf die Modulationsfunktionen zu minimieren. Die Intensität der zweiten Gaußkurve war dabei zu schwach, um weiter ausgewertet werden zu können.

5.3.2 Parametrisierung der Struktur

Bei der Parametrisierung der Struktur wurde die Position des Carbonats auf der Oberfläche durch die Position des C-Atoms definiert. Die Position der O-Atome war relativ zu der des C-Atoms definiert. Zunächst wurden zwei der O-Atome dabei als gleichwertig behandelt, d. h. sie hatten beide den gleichen Abstand r_{CO} zum C-Atom und den gleichen Winkel zum dritten O-Atom, dessen Abstand zum C-Atom einen anderen Wert haben konnte. Im Falle eines planaren Carbonatmoleküls hatte dieses damit immer mindestens eine C_{2v} -Symmetrie. Für die Orientierung der O-Atome relativ zum C-Atom wurden anfangs zwei Winkel verwendet. ϑ_{CO} und φ_{CO} gaben dabei die Polar- und Azimutwinkel relativ zur Oberflächennormalen an. Dabei wurde zwischen einer planaren und einer pyramidenförmigen Struktur des Carbonats unterschieden. Gegen Ende der Auswertung wurde jedem O-Atom ein eigener ϑ - und φ -Winkel zugeordnet. Die Definition der Parameter ist in Abb. 5.3 auf der nächsten Seite illustriert.

5.3.3 Ergebnisse

Im Laufe der Strukturuntersuchung wurde eine ganze Reihe von Modellen für die Adsorptionsstruktur von CO_3 auf Ag {110} untersucht. Diese werden im folgenden kurz vorgestellt

5 Ag {110}-CO₃

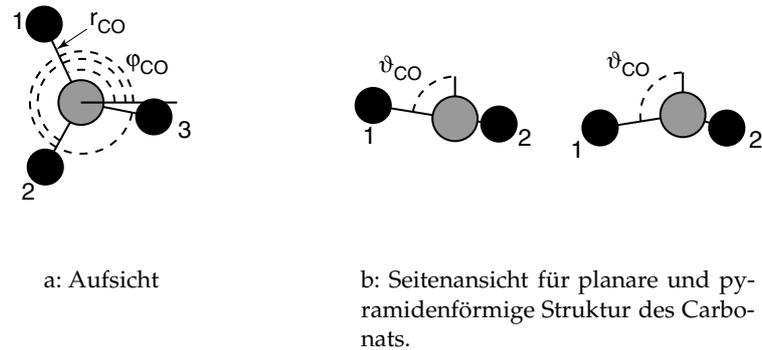


Abbildung 5.3: Illustration zur Definition der Strukturparameter des Carbonats. Die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen C- und O-Atomen sind zur Verdeutlichung stark übertrieben wiedergegeben.

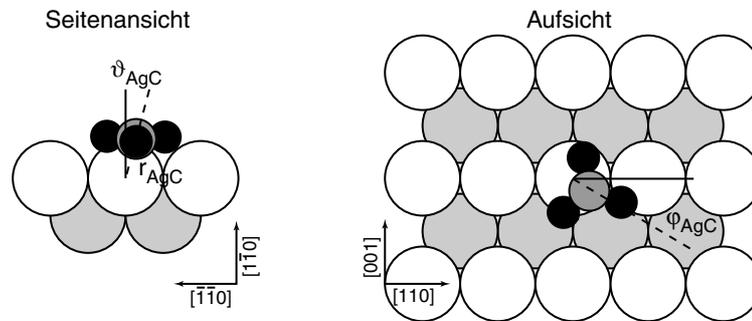
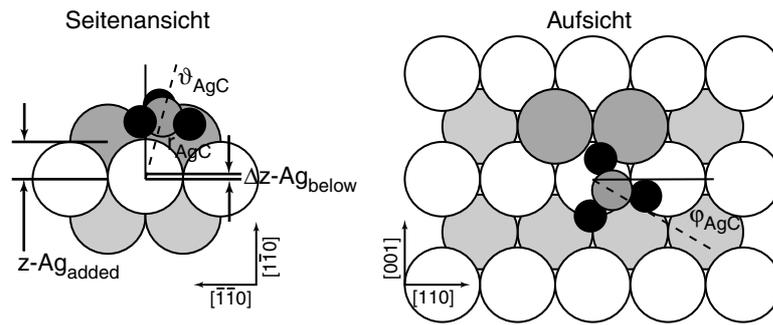


Abbildung 5.4: Struktur nach Stensgaard *et al.* [109]. Anstelle des Triplets ist hier eine vollständige {110}-Oberfläche gezeigt, da in den Simulationen keine signifikanten Unterschiede zur Triplet-Struktur festgestellt werden konnten.

und anschließend diskutiert.

5.3.3.1 Triplet-Struktur

Basierend auf den STM-Ergebnissen von Stensgaard *et al.* [109] wurde zuerst eine Strukturoptimierung für eine Struktur durchgeführt, bei der sich auf der Ag-Oberfläche Gruppen von drei in $\langle 110 \rangle$ -Richtung angeordneten, nebeneinanderliegenden Ag-Atomen befinden, die somit ein Triplet bilden. Das Carbonat ist dabei in einer *atop*-Position auf dem mittlerem Ag-Atom des Triplets adsorbiert. Diese Struktur ist in Abb. 5.4 dargestellt. Es wurden Strukturoptimierungen sowohl für die planare als auch für die pyramidenartige Struktur des CO₃ vorgenommen. Die erzielten *R*-Faktoren waren dabei gleichwertig, die Unterschiede für die bestimmten Parameter unerheblich. Der *R*-Faktor veränderte sich auch nicht wesentlich, wenn anstelle des Ag-Triplets eine vollständige Ag {110}-Oberfläche für die Optimierung verwendet wurde. Auffallend war dabei, daß der Abstand $r_{\text{Ag}-\text{C}}$ stets in der Größenordnung von 2.6 Å blieb. Ein Entfernen des Ag-Atoms direkt unterhalb des Kohlenstoffs des Carbonats oder eine Ersetzung dieses Ag-Atoms durch ein Sauerstoffatom führte dabei zu

Abbildung 5.5: *added-row* Struktur nach Guo und Madix [121].

einer deutlichen Verschlechterung des R -Faktors, auch wenn die Höhe des Carbonats über der Oberfläche über einen weiten Bereich ($0.8\text{--}3.0\text{ \AA}$) variiert wurde. Zunächst wurde für ein Modell, bei dem das planare Carbonat nur um eine Achse in $[110]$ -Richtung geneigt werden konnte, ein R -Faktor von $R = 0.26$ erreicht. Im Anschluß an die Optimierung des *added-row*-Modells, bei der während der Analyse das Carbonat frei in beliebige Richtungen geneigt werden konnte, ergab sich bei identischen Parametern, wie den für das *added-row*-Modell verwendeten, ein R -Faktor von $R = 0.20$. Die Werte der einzelnen Parameter der Struktur sind in Tab. 5.1 auf Seite 69 zusammengestellt.

5.3.3.2 *added-row*-Struktur

Die *added-row*-Struktur wurde erst in jüngster Zeit von Guo und Madix [121] vorgeschlagen. Dabei adsorbiert das Carbonat auf einer regulären $\{110\}$ -Oberfläche *atop* auf einem Ag-Atom. Zwischen dem Ag-Atom und dem Carbonat befinden sich jedoch noch zwei weitere Ag-Atome an den Positionen, die beim Vorhandensein einer weiteren Lage Ag-Atome besetzt wären (siehe Abb. 5.5). Für diese Struktur wurde eine Optimierung aller Strukturparameter vorgenommen. Zusätzlich zu den für die Triplet-Struktur verwendeten kamen dabei noch Parameter für Schwingungen der zusätzlichen Ag-Atome und deren Höhe über der Oberfläche hinzu. Deren laterale Position wurde dabei als symmetrisch zum Ag-Atom unterhalb des Carbonats angenommen. Es wurde eine Optimierung durchgeführt, bei der alle Polar- und Azimutwinkel zwischen dem C- und den O-Atomen angepaßt wurden. Obwohl bei der Anpassung keine Nebenbedingungen wie z. B. die Einhaltung einer bestimmten Struktur für das Carbonat berücksichtigt werden konnten, erhielt man als Ergebnis eine nahezu planare Struktur des Carbonats, die um etwa 8° gekippt ist. Der R -Faktor für dieses Modell liegt bei $R = 0.20$. Wie bereits erwähnt, wurde diese Struktur durch simples Entfernen der zur *added-row* gehörigen Atome auch als endgültige Struktur für das Triplet-Modell verwendet. Der Abstand zwischen dem zentralen C-Atom und dem darunterliegenden Ag-Atom beträgt dabei $(2.64 \pm 0.09)\text{ \AA}$. Es befindet sich in einer Position, die um $14^\circ \pm 7^\circ$ aus einer reinen *atop*-Position gekippt ist. Eines der drei O-Atome liegt annähernd mittig zwischen den beiden zusätzlichen Ag-Atomen der *added-row*, die beiden anderen sind frei über der Oberfläche. Die Winkel zwischen den O-Atomen betragen dabei annähernd 120° . Die Fehlerbalken wurden wie in Kapitel 2.3.3 angegeben über die Hesse-Matrix bestimmt. Dabei wurden keine auffälligen Korrelationen der Parameter untereinander festgestellt. Die Schwingungsamplituden der Atome waren bei der endgültigen Struktur alle in einem physikalisch sinnvollen

5 Ag {110}-CO₃

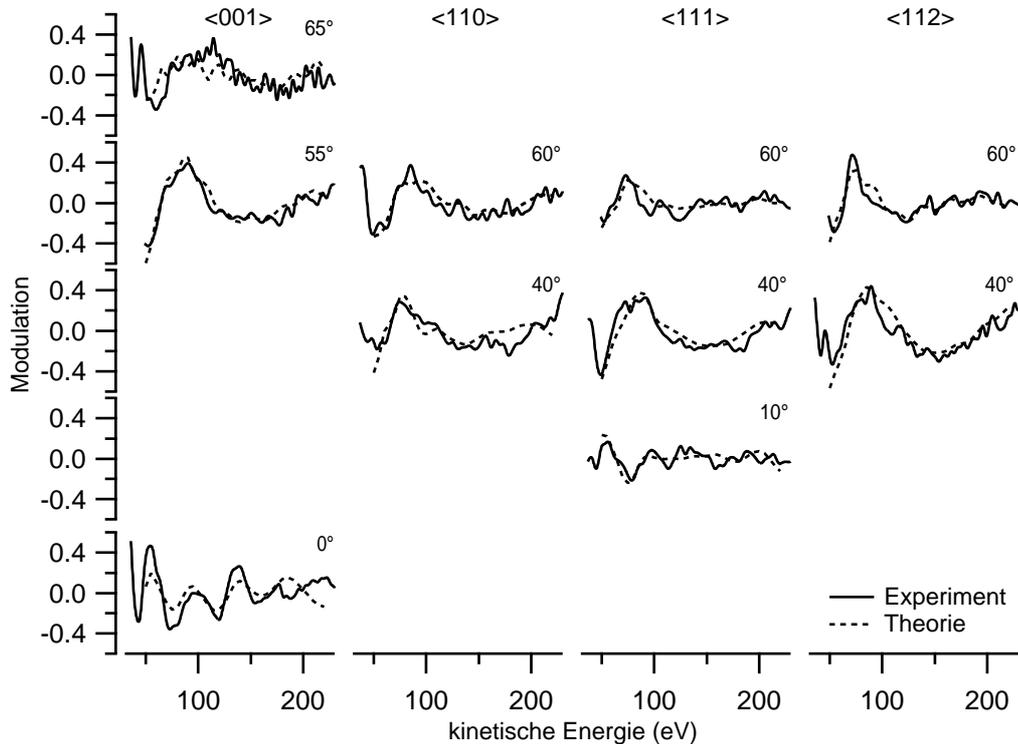


Abbildung 5.6: Vergleich der theoretischen und experimentellen Modulationsfunktionen für die *added-row*-Struktur nach Guo und Madix [120] für das System Ag {110}-CO₃. Die Übereinstimmung für die engültige Struktur ist mit einem *R*-Faktor von $R = 0.20$ sehr gut.

Bereich. Der Vergleich von experimentellen und theoretischen Kurven für diese Struktur ist in Abb. 5.6 gezeigt, die zugehörigen Werte für die Strukturparameter in Tab. 5.1 auf der nächsten Seite.

5.3.3.3 CO₂-Adsorption

Aufgrund der Beobachtungen über die Reaktion von CO₃ mit CO-Restgas zu CO₂ bei Raumtemperatur von Guo und Madix [120, 121] wurde auch eine mögliche Adsorption von CO₂ auf der Oberfläche untersucht. Dabei wurde sowohl der Fall einer gleichzeitigen Adsorption von CO₃ und CO₂ sowie einer ausschließlichen Adsorption von CO₂ berücksichtigt. Es wurde von einer *atop*-Adsorption des Kohlendioxids ausgegangen. Die Anzahl der optimierten Parameter für die reine CO₂-Adsorption war ebenso groß wie für die reine CO₃-Adsorption. Außerdem wurden sowohl eine Triplet- als auch eine *added-row*-Struktur für das CO₂ unabhängig voneinander optimiert. Der erreichte *R*-Faktor für die reine CO₂-Adsorption lag dabei sowohl für die Triplet- als auch für die *added-row*-Struktur bei $R = 0.32$ und damit deutlich außerhalb der Varianz der beiden Strukturen für die CO₃-Adsorption. Der Ag-C-Abstand beträgt 2.6 Å. Für eine Mischung von CO₃ und CO₂-Adsorption ergab sich nach der Optimierung ein *R*-Faktor von $R = 0.20$. Das Mischungsverhältnis von CO₃ zu CO₂ lag dabei bei 80 : 20. Die C-O-Bindungslängen waren dabei für CO₃ und CO₂ nahezu identisch.

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Strukturparameter für das Triplet- (Abb. 5.4) und das *added-row*-Modell (Abb. 5.5). Die Strukturparameter wurden für das *added-row*-Modell ermittelt, ergeben aber auch für das Triplet-Modell den besten *R*-Faktor. Bei den Abständen der O-Atome gibt die Spalte an, um welches O-Atom (1,2,3) in Abb. 5.3 auf Seite 66 es sich dabei handelt. Bei der *added-row* befindet sich dabei das erste O-Atom zwischen den zusätzlichen Ag-Atomen. Die Anordnung der O-Atome um das C-Atom des Carbonats herum entsprechen einer Neigung des planaren Moleküls von $\approx 8^\circ$. Die Fehlerbalken wurden ausschließlich für das *added-row*-Modell berechnet und müssen für das Triplet-Modell nicht unbedingt identisch sein.

Parameter	Triplet-, <i>added-row</i> -Modell		
$r_{\text{Ag-C}}$	$(2.64 \pm 0.09) \text{ \AA}$		
$\vartheta_{\text{Ag-C}}$	$14^\circ \pm 7^\circ$		
$\varphi_{\text{Ag-C}}$	$-27^\circ \pm 33^\circ$		
r_{CO}	$(1.26^{+0.04}_{-0.08}) \text{ \AA}$,	$(1.30 \pm 0.04) \text{ \AA}$,	$(1.30 \pm 0.07) \text{ \AA}$
ϑ_{CO}	$89^\circ \pm 9^\circ$,	$87^\circ \pm 9^\circ$,	$100^\circ \pm 5^\circ$
φ_{CO}	$102^\circ \pm 4^\circ$,	$224^\circ \pm 12^\circ$,	$349^\circ \pm 25^\circ$
$\Delta z - \text{Ag}_{\text{below}}$	$(0.0 \pm 0.3) \text{ \AA}$		
$z - \text{Ag}_{\text{added}}$	$(1.5 \pm 0.4) \text{ \AA}$		

Bei der Mischung wurde sowohl für CO_3 als auch für CO_2 das *added-row*-Modell verwendet.

5.3.3.4 andere Modelle

Im Laufe der Analyse wurden neben den bisher vorgestellten auch noch eine Reihe anderer möglicher Adsorptionsmodelle untersucht, die aber aufgrund ihrer schlechten *R*-Faktoren nicht weiter verfolgt wurden. Dadurch konnte eine mögliche Adsorption des Carbonats in den Gräben zwischen den Ag-Reihen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung ebenso wie eine Adsorption in den Brückenplätzen der Ag-Reihen ausgeschlossen werden.

5.4 Diskussion

5.4.1 Vergleich der Strukturmodelle

5.4.1.1 CO_2 -Adsorption

Die irrtümliche Messung einer reinen CO_2 -Oberflächenbedeckung, wie sie nach den Beobachtungen von Guo und Madix [120] zu befürchten stand, kann aufgrund des deutlich schlechteren *R*-Faktors von $R = 0.32$ für die reine CO_2 -Adsorption klar ausgeschlossen werden. Auch ist ein mögliches Vorliegen der von Guo und Madix vorgeschlagenen chemisorbierten CO_2 -Phase auf der Oberfläche, bei der *atop*-Plätze eingenommen werden, und keine *added-row* existiert, aufgrund des selbst für eine rein physisorbierte Phase viel zu großen Abstandes zum nächsten Ag-Atom von 2.6 \AA ausgeschlossen.

Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß auf einem Teil der Oberfläche das CO_3 mit CO aus dem Hintergrund zu CO_2 reagiert hat. Andererseits kann der nach der Optimierung des Mischungsverhältnisses von CO_3 zu CO_2 praktisch unverändert gebliebene *R*-Faktor von $R = 0.20$ für ein Mischungsverhältnis von $\text{CO}_3 : \text{CO}_2 = 80 : 20$ nur be-

dingt als ein Hinweis auf die Adsorption von CO₂ angesehen werden. Eine Verbesserung des *R*-Faktors steht bei einer größeren Anzahl von Variablen nämlich zu erwarten, weshalb es auch nicht überrascht, daß bei der Optimierung ein gewisser Anteil von CO₂ zu dem CO₃ „hinzugemischt“ wird. Auch wurde die Bildung von CO₂ bei Guo und Madix lediglich bei Raumtemperatur beobachtet. Systematische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Konversion existieren nicht. HREELS-Untersuchungen von Constant *et al.* und Krenzer *et al.* [116, 117, 122], die bei 100 K vorgenommen wurden zeigen jedoch keine Hinweise auf die Anwesenheit einer chemisorbierten CO₂-Phase auf der Oberfläche. Dort wurde allerdings bei Temperaturen unterhalb von 150 K die Adsorption von CO₂-Restgas beobachtet. Bei diesen Untersuchungen wurde mit $2000 \cdot 10^{-6}$ mbar·s im Vergleich zu einem CO₂-Hintergrunddruck von 10^{-6} mbar für 50 s in dieser Arbeit aber eine sehr große Menge CO₂ dosiert, die abzupumpen deutlich länger dauert, so daß der CO₂-Partialdruck während der HREELS-Experimente deutlich größer gewesen sein könnte als während der PhD-Experimente. Damit ist die Adsorption von CO₂ aus dem Hintergrund in dieser Arbeit eher zu vernachlässigen. Andererseits ist die Temperatur der Ag-Oberfläche bei der in dieser Arbeit durchgeführten PhD-Untersuchung mit ≈ 120 K nur unwesentlich höher als bei den HREELS-Untersuchungen. Von daher ist auch hier mit großer Wahrscheinlichkeit keine Bildung von chemisorbiertem CO₂ zu erwarten.

Man kann jedoch spekulieren, ob die im Anschluß an eine PhD-Messung beobachtete zweite C 1s-Photoemissionslinie bei geringerer Bindungsenergie nicht auf die Anwesenheit von CO₂ deutet. Diese Photoemissionslinie wurde nur in dem Bereich der Oberfläche beobachtet, der für längere Zeit Synchrotronstrahlung ausgesetzt war. XP-Spektren von Teilen der Kristalloberfläche, die nur kurzzeitig dem Synchrotronlicht ausgesetzt waren, zeigten diese zusätzliche Photoemissionslinie nicht. Es wäre grundsätzlich möglich, daß dem System durch die Synchrotronstrahlung genügend Energie zugeführt wird, um die Reaktion des Carbonats mit CO aus dem Hintergrund zu CO₂ zu ermöglichen. Die Photoemissionslinie ließ sich auch durch ein Erhitzen des Kristalls auf Raumtemperatur erzeugen und anschließend in den XP-Spektren beobachten. In diesem Fall verschwand sie auch nach einer Änderung der Probenposition nicht. In der Literatur existieren keine Untersuchungen über die chemische Verschiebung der C 1s-Linien von CO₃ und CO₂ bei der Adsorption auf Ag{110}. Untersuchungen an ähnlichen Systemen wie Ni{100} [124] und Ag{111} [125] zeigen aber deutliche Unterschiede in den C 1s-Bindungsenergien von adsorbiertem CO₃ und CO₂. Allerdings wird in diesen Arbeiten eine Verschiebung der C 1s-Linie zu höherer und nicht zu niedrigerer Bindungsenergie beobachtet.

Ohne weitere Untersuchungen kann die Frage, ob die durch Strahleinwirkung entstehende zweite Komponente der C 1s-Photoemissionslinie von adsorbiertem CO₂ herrührt, also nicht beantwortet werden.

5.4.1.2 *added-row*- und Triplet-Modell

Auf der Basis ihrer *R*-Faktoren lassen sich *added-row*- und Triplet-Modell nicht unterscheiden. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Strukturen sind die beim *added-row*-Modell hinzugefügten beiden Ag-Atome zwischen Oberfläche und Carbonat. Die theoretischen Spektren der beiden Strukturen unterscheiden sich dabei nur minimal, und es ist auch kein Trend auszumachen, ob bestimmte Polar- oder Azimutwinkel der beiden Strukturen systematisch besser oder schlechter zu den experimentellen Daten passen.

Es fällt allerdings leicht, der *added-row*-Struktur den Vorzug vor dem Triplet-Modell zu geben, da der Abstand des C-Atoms zum nächsten Nachbaratom in der Oberfläche beim Triplet-Modell mit 2.64 Å unsinnig hoch ist. Beim *added-row*-Modell ist dieser Abstand zwar derselbe, jedoch sind die Abstände zwischen den O-Atomen und den Ag-Atomen der *added-row* bedeutend kleiner, so daß diese Struktur insgesamt als physikalisch sinnvoll anzusehen ist.

Obwohl man mit der Triplet-Struktur den gleichen *R*-Faktor wie mit der *added-row*-Struktur erzielt, heißt das nicht, daß die zusätzlichen Ag-Atome willkürlich plaziert werden können, wie an den Fehlerbalken für deren Höhe über der Oberfläche zu erkennen ist. Diese sind zwar relativ groß, geben aber immer noch einen Adsorptionsplatz nahe dem bestimmten an. Die Größe des Fehlerbalkens, wie auch die mangelnde Empfindlichkeit der Ergebnisse auf die Anwesenheit der Atome der *added-row* überhaupt, läßt sich dadurch erklären, daß bei PhD vor allem Beugungseffekte an den nächsten Nachbarn, in diesem Fall also den Sauerstoffatomen, dominieren. Da aufgrund der Symmetrie der Oberflächenstruktur vier gleichwertige Domänen berücksichtigt werden müssen, deren Beiträge sich inkohärent überlagern, dominiert auch in Richtung der *added-row* letzten Endes die Streuung an den O-Atomen. Trotzdem kann eine um 180° gedrehte Orientierung der O-Atome des Carbonats im Vergleich zur *added-row*, bei der also zwei O-Atome zu den Atomen der *added-row* zeigen und eines davon weg, ausgeschlossen werden. Um bei einem solchen Modell einen *R*-Faktor zu erzielen, der innerhalb der Varianz des gezeigten Modells liegt, müssen die Amplituden der Atomschwingungen für die Atome der *added-row* so groß gemacht werden, daß deren Beiträge praktisch ausgeblendet werden. Dies kann man mit einer Art Fokussiereffekt der direkt vor den Ag-Atomen liegenden O-Atome erklären, der die Beiträge dieser Atome stark erhöht. Abgesehen davon sind die sich aus einem solchen Modell ergebenden Abstände der O-Atome zu den Ag-Atomen der *added-row* deutlich zu klein, um noch physikalisch sinnvoll zu sein.

5.4.2 Vergleich mit der Literatur

Die durch die Analyse der PhD-Daten bestimmte *added-row*-Struktur bestätigt das von Guo und Madix vorgeschlagene Modell für das System Ag{110}-CO₃ [121]. Die von Guo und Madix beobachtete Bildung von Reihen von zusätzlichen Ag-Atomen, an denen Carbonat-Moleküle in größeren Abständen adsorbieren, kann aufgrund der mangelnden Empfindlichkeit von PhD bei größeren Entfernungen nicht überprüft werden. Die von ihnen vorgeschlagene leichte Neigung des Moleküls wird bestätigt. Dabei ist die der *added-row* zugewandte Seite des Moleküls etwas höher als die der *added-row* abgewandte Seite. Als Neigungswinkel wurden $\approx 8^\circ$ bestimmt. In NEXAFS-Untersuchungen wurde zuvor eine Orientierung des Carbonats parallel zur Oberfläche festgestellt [114, 115]. Der in dieser Untersuchung bestimmte Wert ist aber aufgrund der bei NEXAFS üblichen Genauigkeit von etwa $\pm 15^\circ$ in guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen. Die von Madix *et al.* bestimmte Bindungslänge für die C–O-Bindung von (1.29 ± 0.04) Å [115] stimmt sehr gut mit den in dieser Arbeit bestimmten Bindungslängen überein.

Im Rahmen der NEXAFS-Untersuchung von Bader *et al.* wurde auch mit SEXAFS der Ag–O-Abstand mit (2.8 ± 0.1) Å bestimmt [114]. Als mögliche Erklärung für diesen sehr großen Abstand wurde eine Überlagerung von Beiträgen der nächsten und übernächsten Nachbarn vorgeschlagen. Der kürzeste nächste-Nachbar-Abstand des in dieser Arbeit be-

stimmten *added-row*-Modells ist (1.9 ± 0.2) Å und damit an der unteren Grenze physikalisch sinnvoller Abstände anzusiedeln. Nimmt man jedoch den Mittelwert der Ag–O-Abstände zu den nächsten und übernächsten Nachbarn für alle drei O-Atome, so erhält man einen Wert in der Größenordnung von 2.8 Å, der die Vermutung von Bader *et al.* möglicherweise bestätigt.

Über die Orientierung der O-Atome des Carbonats auf der Oberfläche gibt es keine Aussagen. Die Struktur des adsorbierten Carbonats wurde hingegen vielfach mit EEL-Spektroskopie untersucht [106, 107, 113, 116, 117, 122]. Die älteren Untersuchungen aus den 80er Jahren gehen dabei noch von einer Orientierung des Carbonats senkrecht zur Oberfläche und einer Bindung durch ein oder zwei Sauerstoffatome aus. Lediglich die aufeinander aufbauenden Untersuchungen von Constant *et al.* und Krenzer *et al.* aus dem Jahr 1999 gehen von einer Orientierung des Carbonats parallel zur Oberfläche aus [116, 117, 122]. Sie wurden bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse ihrer Messungen mit verschiedenen Isotopen von C und O kommen Krenzer *et al.* dabei zu dem Schluß, daß das adsorbierte Carbonat eine C_{2v}-Symmetrie besitzen muß. Lediglich bei sehr hohen Bedeckungen sehen sie Hinweise auf eine C_s-Symmetrie. Aus der C_{2v}-Symmetrie folgt, daß zwei der drei O-Atome des Carbonats gleichwertige Bindungen besitzen sollten. Dies wurde als feste Bedingung für einen Großteil der Strukturoptimierung in dieser Arbeit verwendet. Erst bei den letzten Optimierungen wurde diese Beschränkung aufgehoben, ohne daß die C_{2v}-Symmetrie wesentlich verletzt wurde. Die bestimmten Winkel zwischen den einzelnen O-Atomen sind mit $122^\circ \pm 13^\circ$, $125^\circ \pm 28^\circ$ und $113^\circ \pm 25^\circ$ deshalb in guter Übereinstimmung mit dieser Forderung. Auch die Bindungslängen der gleichwertigen C–O-Bindung sind mit (1.30 ± 0.07) Å und (1.30 ± 0.04) Å identisch, lediglich die unabhängig voneinander bestimmten Fehlerbalken sind unterschiedlich. Aufgrund der Größe der Fehlerbalken könnten letzten Endes aber sogar alle O-Atome eine gleichwertige Bindung besitzen und das Carbonat damit sogar eine C_{3v}-Symmetrie besitzen. Krenzer *et al.* gehen von einer Bindung des Carbonats an die Oberfläche durch das C-Atom aus. Dabei nehmen sie an, daß die O-Atome des Carbonats frei rotieren. Die Ergebnisse dieser Arbeit schließen aufgrund des für eine Bindung viel zu großen Abstands von (2.64 ± 0.09) Å des C-Atoms zum darunterliegenden Ag-Atom eine solche Bindung aber aus. Vielmehr erscheint eine Bindung durch das zwischen den beiden zusätzlichen Ag-Atomen liegende O-Atom die einzig sinnvolle Möglichkeit. Der Ag–O-Bindungsabstand beträgt dabei rund (1.9 ± 0.2) Å. Eine solche Bindung würde auch erklären, warum für die O-Atome wohldefinierte Adsorptionsplätze bestimmt werden. Bei einer ausschließlichen Bindung durch das C-Atom würde man wie bei Krenzer *et al.* erwarten, daß die O-Atome frei rotieren, wofür während der Analyse keine Anzeichen gefunden wurden. Eine theoretische Untersuchung von Rodriguez und Campbell, die kurz nach den NEXAFS-Untersuchungen von Bader *et al.* und Madix *et al.* durchgeführt wurde, und die bereits von einer Orientierung des Carbonats parallel zur Oberfläche ausging, bestimmte eine Bindung über alle drei O-Atome mit der Oberfläche [118]. Rodriguez und Campbell gingen dabei von einer Adsorption *atop* und von Ag–O-Bindungsabständen von 2.80 Å und von C–O-Bindungslängen von 1.29 Å aus. Da in ihrer Untersuchung keine *added-row* berücksichtigt wurde, führt dies zu einem Ag–C-Abstand von 2.49 Å und ist damit in recht guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Es existiert auch eine neuere theoretische Untersuchung zur Adsorption von CO₃ auf Ag {110} [126]. In dieser Veröffentlichung wird allerdings für die Adsorption von CO₃ lediglich eine Orientierung senkrecht zur Oberfläche bei einer Adsorption des CO₃ in einem

Lochplatz untersucht. Die aus der Rechnung resultierenden C–O-Abstände von 1.329 Å und 1.213 Å für die O-Atome in zweifach- und einfach-kordinierten Plätzen sind von daher nur bedingt mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbar.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das System Ag{110}–CO₃ bei einer Proben­temperatur von ≈ 120 K untersucht. Die dabei bestimmte Adsorptionsstruktur des Carbonats bestätigt das von Guo und Madix [121] vorgeschlagene *added-row*-Modell. Die von Stensgaard *et al.* [109] vorgeschlagene Triplet-Struktur, ebenso wie eine in neueren HREELS-Untersuchungen vorgeschlagene Bindung des Carbonats an die Oberfläche über das C-Atom [116, 117], konnte aufgrund der unphysikalisch hohen Ag–C-Bindungslänge von 2.64 Å ausgeschlossen werden. Im *added-row*-Modell adsorbiert das Carbonat *atop* auf einem Ag-Atom der Reihen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoff und dem darunterliegenden Ag-Atom beträgt (2.64 ± 0.09) Å. Die Molekülebene des Carbonats ist in Übereinstimmung mit NEXAFS-Untersuchungen [114, 115] um 8° aus der Orientierung parallel zur Oberfläche geneigt. Die Bindung erfolgt über das zwischen den Ag-Atomen der *added-row* adsorbierte O-Atom. Der Bindungsabstand beträgt dabei (1.9 ± 0.2) Å. Das Carbonat besitzt in Übereinstimmung mit der Literatur eine C_{2v}-Symmetrie. Die C–O-Bindungslängen sind $(1.26_{-0.08}^{+0.04})$ Å für das O-Atom zwischen den Ag-Atomen der *added-row* und (1.30 ± 0.07) Å und (1.30 ± 0.04) Å für die gleichwertigen O-Atome. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann keine signifikante Abweichung der Winkel zwischen den O-Atomen von 120° nachgewiesen werden. Die vorgeschlagene Bindung zur Ag-Oberfläche durch ein O-Atom bestätigt die Ergebnisse einer früheren theoretischen Untersuchungen des Systems [118].

Diese Untersuchung stellt die erste quantitative Bestimmung der Adsorptionsstruktur von CO₃ auf Ag{110} dar. In ihr wird eindeutig gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen die O-Atome des Carbonats nicht frei rotieren können, sondern wohldefinierte Positionen auf der Oberfläche einnehmen.

5 $Ag\{110\}-CO_3$

6 NiO {100}–NH₃

6.1 Einleitung

Die Grundlagenforschung an Oberflächen wurde über lange Zeit nur an Modellsystemen durchgeführt, die im Vergleich zur Realität im Alltag sehr vereinfacht und „unrealistisch“ sind. Dem atmosphärischen Druck unserer Umwelt stehen Untersuchungen im Ultrahochvakuum gegenüber, anstelle der unreinen Oberflächen aus komplizierten Verbindungen und Legierungen in der Natur werden im Labor saubere und geordnete Oberflächen gezüchteter Einkristalle untersucht.

Nachdem der Kenntnisstand für diese – relativ gesehen – einfachen Systeme dank der Verfeinerung gebräuchlicher und der kontinuierlichen Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden in Experiment und Theorie aber immer umfassender und vollständiger geworden ist, wurden in den letzten Jahren verstärkt Versuche unternommen, die Kluft zwischen Laborbedingungen und den Bedingungen, wie sie in der freien Natur anzutreffen sind, zu verringern. Beispiele hierfür sind Untersuchungen an Ruthenium-Oberflächen, die bei Drücken, die sich dem Millibarbereich annähern, vorgenommen wurden oder Röntgenstrukturuntersuchungen zum Wachstum von Kristallen an der Grenzschicht zwischen Kristall und Lösung [127, 128].

Eine andere Bestrebung, die in den letzten Jahren immer verbreiteter geworden ist, ist es, die Untersuchungen von einelementigen Kristalloberflächen zu Kristalloberflächen, die aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt sind, auszudehnen. In dieser Klasse von Untersuchungen ist das Interesse an Oxiden besonders groß, da an ihnen eine Vielzahl von Effekten studiert werden kann. Die Oberfläche von metallischen Oxiden im besonderen wird aufgrund ihrer Bedeutung für die Katalyse inzwischen immer häufiger untersucht [129].

Anfänglich bestand bei der Untersuchung von Oxidoberflächen mit Elektronenspektroskopie das grundsätzliche Problem des sich-Aufladens der nichtleitenden Oxidkristalle. Dies wird jedoch heutzutage dadurch umgangen, daß die Untersuchungen nicht an einem Volumenkristall vorgenommen werden, sondern an einem auf einem metallischen Substrat aufgewachsenen dünnen Oxidfilm, der nur wenige Atomlagen dick ist. Diese Filme müssen einerseits dick genug sein, um die dem Volumenkristall entsprechende Oberflächenstruktur möglichst ungestört auszubilden und andererseits immer noch so dünn sein, daß ein ausreichend hoher Strom fließen kann, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Die Auswahl des Substrats bestimmt dabei größtenteils die Struktur des aufgewachsenen Oxidfilms. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß damit auch Oberflächen präpariert werden können, die beim Spalten eines Volumenkristalls nicht stabil wären. Ein Beispiel hierfür ist die NiO {111}-Oberfläche, die im Gegensatz zur NiO {100}-Oberfläche nicht als stabile Oberfläche am Volumenkristall beobachtet werden kann [130, 131]. Inzwischen wird das Wachstum von Oxidfilmen auf metallischen Substraten in großem Maße untersucht (für einen Überblick sie-

he z. B. [132]), und die Charakterisierung ist für viele Systeme bereits so weit fortgeschritten, daß Strukturuntersuchungen von Adsorbaten auf diesen Oxidfilmen in Angriff genommen werden können.

Insgesamt existieren bis jetzt überraschend wenige Untersuchungen, die sich mit der quantitativen Bestimmung der Struktur von Adsorbaten auf Metalloxydoberflächen befassen. Es gibt zwar theoretische Untersuchungen für die Bindungsenergien verschiedener Adsorptionsplätze auf Oxidoberflächen, doch herrscht selbst bei aus theoretischer Sicht relativ „einfachen“ Systemen wie MgO noch keine Einmütigkeit darüber, wie Oxidsysteme in Simulationen korrekt zu behandeln sind [133–135]. Das Fehlen experimenteller Vergleichsdaten erschwert dabei die Diskussion. Auch aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, experimentelle Strukturbestimmungen von Adsorbaten auf Oxidoberflächen durchzuführen, denn nur durch den Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis kann letzten Endes darüber entschieden werden, welche theoretische Behandlung zu einem korrekten Ergebnis führt.

Die NiO{100}-Oberfläche gehört zu den experimentell sehr gut charakterisierten Oberflächen, wobei die Struktur sowohl der durch Spaltung des Volumenkristalls als auch der auf Metallsubstraten aufgewachsenen Filmoberfläche gut verstanden ist [136–139]. Für die Adsorption von CO und NO auf der NiO{100}-Oberfläche existieren mehrere theoretische Untersuchungen, deren Ergebnisse, was die Größe der Bindungslängen angeht, aber in deutlichem Mißverhältnis zu den in der letzten Zeit mit PhD experimentell bestimmten Bindungslängen stehen, wobei Theorie und Experiment die gleichen Adsorptionsplätze bestimmen [140–143]. Es ist inzwischen allgemein anerkannt, daß theoretische Methoden bei Oxiden, die mit Übergangsmetallen gebildet werden, noch sehr unzuverlässig arbeiten.

Für die Adsorption von Ammoniak auf verschiedenen Metalloberflächen existieren zahlreiche Untersuchungen, da sie sich als Modellsystem für die Katalyse anbietet (man denke nur z. B. an das Haber-Bosch-Verfahren). Für die Adsorption auf Oxidoberflächen gibt es dagegen nahezu keine Untersuchungen in der Literatur. Um mögliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten von Ammoniak auf Metall und Oxidoberflächen zu untersuchen und auch, um die noch sehr eingeschränkten Vergleichsmöglichkeiten zwischen theoretischen und experimentellen Strukturbestimmungen auf Oxidoberflächen mit dem Fall der Adsorption eines relativ einfachen Moleküls auf einer nicht so einfach zu behandelnden Oberfläche zu ergänzen, bietet es sich an, das System NiO{100}-NH₃ zu untersuchen. Photoelektronenbeugung als Untersuchungsmethode zu verwenden liegt einmal mehr deshalb nahe, weil sie nicht auf langreichweitige Ordnung im Substrat angewiesen ist, so daß z. B. der Einfluß von Inselwachstum im Oxidfilm keinen negativen Einfluß auf die Untersuchung hat – vorausgesetzt, daß die dabei möglicherweise entstehenden Defektstellen für die Adsorption nicht relevant sind. Daß die Vielfachstreusimulationen das unterschiedliche Streuverhalten von Ni- und O-Atomen berücksichtigen, ist ein weiterer Grund, warum eine Untersuchung mit PhD für dieses System Erfolg verspricht.

6.2 Experimentelles

Vor dem Einbau ins Vakuum wurde der Ni-Kristall ebenso wie in Kapitel 3.2 angegeben präpariert. Die Kristalloberfläche wurde im Vakuum durch Ar⁺-Ionenätzen bei einer Ionenenergie von 1 kV und einem Emissionsstrom von 20 mA gereinigt. Nach dem Aushei-

len bei 670 K wurden zur Beseitigung von Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Oberfläche 1200 mbar · s O₂-Gas dosiert, und die Probe anschließend auf 370 K erhitzt. Nach mehrmaligem Durchlaufen dieser Prozedur war ein scharfes (1 × 1) LEED-Bild zu sehen, und es waren mit Photoemissionsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung keine Verunreinigungen der Kristalloberfläche zu erkennen.

Zur Herstellung des NiO-Films wurde ein auf dem von Kuhlenbeck *et al.* [141] basierendes Verfahren angewandt. Dabei wurde der Kristall zuerst erhitzt und anschließend für 60 s ein O₂-Hintergrunddruck von 2×10^{-5} mbar ($1200 \cdot 10^{-6}$ mbar · s) aufrechterhalten. Die durchschnittliche Proben­temperatur betrug dabei etwa 370 K. Danach wurde der Kristall kurzzeitig auf 670 K erhitzt. Dieser Zyklus wurde mehrfach wiederholt. Nach jedem Durchlauf des Zyklus wurde die Oberfläche mit LEED und Photoemissionsmessungen untersucht. Bei den Photoemissionsmessungen wurde insbesondere das Intensitätsverhältnis der O 1s und Ni 3s Photoemissionslinien bei einer Anregungsenergie von 750 eV betrachtet. Nach 3 Dosierungszyklen waren im LEED-Bild erste Anzeichen der NiO{100}-Struktur zu erkennen, die nach 8 Zyklen etwa gleich stark wie die des Ni{100}-Substrats waren. Nach 13 Zyklen waren ausschließlich dem NiO{100}-Film zuzuordnende Strukturen im LEED-Bild zu erkennen und die des Ni{100}-Substrats nicht mehr sichtbar. Das Intensitätsverhältnis O 1s/Ni 3s hatte zu diesem Zeitpunkt einen Wert von 5.36 und änderte sich im Rahmen der Meßgenauigkeit beim Durchlaufen zusätzlicher Zyklen nicht mehr, so daß von einer vollständigen Oxidation der Oberfläche ausgegangen werden konnte. Die Strukturen des LEED-Bilds der oxidierten Oberfläche waren dabei in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Kuhlenbeck *et al.* diffuser als die des Ni-Substrats, was Kuhlenbeck *et al.* auf eine erhöhte Defektkonzentration des NiO-Films im Vergleich zur {100}-Oberfläche eines reinen NiO-Kristalls zurückführten, wo die Strukturen deutlich schärfer zu erkennen sind. Auf den möglichen Einfluß der Defekte auf die Adsorption von NH₃ wird in der Diskussion eingegangen. Der NiO-Film war sehr stabil und mußte zwischen den Präparationen der Adsorbatsysteme nicht neu präpariert werden. Um das Adsorbat von der Oberfläche zu entfernen, genügte es, die Probe kurzzeitig auf etwa 770 K zu erhitzen und anschließend den Oxidationszyklus einmal durchzuführen, um die gleichen LEED-Bilder und Photoemissionsspektren wie für einen vollständig neu präparierten Film zu erhalten.

Die ammoniakbedeckte Oberfläche wurde durch Dosieren von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar · s NH₃-Gas bei einer Proben­temperatur von 140 K und anschließendem langsamen Erwärmen der Probe auf 170 K hergestellt. Nach [144] führt die Erwärmung auf 170 K zu einer Desorption von möglichen Multilagen, so daß anschließend nicht mehr als eine Monolage NH₃ auf der NiO{100}-Oberfläche adsorbiert ist. Die PhD-Messungen wurden bei einer Proben­temperatur von 160–170 K durchgeführt. Dabei war das Verhältnis der Intensitäten der N 1s- und Ni 3s-Photoemissionslinien während der Messungen $N\ 1s/Ni\ 3s \approx 0.4$. Das Experiment wurde wie in Kapitel 3 am HE-TGM 1 bei Bessy I in Berlin vorgenommen.

Es wurden PhD-Messungen für die N 1s-Photoemissionslinie in den <100> und <110>-Azimuten für polare Emissionswinkel zwischen 0° und 50° zur Oberfläche vorgenommen. Der erfaßte Energiebereich erstreckte sich jeweils von 80 eV bis 440 eV kinetischer Energie. Bei der N 1s-Photoemissionslinie wurde dabei eine kleine Schulter auf der Seite niedrigerer Bindungsenergie festgestellt. Die gemessenen Daten wurden wie in Kapitel 2.2.3 angegeben integriert.

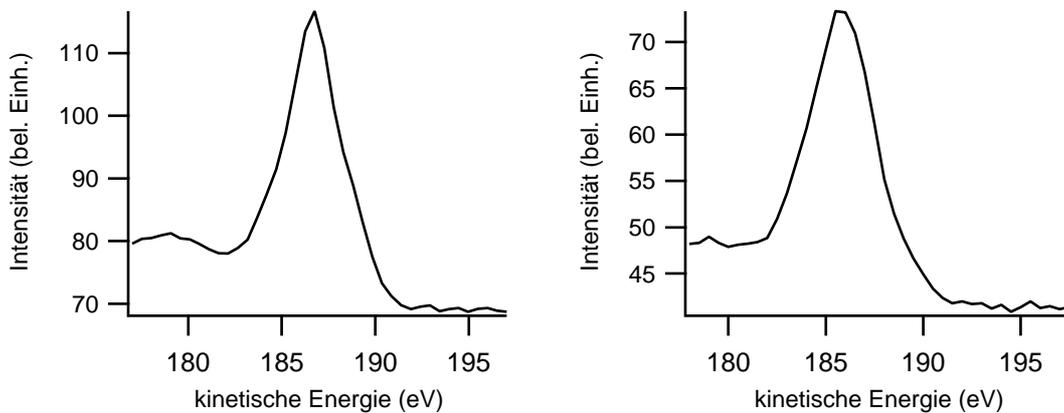


Abbildung 6.1: N 1s-Photoemissionslinie bei einer Anregungsenergie von ≈ 600 eV einmal hochaufgelöst (*links*) und einmal bei der für die PhD-Messungen verwendeten Auflösung (*rechts*). Die Schulter der hochaufgelösten Kurve bei niedrigeren Bindungsenergien ist bei der EDC der Messung zu schlecht aufgelöst, als daß sie sich bei der Integration der Daten mit einer zweiten Gaußkurve behandeln ließe.

6.3 Strukturuntersuchung

Aus den integrierten Kurven wurde ein Datensatz von 9 Spektren mit polaren Emissionswinkeln zwischen 0° und 20° zur Oberflächennormalen für die Strukturanalyse ausgewählt. Die Spektren bei einem Emissionswinkel von 50° wurden für einzelne Berechnungen ebenfalls mit in den Datensatz aufgenommen.

Wie in Abb. 6.1 gezeigt, besitzt die N 1s-Photoemissionslinie eine Schulter bei niedrigerer Bindungsenergie. Aufgrund der begrenzten Auflösung bei der Aufnahme der EDCs während einer PhD-Messung war es bei der Integration nicht möglich, die einzelnen EDCs mit zwei Gaußkurven anzupassen.

Als Startmodell für die Strukturuntersuchung wurde, wie in [144] vorgeschlagen, ein Adsorptionsplatz *atop* der Ni-Atome verwendet. Dieser Vorschlag paßt auch zu dem für *atop*-Plätze charakteristischen starken Abfall der Amplituden der Modulationskurven bei Meßgeometrien mit zunehmend polaren Emissionswinkeln zur Oberflächennormalen, wie er in Abb. 6.3 auf Seite 80 zu beobachten ist. Die Projektionsmethode konnte nicht benutzt werden, da sie nur Substrate, die aus einem Element aufgebaut sind, behandeln kann. Die H-Atome und ihre Position wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt, da es Anzeichen dafür gibt, daß die H-Atome des Ammoniaks frei beweglich sind, was ihren Beitrag zur Modulationsfunktion stark reduziert [145]. Außerdem wurde in früheren Untersuchungen gezeigt, daß ihr Streuquerschnitt so gering ist, daß sie selbst bei einer klar definierten Geometrie kaum zur Modulationsfunktion beitragen. [9, 146, 147].

Bei der Parametrisierung der Struktur wurden für die Position des N-Atoms Kugelkoordinaten verwendet. Im Laufe der Untersuchung wurden die Werte für R , ϑ und ϕ sowie die Vibrationen des N-Atoms, der Ni- und der O-Atome mit der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen iterativen Methode angepaßt. Bei dem Ni-Atom direkt unterhalb des Stickstoffs wurde zusätzlich dessen Höhe in der Kristalloberfläche angepaßt. Die Methode konvergierte sehr schnell zu einem außergewöhnlich guten R -Faktor von $R = 0.09$. Die zu diesem R -Faktor gehörigen

Tabelle 6.1: Parameter der Adsorbatstruktur des Systems NiO{100}-NH₃. Die zugehörigen Bezeichner sind in Abb. 6.2 definiert. Der angegebene Wert für ϑ_N ist der in der Rechnung verwendete. Der zugehörige Fehlerbalken zeigt allerdings, daß ϕ_N im Rahmen der Meßgenauigkeit beliebig ist.

Parameter	Wert
$R_{\text{Ni-N}}$	$(2.06 \pm 0.02) \text{ \AA}$
ϑ_N	$7^\circ \pm 6^\circ$
ϕ_N	$(20 \pm \infty)^\circ$
Δz_{Ni}	$(0.11 \pm 0.02) \text{ \AA}$

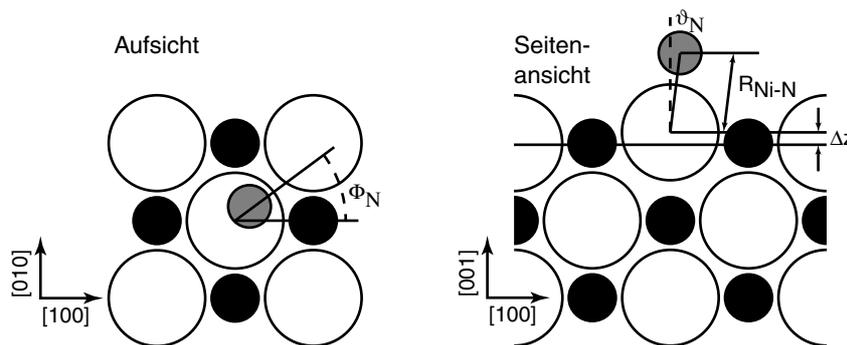


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur des Systems NiO-NH₃. Die Werte für die Parameter befinden sich in Tab. 6.1.

Parameter der Struktur sind in Tab. 6.1 gezeigt, eine schematische Darstellung der Struktur in Abb. 6.2. Das N-Atom befindet sich dabei in einem Abstand von $R_{\text{Ni-N}} = (2.06 \pm 0.02) \text{ \AA}$ *atop* eines Ni-Atoms und ist aus dieser Position um $\vartheta_N = 7^\circ \pm 6^\circ$ gekippt. Die azimutale Position des N-Atoms ist dabei unbestimmt, der angegebene Wert von $\phi_N = 20^\circ$ ist der in den Simulationen verwendete Wert. Es wird auch eine Relaxation des Ni-Atoms unterhalb des Stickstoffs von $\Delta z_{\text{Ni}} = (0.11 \pm 0.02) \text{ \AA}$ festgestellt. Die Schwingungsamplituden der Atome sind dabei innerhalb der erwarteten Größenordnung von etwa $50 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$.

Eine Adsorption des Ammoniaks *atop* des Sauerstoffs der NiO-Oberfläche konnte ausgeschlossen werden. Eine vollständige Strukturoptimierung mit dem gleichen Parametersatz wie für die Optimierung der Position *atop* des Nickels ergab einen *R*-Faktor, der mit $R = 0.22$ weit außerhalb der Varianz des besten *R*-Faktors lag.

Berücksichtigt man bei der Berechnung des *R*-Faktors zusätzlich auch die Spektren, die bei einem polaren Emissionswinkel von 50° zur Oberflächennormalen aufgenommen wurden, so verschlechtert sich dieser nur unerheblich auf $R = 0.10$ (siehe Abb. 6.3 auf der nächsten Seite). Die individuellen *R*-Faktoren dieser zusätzlichen Kurven sind dabei zwar in der Größenordnung von $R_{\text{ind}} \approx 1$, doch ist aufgrund der kleinen Amplitude dieser Modulationskurven, die in der Größenordnung des Rauschens liegt, im Sinne der Qualität der Übereinstimmung lediglich die Tatsache von Bedeutung, daß die Amplitude der theoretischen Kurven dieselbe Größenordnung wie die der experimentellen besitzt. Der geringe Einfluß, den die „schlechte“ Übereinstimmung dieser experimentellen mit den theoretischen Kurven auf den Gesamt-*R*-Faktor hat, liegt darin begründet, daß – wie in Kapitel 2.3.1 bereits ausgeführt – der *R*-Faktor nach seiner Definition starke Modulationen stärker wertet als schwache,

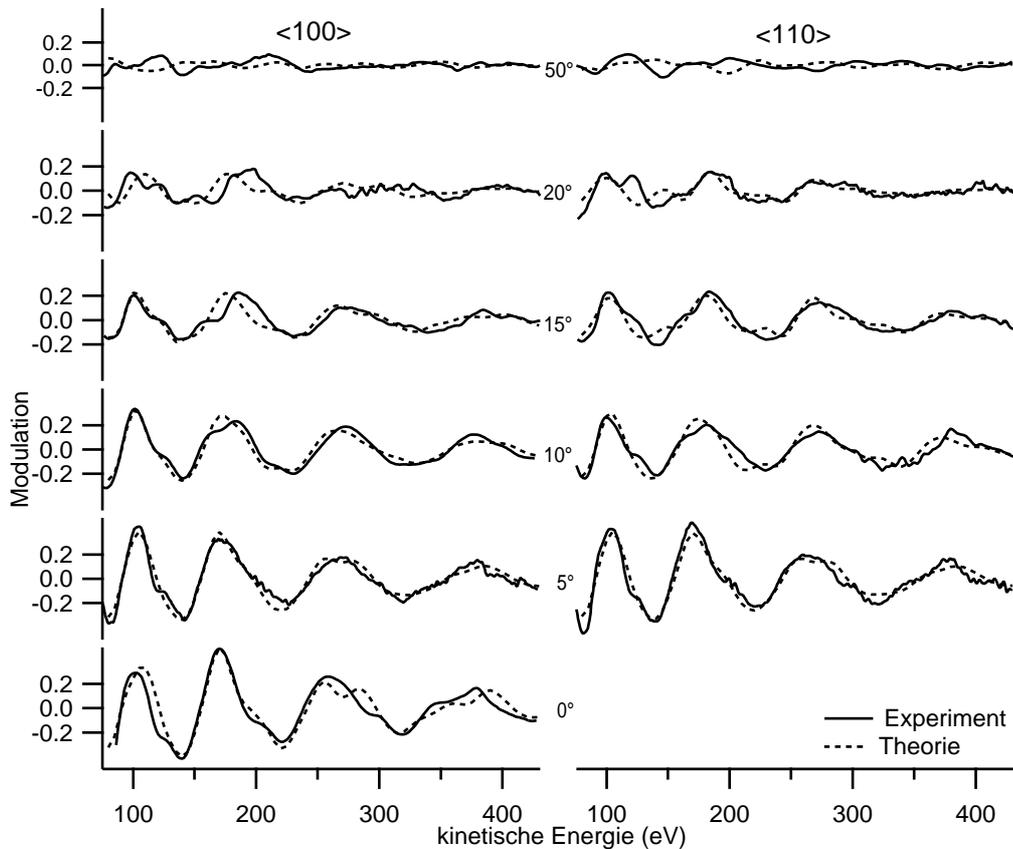


Abbildung 6.3: Vergleich der theoretischen und experimentellen Modulationsfunktionen für die bestimmte Struktur des Systems NiO{100}-NH₃. Unter Einbeziehung sämtlicher dargestellter Kurven ist der R -Faktor $R = 0.10$. Werden die Spektren bei polaren Emissionswinkeln von 50° zur Oberflächennormalen bei der Berechnung des R -Faktors nicht mit berücksichtigt, so erhält man einen R -Faktor von $R = 0.09$.

und daß bei der Berechnung des Gesamt- R -Faktors nicht die einzelnen R -Faktoren gemittelt, sondern alle Modulationsfunktionen aneinandergehängt werden, und der R -Faktor für diese lange Kurve gebildet wird.

6.4 Diskussion

6.4.1 NiO {100}-Film

Die Strukturoptimierung wurde unter der Annahme vorgenommen, daß die Oberfläche des NiO{100}-Films parallel zu der darunterliegenden Ni{100}-Oberfläche liegt. SPA-LEED Untersuchungen von Bäumer *et al.* [148] an NiO{100}-Filmen auf einer leicht fehlgeschnittenen Ni{100}-Oberfläche kamen aber zu dem Ergebnis, daß es aufgrund der um 19% größeren Gitterkonstanten von NiO im Vergleich zu Ni (Gitterkonstante NiO: 4.173 Å,

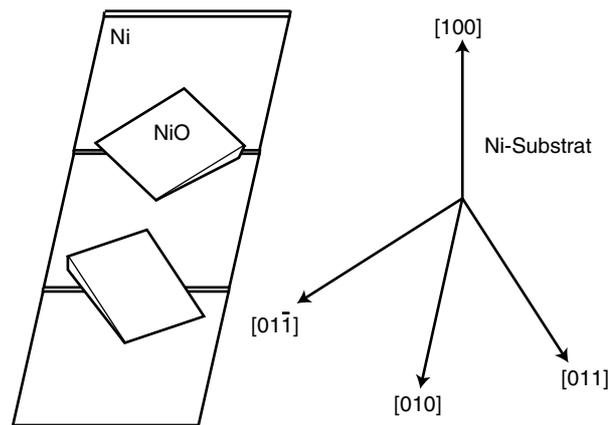


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Ni{100} und NiO{100} beim Wachstum des NiO{100}-Films auf einer leicht fehlgeschnittenen Ni{100}-Oberfläche entstehenden NiO-Kristallite. Sie sind im Vergleich zur darunterliegenden Ni{100}-Oberfläche um $\approx 8^\circ$ Grad geneigt und haben eine typische Kantenlänge von etwa 50 Å. Dabei sind sie vorwiegend in $[01\bar{1}]$ und in $[011]$ -Richtung ausgerichtet [148].

Ni: 3.517 Å [99]) beim Wachstum des NiO{100}-Films zu Spannungen kommt, die dadurch abgebaut werden, daß sich NiO-Kristallite bilden, die im Durchschnitt um 8° gegenüber der darunterliegenden Ni{100}-Ebene geneigt sind. Eine schematische Darstellung dieser Kristallite ist in Abb. 6.4 abgebildet. Die Kristallite haben dabei eine Kantenlänge von typischerweise 50 Å und sind vorzugsweise in $\langle 110 \rangle$ -Richtung angeordnet. Die Neigung der Kristallite ist dabei aber immer in Richtung der durch den Fehlschnitt bedingten Terrassen.

Durch die Bildung der Kristallite erhöht sich zwangsläufig die Defektdichte des NiO-Films aufgrund der vielen Übergangsstellen zwischen den einzelnen Kristalliten. Nach den Untersuchungen von Bäumer *et al.* bestehen etwa 20–25 % der Oberfläche aus solchen Defektstellen. Die Kristallite selbst besitzen demnach jedoch eine reine NiO{100}-Struktur. Für die Strukturuntersuchung gilt es damit sicherzustellen, daß es zum einen durch die erhöhte Defektdichte nicht bereits bei der Aufnahme der N 1s-Photoemissionslinie zu einer signifikanten Überlagerung der Beiträge von auf der intakten NiO{100}-Oberfläche adsorbiertem Ammoniak und solchem, der an Defektstellen adsorbiert ist, kommt. Zum anderen ist zu überprüfen, ob sich bei einer Berücksichtigung der Neigung der Kristallite von etwa 8° gegenüber der darunterliegenden Ni{100}-Oberfläche nicht auch die durch die Simulationen bestimmten Strukturparameter signifikant ändern, und ob zwischen der Oberfläche ohne und mit Kristalliten unterschieden werden kann.

6.4.1.1 Einfluß der Defekte

In der Literatur existiert eine ganze Reihe von Untersuchungen, die sich mit dem Einfluß der Defekte dünner NiO{100}-Filme auf die Adsorption von Molekülen beschäftigen [136–139]. Es gibt zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit allerdings keine Veröffentlichung, die sich direkt mit der Adsorption von NH_3 auf NiO{100} beschäftigt, so daß man auf Vergleiche mit den bereits untersuchten Systemen angewiesen ist.

Bäumer *et al.* verglichen die Adsorption von NO auf dünnen NiO{100}-Filmen und auf im

Vakuum gespaltenen NiO {100}-Kristallen mit HREELS und *Thermal Desorption Spectroscopy* (TDS). Sie konnten dabei sowohl auf dem Einkristall als auch auf dem dünnen Film lediglich eine Spezies adsorbierter NO-Moleküle beobachten, die im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit auf Film und Einkristall identisch ist. Sie schlossen daraus, daß NO nicht in den Defektstellen adsorbiert. Neuere Untersuchungen von Wichtendahl *et al.* [138, 139], bei denen neben der Adsorption von NO auch die Adsorption von CO auf dünnen NiO {100}-Filmen und im Vakuum gespaltenen NiO {100}-Kristalloberflächen mit TDS untersucht wird, kommen zu einem ähnlichen Ergebnis, beobachten jedoch einige kleinere zusätzliche Strukturen der TDS-Spektren bei der Filmoberfläche. Während der Meßzeit des NiO {100}-NH₃ Systems wurde auch das System NiO {100}-CO mit derselben Apparatur und Präparation des NiO-Films untersucht. Es ist allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit [143], doch bietet es sich an, zu versuchen, die dabei gemachten Beobachtungen auch auf das Ammoniaksystem zu übertragen.

Die C 1s-Photoemissionslinie des NiO {100}-CO-Systems war deutlich in zwei Komponenten mit etwa 5 eV Abstand aufgespalten, wobei die Komponente bei größerer Bindungsenergie deutlich intensiver war. Sie wurde dem auf der defektfreien NiO {100}-Oberfläche adsorbierten CO zugeordnet. Die schwächere Komponente wurde dem in Defektplätzen adsorbierten CO zugeordnet. Die einzelnen EDCs wurden bei der Integration mit jeweils zwei Gaußkurven mit einem Abstand von etwa 5 eV zueinander angepaßt. Um das Verhältnis der durchschnittlichen Intensitäten der Kurven zueinander zu berechnen, wurde durch beide Intensitätskurven jeweils eine Spline-Kurve gelegt, und Punkt für Punkt das Verhältnis der erhaltenen Spline-Kurven berechnet. Das mittlere Verhältnis, d. h. der Anteil der schwächeren Komponente an der Gesamtintensität, betrug dabei 25 % ± 5 %. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung von Bäumer *et al.* [148], daß etwa 20–25 % der Oberfläche aus Defekten bestehen. Es wurden auch für beide Komponenten die Modulationsfunktionen bestimmt. Während die stärkere und der reinen Oberfläche zugeordnete Komponente bei normaler Emission Modulationen von bis zu 40 % zeigt, waren bei der schwachen Komponente Modulationen in der Größenordnung von 20 % zu beobachten, die relativ verrauscht sind. Bei der Strukturuntersuchung ergab sich für die starke Komponente eine *atop*-Position, während der schwachen Komponente keine geordnete Struktur zugeordnet werden konnte.

Die N 1s-Photoemissionslinie des Ammoniaks konnte bei den PhD-Spektren aufgrund der geringen Auflösung nicht mit zwei Gaußkurven angepaßt werden, obwohl auch hier eine kleine Schulter beobachtet werden konnte. In Analogie zum System NiO {100}-CO kann man jedoch davon ausgehen, daß bei der Bestimmung der Modulationsfunktion mit nur einer Gaußkurve der Beitrag durch eine mögliche Adsorption von NH₃-Molekülen an Defektplätzen vernachlässigt werden kann. Auch geben die TDS- und HREELS-Untersuchungen von Wu *et al.* [144] bei der geschätzten Bedeckung von einer Monolage keinen Hinweis auf eine Adsorption von NH₃ in Defektplätzen. Allerdings wurde bei dieser Untersuchung der NiO {100}-Film auf einer Mo {100}-Oberfläche hergestellt. Die Gitterkonstante von Mo ist zwar um ≈ 25 % kleiner als die von NiO, doch aufgrund der bcc-Struktur von Mo beträgt der effektive Unterschied der Abstände nächster Nachbarn nur rund 10 %.

Letzten Endes kann man aber auch die hervorragende Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Modulationsfunktionen als Hinweis darauf deuten, daß die Adsorption von NH₃ an Defektstellen vernachlässigt werden kann.

Tabelle 6.2: Vergleich der R -Faktoren und ihrer Varianzen für die bestimmte Adsorptionsstruktur von NH_3 auf $\text{NiO}\{100\}$ ohne und mit Berücksichtigung der Bildung von Kristalliten. Auch wenn 11 experimentelle Geometrien berücksichtigt werden, ist der Unterschied der R -Faktoren nicht signifikant. Die Varianzen wurden nach Kapitel 2.3.3 bestimmt.

Modell		R	$R + \text{var}(R)$
keine Kristallite	9 Geometrien	0.090	0.104
	11 Geometrien	0.104	0.119
Kristallite	9 Geometrien	0.084	0.096
	11 Geometrien	0.099	0.114

6.4.1.2 $\text{NiO}\{100\}$ -Kristallite

Wie bereits erwähnt und in Abb. 6.4 auf Seite 81 gezeigt, beobachteten Bäumer *et al.* bei ihrer SPA-LEED Untersuchung, daß die $\text{NiO}\{100\}$ -Oberfläche von Kristalliten mit einer $\text{NiO}\{100\}$ -Struktur bedeckt ist, die relativ zum darunterliegenden $\text{Ni}\{100\}$ -Substrat um etwa 8° geneigt und vorwiegend in $[01\bar{1}]$ und in $[011]$ -Richtung ausgerichtet sind. Aus diesem Grund wurde ausgehend von der bestimmten Adsorptionsstruktur – der eine ideal auf der $\text{Ni}\{100\}$ -Oberfläche gewachsene $\text{NiO}\{100\}$ -Oberfläche zugrunde liegt – eine Strukturoptimierung für eine um 8° in $\langle 110 \rangle$ -Richtung geneigte NiO -Struktur vorgenommen. Dafür mußten bei der Rechnung $8 \cdot 4 = 32$ Domänen berücksichtigt werden (8 mögliche Orientierungen des Ammoniaks auf der Oberfläche mal 4 mögliche Orientierungen der Kristallite in den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen). Der dabei erzielte R -Faktor von $R = 0.08$ ist besser als der für das Modell ohne Kristallite, ohne daß die Verbesserung des R -Faktors signifikant ist. Die Spektren nahe normaler Emission sind dabei nahezu mit denen der ungeneigten Struktur identisch. Auch die bestimmten Strukturparameter für die geneigte Struktur unterscheiden sich kaum von denen der ungeneigten Struktur. Lediglich der Winkel ϑ_N ist mit $3^\circ \pm 5^\circ$ bei der geneigten sichtlich, jedoch nicht signifikant kleiner als der von $\vartheta_N = 7^\circ \pm 6^\circ$ für die ungeneigte Struktur. Die R -Faktoren der nicht geneigten und der geneigten Strukturen mit und ohne Berücksichtigung der Spektren bei einem Emissionswinkel von 50° sind mit den dazugehörigen Varianzen in Tab. 6.2 aufgelistet. Die Unterschiede der R -Faktoren bei einer vergleichbaren Anzahl berücksichtigter Geometrien sind jedoch in keinem Fall signifikant. Damit sind die Ergebnisse dieser Untersuchung in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bäumer *et al.* an einem auf einer leicht fehlgeschnittenen $\text{Ni}\{100\}$ -Oberfläche gewachsenen $\text{NiO}\{100\}$ -Film (während die für diese Untersuchung benutzte $\text{Ni}\{100\}$ -Oberfläche keinen solchen Fehlschnitt aufwies), sie schließen das Nichtvorhandensein von Kristalliten jedoch nicht aus.

6.4.2 Vergleich mit anderen Systemen

Wie bereits mehrfach erwähnt, existieren außer der Untersuchung von Wu *et al.* [144], die qualitativ einen *atop*-Adsorptionsplatz vorschlägt, zur Zeit keine Untersuchungen, die einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit zulassen. Für die $\text{NiO}\{111\}$ -Oberfläche existiert eine Photodesorptionsuntersuchung, die als Adsorptionsplätze zwei unterschiedlich koordinierte Lochplätze auf der $\{111\}$ -Oberfläche vorschlägt [149]. Eine Untersuchung von NH_3 auf der $\{100\}$ -Oberfläche von MgO schlägt eine nicht näher definierte hcp-Packung

6 NiO {100}-NH₃

Tabelle 6.3: *Links*: Vergleich zwischen den Bindungslängen von NH₃ adsorbiert auf NiO {100} und auf verschiedenen Metalloberflächen. Die Adsorptionsplätze sind dabei immer *atop*. *Rechts*: Bindungslängen für NiO {100}-CO und NiO {100}-NO. Beide Moleküle adsorbieren *atop* auf einem Ni-Atom. Bindungspartner für den Ni sind dabei jeweils das C- und das N-Atom. Alle angegebenen Werte wurden mit PhD bestimmt, lediglich [151], wurde durch eine winkelaufgelöste Photoemissionsfeinstrukturuntersuchung (*Angular Resolved Photoemission Extended Fine Structure, ARPEFS*), das nahe mit PhD verwandt ist, bestimmt.

Substrat	$R_{\text{Metall-N}} [\text{Å}]$	Adsorbat	$R_{\text{Ni-Molekül}} [\text{Å}]$
NiO {100}	2.06 ± 0.02	CO [143]	2.07 ± 0.02
Ni {100} [151]	2.01 ± 0.03	NO [152]	1.88 ± 0.02
Ni {111} [145]	1.97 ± 0.03		
Cu {111} [146]	2.09 ± 0.03		

der NH₃-Moleküle bei Monolagenbedeckung vor [150].

Da diese Untersuchungen für den Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit wenig hilfreich sind, die Adsorption von NH₃ auf Metallen aber ein vielfach studiertes System ist, bietet es sich an, die Adsorptionsplätze und Bindungslängen des NiO {100}-NH₃-Systems mit den Ergebnissen solcher Untersuchungen zu vergleichen. Da man nicht voraussetzen kann, daß der Bindungsmechanismus auf Metallen und Oxiden derselbe ist, kann ein solcher Vergleich allerdings lediglich qualitativ sein. Es ist in diesem Zusammenhang auch interessant, das Verhalten der Bindungslängen von Ammoniak mit anderen bekannten Adsorbaten auf Metallen und Oxiden zu vergleichen.

In Tab. 6.3 sind die Bindungslängen für die Adsorption von NH₃ auf verschiedenen Substratoberflächen zusammengestellt. Dabei zeigt sich, daß die Bindungslänge auf der oxidierten Ni {100}-Oberfläche kaum größer ist, als auf der nichtoxidierten Oberfläche, aber deutlich größer als für die Ni {111}-Oberfläche. Dies läßt sich vielleicht durch die höhere Koordinationszahl der Ni {111}-Oberfläche im Vergleich zu den NiO {100}- und Ni {100}-Oberflächen erklären. Der Wert für die Bindungslänge auf der Cu {100}-Oberfläche kann schlecht für Vergleiche herangezogen werden, da Cu ein Edelmetall und Ni ein Übergangsmetall ist. Er dient lediglich zur Veranschaulichung der Bandbreite der Bindungslängen bei der Adsorption von NH₃.

Die Bindungslängen von NH₃ und CO auf der NiO {100}-Oberfläche sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich, während NO eine um annähernd 0.2 Å geringere Bindungslänge zur Oberfläche besitzt. Interessant ist hierbei die Adsorptionsgeometrie: während bei CO die Molekülachse nahezu senkrecht zur Oberfläche steht [143], ist sie bei NO um $59^{+31}_{-17}^\circ$ gekippt [152]. Interessant ist auch, das sich für die Bindungslängen von CO auf der metallischen Ni {100}-Oberflächen in der Literatur nur Werte zwischen 1.70 und 1.80 Å finden (siehe z. B. [153]), sich die Bindungslänge auf der oxidierten {100}-Oberfläche also um nahezu 0.3 Å vergrößert, was bei NH₃ nicht zu beobachten ist. Eine Erklärung hierfür steht noch aus. Für NO existieren keine vergleichbaren Untersuchungen für die Ni {100}-Oberfläche in der Literatur.

6.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Adsorptionsstruktur von NH_3 auf einem dünnen $\text{NiO}\{100\}$ -Film auf einem $\text{Ni}\{100\}$ -Substrat. Bei einer Temperatur von ≈ 160 K adsorbiert das N-Atom dabei in einem Abstand von (2.06 ± 0.02) Å zum nächsten Ni-Atom in einer *atop*-Geometrie. Die Lage der H-Atome des NH_3 wurde nicht bestimmt, da deren Streuquerschnitt zu klein ist, um das Ergebnis signifikant zu beeinflussen. Eine Adsorption des Ammoniaks *atop* von Sauerstoff kann ausgeschlossen werden.

Der $\text{NiO}\{100\}$ -Film weist einen Defektanteil an der Oberfläche von 20–25 % auf, der das Ergebnis jedoch nicht beeinflusst, da keine nennenswerte Adsorption an Defektplätzen festgestellt werden kann. Die mögliche Bildung von $\text{NiO}\{100\}$ -Kristalliten, die gegenüber dem Substrat geneigt sind [148], wurde in der Untersuchung berücksichtigt, ergibt jedoch keine signifikante Verbesserung des *R*-Faktors.

Es existieren keine Untersuchungen in der Literatur, mit denen sich die Ergebnisse dieser Untersuchung vergleichen lassen. Die Bindungslänge von (2.06 ± 0.02) Å ist jedoch vergleichbar mit der durch ARPEFS-Untersuchungen bestimmten Bindungslänge für das System $\text{Ni}\{100\}$ - NH_3 von (2.01 ± 0.03) Å [151]. Die Bindungslänge ist dabei fast identisch zu der für das System $\text{NiO}\{100\}$ -CO bestimmten [143], jedoch deutlich größer als die für das System $\text{NiO}\{100\}$ -NO ermittelte [152].

Diese Untersuchung ist eine von wenigen veröffentlichten quantitativen Strukturbestimmungen auf Oxidoberflächen und scheint die einzige ihrer Art für das System $\text{NiO}\{100\}$ - NH_3 zu sein. Ihre Ergebnisse können dazu beitragen, das Verständnis der Adsorptionsmechanismen auf Oxidoberflächen zu vertiefen und bieten einen weiteren Anreiz und eine Vergleichsmöglichkeit für theoretische Untersuchungen, die sich mehr und mehr mit Oxidoberflächen beschäftigen.

6 NiO {100}-NH₃

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mit Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* die Adsorptionsstrukturen verschiedener Atome und Moleküle auf Metalloberflächen untersucht. Die Methode der Photoelektronenbeugung nutzt dabei aus, daß aus einem Element mit Hilfe von monochromatisierter Synchrotronstrahlung aus einem Rumpfniveau ausgelöste Photoelektronen an den Atomen in der Umgebung des Emitters gestreut werden, und die am Detektor gemessene Intensität sich aus der Interferenz der direkten und der elastisch gestreuten Elektronenwellen ergibt. Hauptgrund für die bei variierender Anregungsenergie gemessenen Modulationen in der Intensität der Photoelektronen am Detektor sind die durch die lokale Geometrie der Streuer um den Emitter verursachten Gangunterschiede der einzelnen Elektronenwellen, deren Interferenzbedingung sich mit der kinetischen Energie der Photoelektronen ändert. Die Messung solcher durch Änderung der Anregungsenergie gewonnener Photoelektronenbeugungsspektren für verschiedene Emissionswinkel läßt bei der anschließenden Analyse mit Vielfachstreusimulationen quantitative Rückschlüsse auf die lokale Struktur der Atome um den Emitter herum zu.

In Rahmen dieser Arbeit wurde der Übergang von Synchrotronstrahlungsquellen der 2. zu Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation in Bezug sowohl auf den experimentellen Aufbau als auch auf die Vielfachstreusimulationen vollzogen. Dabei wurde im experimentellen Aufbau der bisher benutzte Elektronenenergieanalysator durch ein neuen, höher auflösenden ersetzt. Es wurde eine Benutzeroberfläche für die Meßsoftware geschrieben, die es erlaubt, Photoelektronenbeugungsspektren aufzunehmen, und die die dafür benötigten Komponenten der Infrastruktur einer Synchrotronstrahlungsquelle, wie z. B. den Monochromator, anspricht und nahtlos integriert. Mit diesem Aufbau lassen sich in Verbindung mit der hohen Auflösung und Intensität der monochromatisierten Synchrotronstrahlung an Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation Experimente durchführen, die auf der chemischen Verschiebung von Rumpfniveaulinien basieren. Über diese Verschiebung kann man in vielen Fällen während des Experiments getrennte Datensätze für verschiedene Adsorptionsplätze eines Adsorbats aufnehmen. Durch die hohe Intensität der Strahlung erhält man zudem auch bei kleineren Bedeckungen eine ausreichend hohe Zählrate, so daß derartige Systeme untersucht werden können.

Für die Auswertung wurde das bisher verwendete Programm für die Vielfachstreusimulationen so angepaßt, daß die theoretischen Kurven für einzelne Geometrien eines Experiments unabhängig voneinander auf verschiedenen Computern berechnet werden können. Da bei einer Adsorption in einem niedrigsymmetrischen Platz die Beiträge aller im Bezug auf die Detektorposition unterschiedlichen lokalen Umgebungen einzeln berechnet und inkohärent überlagert werden müssen, ermöglicht diese Verbesserung eine enorme Parallelisierung der Berechnungen bei der Auswertung. Durch den Aufbau eines kostengünstigen Rechner-

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

netzwerkes aus handelsüblichen Personal Computern kann damit die mit der Verbesserung der experimentellen Auflösung einhergehende Verlängerung der notwendigen Rechenzeiten durch die erforderliche Berücksichtigung zusätzlicher Streuwege mehr als ausgeglichen werden, so daß wesentlich aufwendigere Analysen der experimentellen Daten als zuvor möglich sind. Dabei kann der Rechnercluster im Bedarfsfall jederzeit weiter durch beliebige Rechner vergrößert werden.

Die Analyse der Adsorptionsstruktur des Systems Cu{100}-O bei hoher und niedriger Bedeckung bestätigte für die hohe Bedeckung die bekannte *missing-row*-Struktur. Dabei adsorbiert der Sauerstoff in dreifach koordinierten Lochplätzen neben einer *missing-row*. Der Abstand zum darunter liegenden Kupferatom beträgt (2.05 ± 0.04) Å. Die benachbarten Kupferatome am Rand der *missing-row* liegen (0.17 ± 0.10) Å unterhalb des Sauerstoffs. Die zentralen Kupferatome zwischen zwei Sauerstoffatomen liegen dagegen um $(0.09^{+0.16}_{-0.19})$ Å oberhalb des Sauerstoffatoms. Lateral ist der Sauerstoff um $(0.04^{+0.04}_{-0.08})$ Å zur *missing-row* hin relaxiert. Ebenso sind die Kupferatome an der Stufenkante zur *missing-row* hin um (0.29 ± 0.10) Å relaxiert. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Die Untersuchung der niedrigen Bedeckung scheint die erste quantitative Untersuchung dieses Systems zu sein. Sie wurde durch die hohen verfügbaren Intensitäten an der *Advanced Light Source* in Berkeley, USA, ermöglicht. Es konnte allerdings keine eindeutige Adsorptionsstruktur bestimmt werden. Als einfaches Modell, das die experimentellen Daten im wesentlichen reproduziert, wird die Adsorption des Sauerstoffs in zwei unterschiedlichen Lochplätzen vorgeschlagen. Dabei beträgt die Höhe des Sauerstoffs über der Oberfläche 0.41 Å bzw. 0.70 Å. Dieses Modell ist mit STM-Untersuchungen dieses Systems im Einklang. Dabei können die unterschiedlichen Höhen der Sauerstoffatome als Plätze am Rand und im Innern lokaler $c(2 \times 2)$ -Strukturen auf der Oberfläche interpretiert werden.

Bei der Adsorption von 1 Monolage CO auf einer Pd{110}-Oberfläche bei einer Temperatur von rund 150 K wurde die in der neueren Literatur vorgeschlagene Adsorption in einer *pseudo-short-bridge*-Position, d. h. in der Nähe des Brückenplatzes zwischen den Pd-Atomen der Pd-Reihen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, bestätigt, und ein vollständiger Parametersatz bestimmt. Der in einer Tensor-LEED-Untersuchung ermittelte Adsorptionsplatz *atop* wird damit ausgeschlossen. Die Ergebnisse sind dabei in guter Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen dieses Systems durch Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom des CO-Moleküls und dem nächsten Pd-Nachbarn beträgt (1.97 ± 0.03) Å. Dabei sitzt das C-Atom $(0.06^{+0.02}_{-0.07})$ Å in [110]-Richtung außerhalb der Spiegelebene und in [001]-Richtung (0.45 ± 0.07) Å außerhalb der *short-bridge*-Position. Während der Analyse wurde die C-O-Bindungslänge fest auf 1.15 Å gesetzt. Die C-O-Bindung hat einen Neigungswinkel von $22^\circ \pm 5^\circ$ zur Oberflächennormalen. Im Vergleich zur [110]-Richtung hat sie einen Winkel von $60^\circ^{+40^\circ}_{-20^\circ}$. Es wird eine leichte Relaxation der Pd-Oberfläche von (0.07 ± 0.02) Å festgestellt. Anzeichen für eine laterale Relaxation der Oberfläche gibt es nicht.

Die Position des Kohlenstoffs wird als ein Adsorptionsplatz in der zur *p2mg*-Symmetrie gehörigen Spiegelebene interpretiert. Diese Symmetrie wird nominell durch die Position des Sauerstoffatoms gebrochen, ist aber immer noch mit ihr verträglich.

Die Adsorption von Carbonat auf einer Ag{110}-Oberfläche wird schon seit langem unter-

sucht. Es ist bekannt, daß die Molekülebene des CO_3 parallel zur Oberfläche verläuft. Der genaue Adsorptionsplatz ist jedoch Gegenstand von Diskussionen. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß das CO_3 über das Kohlenstoffatom mit der Oberfläche bindet, und daß die Sauerstoffatome frei rotieren können.

Die Untersuchung des Systems $\text{Ag}\{110\}\text{-CO}_3$ wurde bei einer Temperatur von etwa 120 K durchgeführt. Die Analyse bestätigte ein *added-row*-Modell aus der jüngsten Literatur, bei dem das Carbonat *atop* auf einem Silberatom der Ag-Reihen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung adsorbiert. Es wurde erstmals gezeigt, daß das Carbonat über ein Sauerstoffatom an eines der Silberatome der *added-row* bindet. Dabei nehmen alle 3 Sauerstoffatome wohldefinierte Plätze ein. Anzeichen für eine freie Rotation der Sauerstoffatome konnten nicht gefunden werden. Das Carbonatmolekül ist bei der Adsorption annähernd planar. Es ist dabei um etwa 8° aus der Ebene parallel zur Oberfläche geneigt. Der Abstand zwischen dem bindenden Sauerstoffatom und dem nächsten Silberatom der *added-row* beträgt $(1.9 \pm 0.2) \text{ \AA}$. Die C-O-Bindungslängen liegen zwischen 1.26 \AA und 1.30 \AA . Die Winkel zwischen den einzelnen Sauerstoffatomen liegen bei $122^\circ \pm 13^\circ$, $125^\circ \pm 28^\circ$ und $113^\circ \pm 25^\circ$. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoff und dem darunterliegenden Silberatom beträgt $(2.64 \pm 0.09) \text{ \AA}$. Er ist für eine Bindung deutlich zu groß.

Mit der Untersuchung des Systems $\text{NiO}\{100\}\text{-NH}_3$ wurde der Versuch unternommen, im Ultrahochvakuum ein System zu untersuchen, das realen Systemen in der Umwelt näher kommt. Dazu wurde der NiO-Film durch Oxidation einer Ni $\{100\}$ -Oberfläche hergestellt. Von einem so präparierten NiO-Film ist bekannt, daß er eine Defektdichte von rund 25 % aufweist. Während in einer am selben experimentellen Aufbau durchgeführten Untersuchung der Adsorption von CO auf der NiO $\{100\}$ -Oberfläche über die chemische Verschiebung der Rumpfniveaulinien gezeigt werden konnte, daß etwa 25 % des adsorbierten Kohlenmonoxids ungeordnete Plätze, höchstwahrscheinlich also Defektstellen, einnimmt, konnten bei der Adsorption von Ammoniak bei einer Proben temperatur von 160–170 K keine Hinweise auf eine Adsorption in Defektplätzen festgestellt werden.

Der Ammoniak adsorbiert *atop* über einem Nickelatom. Die Ni-N-Bindungslänge beträgt $(2.06 \pm 0.02) \text{ \AA}$. Dabei ist die Bindung um $7^\circ \pm 6^\circ$ zur Oberflächennormalen geneigt. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten aufgrund ihres geringen Streuquerschnitts nicht bestimmt werden.

Bei der Optimierung wurde auch die in der Literatur beschriebene Facettenbildung der Oberfläche mitberücksichtigt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde durch sie allerdings nicht signifikant beeinflusst.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, daß sich mit Photoelektronenbeugung die Abstände zu den nächsten Nachbarn des Emitters hervorragend bestimmen lassen. Dabei ist man lediglich auf eine Ordnung lokal um das emittierende Atom herum angewiesen und benötigt im Gegensatz zu LEED keine langreichweitige Ordnung des Systems.

Nachdem der Übergang zu Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation inzwischen vollzogen ist, und Experiment und Simulation an die neuen Anforderungen angepaßt sind, gilt es zunächst, die Vorzüge dieser neuen Strahlungsquellen in Zukunft konsequent auszunutzen. Damit werden zum einen Systeme interessant, die bisher bei Bessy I aufgrund der dazu notwendigen Auflösung nicht untersucht werden konnten. Zum anderen erlaubt die hohe Intensität die Untersuchung von Systemen bei niedriger Bedeckung, bei denen durch die fehlende langreichweitige Ordnung eine Untersuchung mit LEED nicht vorgenommen

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

werden kann. Damit können systematische Untersuchungen von Systemen bei niedrigen und hohen Bedeckungen durchgeführt werden, die es erlauben könnten, Rückschlüsse auf die Entstehung von Rekonstruktionen zu ziehen.

Die chemische Verschiebung der Rumpfniveaulinien läßt sich bei Systemen wie der Adsorption von N_2 auf $Ni\{100\}$ ausnutzen. Aufgrund der um 1.3 eV unterschiedlichen Bindungsenergien der beiden Stickstoffatome des Stickstoffmoleküls können Datensätze von PhD-Spektren für beide Atome unabhängig voneinander aufgenommen und ausgewertet werden, was die Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Bindungslängen und -winkel deutlich erhöhen sollte.

Die hohe Auflösung heutiger Synchrotronstrahlungsquellen erlaubt auch eine weitere Annäherung an komplexe Systeme wie z. B. die Adsorption auf Oxiden. Ein erster Schritt bei einfachen Oxidstrukturen wurde schon im Rahmen dieser Arbeit mit der Untersuchung des Systems $NiO\{100\}-NH_3$ gemacht. Die meisten bekannten Oxidstrukturen sind jedoch sehr viel komplizierter als die Struktur von NiO . Ein Beispiel hierfür ist TiO_2 , bei dem die $\{110\}$ -Oberfläche der Rutilstruktur eine komplexe Einheitszelle mit einer Größe von $6.49 \text{ \AA} \times 2.96 \text{ \AA}$ aufweist. Auch hier läßt sich wieder die chemische Verschiebung ausnutzen, um zwischen den Sauerstoffatomen eines Adsorbats und denen der Oberfläche zu unterscheiden. Bei der Adsorption von Ameisensäure ($HCOOH$) beträgt die chemische Verschiebung der 1s-Rumpfniveaulinien der beiden Sauerstoffatome im Vergleich zu denen des Sauerstoffs der TiO_2 -Oberfläche etwa 1.7 eV. Damit lassen sich Datensätze für die C 1s- und die O 1s-Linien von adsorbierter Ameisensäure aufnehmen. Durch die Parallelisierung der Vielfachstreuungssimulationen sollte sich die Auswertung eines solchen Datensatzes dabei in vertretbaren Zeiträumen durchführen lassen.

Das Strahlrohr UE56/2 bei Bessy II bietet auch die Möglichkeit, die Polarisation der erzeugten Synchrotronstrahlung zu ändern. Damit kann man am Experiment zwischen horizontaler und vertikaler Polarisierung der einfallenden Strahlung wählen. Der aktuelle Aufbau für PhD-Experimente geht von einer horizontalen Polarisation der Synchrotronstrahlung, d. h. einer Polarisation, die in der von Analysator und einfallendem Licht aufgespannten Ebene liegt, aus und ist ein Kompromiss zwischen der Empfindlichkeit auf Elektronenbeugungseffekte und einer hohen Zählrate am Analysator. Es hat sich jedoch in der Vergangenheit gezeigt, daß bei Substraten, die eine geringe Streuamplitude aufweisen, das Signal am Analysator bei der Anregung eines s-Elektrons von der direkten Photoelektronenwelle dominiert wird, und die Interferenzeffekte am Analysator so schwach sind, daß sie sich nicht sinnvoll auswerten lassen. Aus diesem Grund schlug z. B. die Untersuchung von Kohlenmonoxid auf einer Platinoberfläche fehl. Durch die Verwendung einer vertikalen Polarisation der Synchrotronstrahlung könnte aber der Beitrag der direkten Welle so stark reduziert werden, daß die aufgezeichneten Modulationen signifikant werden, und eine Auswertung möglich wird. Voraussetzung dafür ist, daß die Intensität der Synchrotronstrahlung hoch genug ist, daß auch bei vertikaler Polarisation die Zählrate am Analysator eine ausreichend gute Statistik erlaubt. Dies würde die Untersuchung einer ganzen Klasse von Systemen ermöglichen, die der Photoelektronenbeugung bisher verschlossen war.

Neben den Photoelektronenbeugungsuntersuchungen im *scanned-energy mode* sollen zudem in Zukunft am Fritz-Haber-Institut auch Untersuchungen im *scanned-angle mode* vorgenommen werden. Dazu wurde noch im Rahmen dieser Arbeit für das Meßprogramm eine Schrittmotorsteuerung geschrieben, die die Aufnahme von *angle-scans* mit einer Röntgen-

quelle im Labor ermöglicht. Damit können Systeme unabhängig voneinander im *scanned-energy* und im *scanned-angle mode* untersucht werden. Die Stärken der beiden Methoden ergänzen sich dabei. Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* reagiert auf Bindungsabstände am empfindlichsten, während Photoelektronenbeugung im *scanned-angle mode* sich sehr gut für die Bestimmung von Bindungswinkeln eignet. Somit sollte sich die Struktur der untersuchten Systeme in Zukunft noch genauer und zuverlässiger bestimmen lassen.

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Literaturverzeichnis

- [1] J. Stöhr. SEXAFS: Everything you always wanted to know about SEXAFS but were afraid to ask. In *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Hrsg.: D. C. Koningsberger und R. Prins, Band 92 aus *Chemical Analysis*, Kapitel 10, S. 443. Wiley, New York, 1988.
- [2] J. Haase und A. M. Bradshaw. Adsorbates: Structure and bonding. In *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science*, Hrsg.: R. Z. Bachrach, Band 2, Kapitel 3, S 55–126. Plenum Press, New York, 1992.
- [3] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg und C.-M. Chan. *Low-Energy Electron Diffraction*, Band 6 aus *Springer series in surface sciences*. Springer, Berlin, 1986.
- [4] A. Liebsch. *Theory of photoemission from localized adsorbate levels*. Phys. Rev. B **13**(2): 544–555, 1976.
- [5] A. Liebsch. *Theory of angular resolved photoemission from adsorbates*. Phys. Rev. Lett. **32** (21):1203–1206, 1974.
- [6] S. Kono, C. S. Fadley, N. F. T. Hall und Z. Hussain. *Azimuthal anisotropy in deep core-level x-ray photoemission from an adsorbed atom: oxygen on copper(001)*. Phys. Rev. Lett. **41**(2): 117–120, 1978.
- [7] S. D. Kevan, D. H. Rosenblatt, D. Denley, B.-C. Lu und D. A. Shirley. *Normal photoelectron diffraction of the Se 3d level in Se overlayers on Ni(100)*. Phys. Rev. Lett. **41**(22): 1565–1568, 1978.
- [8] O. Schaff. *Bestimmung der Adsorptionsgeometrie kleiner Moleküle mit Photoelektronenbeugung*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1996.
- [9] P. Baumgärtel. *Untersuchungen von Adsorptionsgeometrien kleiner Moleküle und Atome mittels Photoelektronenbeugung*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2000.
- [10] K.-U. Weiß. *Strukturuntersuchung molekularer Adsorbate an Einkristalloberflächen mittels Photoelektronenbeugung unter Ausnutzung der chemischen Verschiebung von Rumpfniveaus*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1993.
- [11] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne und D. P. Woodruff. *Chemical shift photoelectron diffraction from molecular adsorbates*. Phys. Rev. Lett. **69**(22):3196–3199, 1992.

Literaturverzeichnis

- [12] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, M. C. Asensio und A. R. González-Elise. *Structure determination for coadsorbed molecular fragments using chemical shift photoelectron diffraction*. Phys. Rev. Lett. **71**(4):581–584, 1993.
- [13] R. L. Toomes, R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, J. T. Hoeft, A. Loebbel, O. Schaff, M. Polcik, J. Robinson, D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw und R. M. Lambert. *Structure determination of propyne and 3,3,3-trifluoropropyne on Cu(111)*. J. Chem. Phys. **112**(17):7592–7599, 2000.
- [14] S. Sasaki, K. Miyata und T. Takada. *A new undulator for generating variably polarized radiation*. Jpn. J. Appl. Phys. **2** **31**(12B):L1794–L1796, 1992.
- [15] K. J. S. Sawhney, F. Senf, M. Scheer, F. Schäfers, J. Bahrtdt, A. Gaupp und W. Gudat. *A novel undulator-based PGM beamline for circularly polarised synchrotron radiation at BESSY II*. Nucl. Instrum. Meth. A **390**:395–402, 1997.
- [16] I. H. Munro und G. V. Marr. Synchrotron radiation sources. In *Handbook on Synchrotron Radiation*, Hrsg.: G. V. Marr, Band 2, Kapitel 1, S 1–20. North-Holland Physics Publishing, 1987.
- [17] R. Follath und F. Senf. *New plane-grating monochromators for third generation synchrotron radiation light sources*. Nucl. Instrum. Meth. A **390**:388–394, 1997.
- [18] E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw und R. L. Johnson. *A high-flux toroidal grating monochromator for the soft-x-ray region*. Nucl. Instrum. Meth. A **239**(2):359–366, 1985.
- [19] T. Warwick, P. Heimann, D. Mossessian, W. McKinney und H. Padmore. *Performance of a high resolution, high flux density SGM undulator beamline at the ALS (invited)*. Rev. Sci. Instrum. **66**(2):2037–2040, 1995.
- [20] J. D. Denlinger, E. Rotenberg, T. Warwick, G. Visser, J. Nordgren, J.-H. Guo, P. Skytt, S. D. Kevan, K. S. McCutcheon, D. Shuh, J. Bucher, N. Edelstein, J. G. Tobin und B. P. Tonner. *First results from the SpectroMicroscopy beamline at the Advanced Light source*. Rev. Sci. Instrum. **66**(2):1342–1345, 1995.
- [21] R. Dippel. *Strukturuntersuchungen an Adsorbatsystemen mittels Photoelektronenbeugung*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1994.
- [22] R. Dippel, K.-U. Weiss, K.-M. Schindler, D. P. Woodruff, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw und M. C. Asensio. *Multiple site coincidences and their resolution in photoelectron diffraction: PF₃ on Ni(111)*. Surf. Sci. **287/288**:465–470, 1993.
- [23] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [24] V. Fritzsche. *Calculation of Auger electron diffraction at a Ni(111) surface*. J. Phy.: Condens. Matter **2**:9735–9747, 1990.
- [25] V. Fritzsche und J. B. Pendry. *Linear-superposition method for the multiple-scattering problem in low-energy-photoelectron diffraction*. Phys. Rev. B **48**(12):9054–9057, 1993.

- [26] V. Fritzsche. *Consequences of a finite energy resolution for photoelectron diffraction spectra*. Surf. Sci. **265**:187–195, 1992.
- [27] V. Fritzsche, K.-M. Schindler, P. Gardner, A. M. Bradshaw, M. C. Asensio und D. P. Woodruff. *The effect of anisotropic molecular vibrations in photoelectron diffraction of adsorbed species*. Surf. Sci. **269/270**:35–40, 1992.
- [28] V. Fritzsche. *Approximations for photoelectron scattering*. Surf. Sci. **213**:648–656, 1989.
- [29] V. Fritzsche und P. Rennert. *A reduced angular momentum expansion in the multiple-scattering theory*. phys. stat. sol. (b) **135**:49–61, 1986.
- [30] M. Sagurton, E. L. Bullock und C. S. Fadley. *The analysis of photoelectron diffraction data obtained with fixed geometry and scanned photon energy*. Surf. Sci. **182**:287–361, 1987.
- [31] P. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff. *Direct identification of atomic and molecular adsorption sites using photoelectron diffraction*. Nature **368**:131–132, 1994.
- [32] P. Hofmann und K.-M. Schindler. *Direct adsorbate-structure determination by scanned-energy-mode photoelectron diffraction*. Phys. Rev. B **47**(20):13941–13943, 1993.
- [33] P. Hofmann. *Strukturbestimmung von Adsorbatsystemen mit Photoelektronenbeugung*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1994.
- [34] J. B. Pendry. *Reliability factors for LEED calculations*. J. Phy.: Condens. Matter **13**:937–944, 1980.
- [35] R. Terborg. *Photoelektronenbeugungsuntersuchungen an Adsorbatsystemen*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2001.
- [36] R. Terborg, J. T. Hoeft, M. Polcik, R. Lindsay, O. Schaff, A. M. Bradshaw, R. L. Toomes, N. A. Booth, D. P. Woodruff, E. Rotenberg und J. Denlinger. *The coverage dependence of the local structure of C on Ni(100): a structural precursor to adsorbate-induced reconstruction*. Surf. Sci. **446**:310–313, 2000.
- [37] A. P. Kaduwela, D. J. Friedman und C. S. Fadley. *Application of a novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction*. J. Electron. Spectrosc. **57**:223–278, 1991.
- [38] Y. Chen und M. A. Van Hove. *Multiple scattering calculation of diffraction (MSCD)-package*. URL: <http://electron.lbl.gov/mscdpack/>.
- [39] Y. Chen, F. J. García de Abajo, A. Chassé, R. X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M. A. Van Hove und C. S. Fadley. *Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction*. Phys. Rev. B **58**(19):13121–13131, 1998.
- [40] Pvm: Parallel virtual machine homepage. Internet. URL: http://www.epm.ornl.gov/pvm/pvm_home.html.

Literaturverzeichnis

- [41] A. Geist, A. Beguelin, J. Dongarra, W. Jiang, R. Manček und V. Sunderam. *PVM: Parallel Virtual Machine – A User's Guide and Tutorial for Networked Parallel Computing*. Massachusetts Institute of Technology, 1994.
- [42] M. A. Karolewski und R. G. Cavell. *Characterisation of adsorbed intermediates in the CH₃OH/O/Cu(100) system by secondary ion mass spectrometry*. *Appl. Surf. Sci.* **173**: 151–163, 2001.
- [43] R. N. Lee und H. E. Farnsworth. *LEED studies of adsorption on clean (100) copper surfaces*. *Surf. Sci.* **3**:461–479, 1965.
- [44] G. Ertl. *Untersuchung von Oberflächenreaktionen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED)*. *Surf. Sci.* **6**:208–222, 1967.
- [45] L. McDonnell, D. P. Woodruff und K. A. R. Mitchell. *Constant momentum transfer averaging in LEED: analysis of a structure of oxygen on Cu(100)*. *Surf. Sci.* **45**:1–19, 1975.
- [46] J. H. Onuferko und D. P. Woodruff. *LEED structural study of the adsorption of oxygen on Cu(100) surfaces*. *Phys. Rev. Lett.* **95**:555–570, 1980.
- [47] H. Richter und U. Gerhardt. *Adsorption site of oxygen on Cu(001) and Ni(001) determined from the shape of the low-energy electron-diffraction spots*. *Phys. Rev. Lett.* **51**(17):1570–1572, 1983.
- [48] W. S. Yang, F. Jona und P. M. Marcus. *Stability of low-energy electron diffraction fractional-order beam intensities and intralayer multiple scattering*. *Phys. Rev. B* **27**(2):1394–1396, 1983.
- [49] A. Scheidt, H. Richter und U. Gerhardt. *The structure of oxygen adsorbed on spherical Cu and Ni surfaces at and close to the (001) pole*. *Phys. Rev. B* **205**:38–58, 1988.
- [50] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall und C. S. Fadley. *Azimuthal anisotropy in core-level x-ray photoemission from c(2 × 2) oxygen on Cu(001): Experiment and single-scattering theory*. *Phys. Rev. Lett.* **41**(26):1831–1835, 1978.
- [51] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall und C. S. Fadley. *Chemisorption geometry of c(2 × 2) oxygen on Cu(001) from angle-resolved core-level x-ray photoemission*. *Phys. Rev. B* **22**(12): 6085–6103, 1980.
- [52] J. G. Tobin, L. E. Klebanoff, D. H. Rosenblatt, R. F. Davis, E. Umbach, A. G. Baca, D. A. Shirley, Y. Huang, W. M. Kang und S. Y. Tong. *Normal photoelectron diffraction of O/Cu(001): A surface-structural determination*. *Phys. Rev. B* **26**(12):7076–7078, 1982.
- [53] S. P. Holland, B. J. Garrison und N. Winograd. *Surface structure from angle-resolved secondary-ion mass spectrometry: oxygen on Cu(001)*. *Phys. Rev. Lett.* **42**(3):220–223, 1979.
- [54] U. Döbler, K. Baberschke, J. Stöhr und D. A. Outka. *Structure of c(2 × 2) oxygen on Cu(100): A surface extended x-ray absorption fine-structure study*. *Phys. Rev. B* **31**(4):2532–2534, 1985.

- [55] F. Besenbacher und J. Nørskov. *Oxygen chemisorption on metal surfaces: general trends for Cu, Ni and Ag*. Prog. Surf. Sci. **44**:5–66, 1993.
- [56] R. Mayer, Chun-Si Zhang und K. G. Lynn. *Evidence for the absence of a $c(2 \times 2)$ superstructure for oxygen on Cu(100)*. Phys. Rev. B **33**(12):8899–8902, 1986.
- [57] M. Wuttig, R. Franchy und H. Ibach. *Oxygen on Cu(100) – a case of an adsorbate induced reconstruction*. Surf. Sci. **213**:103–136, 1989.
- [58] H. C. Zeng, R. A. McFarlane und K. A. R. Mitchell. *A LEED crystallographic investigation of some missing row models for the Cu(100)- $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O surface structure*. Surf. Sci. **208**:L7–L14, 1989.
- [59] H. C. Zeng und K. A. R. Mitchell. *Further LEED investigations of missing row models for the Cu(100)- $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O surface structure*. Surf. Sci. **239**:L571–L578, 1990.
- [60] A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida und E. Zanazzi. *Test of structural models for Cu(100)- $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ -O by LEED intensity analysis*. Vac. **41**(1-3):333–336, 1990.
- [61] Ch. Wöll, R. J. Wilson, S. Chiang, H. C. Zeng und K. A. R. Mitchell. *Oxygen on Cu(100) surface structure studied by scanning tunneling microscopy and by low-energy-electron-diffraction multiple-scattering calculations*. Phys. Rev. B **42**(18):11926–11929, 1990.
- [62] I. K. Robinson, E. Vlieg und S. Ferrer. *Oxygen-induced missing-row reconstruction of Cu(001) and Cu(001)-vicinal surfaces*. Phys. Rev. B **42**(11):6954–6962, 1990.
- [63] K. W. Jacobsen und J. K. Nørskov. *Theory of the oxygen-induced restructuring of Cu(110) and Cu(100) surfaces*. Phys. Rev. Lett. **65**(14):1788–1791, 1990.
- [64] M. C. Asensio, M. J. Ashwin, A. L. D. Kilcoyne, D. P. Woodruff, A. W. Robinson, Th. Lindner, J. S. Somers, D. E. Ricken und A. M. Bradshaw. *The structure of oxygen adsorption phases on Cu(100)*. Surf. Sci. **236**:1–14, 1990.
- [65] E. A. Colbourn und J. E. Inglesfield. *Effective charges and the surface stability of O on Cu(001)*. Phys. Rev. Lett. **66**(15):2006–2009, 1991.
- [66] T. Lederer, D. Arvanitis, G. Comelli, L. Tröger und K. Baberschke. *Adsorption of oxygen on Cu(100). I. local structure and dynamics for two atomic chemisorption states*. Phys. Rev. B **48**(20):15390–15404, 1993.
- [67] A. Mattsson., I. Panas, P. Siegbahn, U. Wahlgren und H. Åkeby. *Model studies of the chemisorption of hydrogen and oxygen on Cu(100)*. Phys. Rev. B **36**(14):7389–7401, 1987.
- [68] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard und I. Stensgaard. *Dynamics of oxygen-induced reconstruction of Cu(100) studied by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **42**(14):9206–9209, 1990.
- [69] F. M. Leibsle. *STM studies of oxygen-induced structures and nitrogen coadsorption on the Cu(100) surface: evidence for a one-dimensional oxygen reconstruction and reconstructive interactions*. Surf. Sci. **337**:51–66, 1995.

Literaturverzeichnis

- [70] T. Fujita, Y. Okawa, Y. Matsumoto und K.-I. Tanaka. *Phase boundaries of nanometer scale $c(2 \times 2)$ -O domains on the Cu(100) surface*. Phys. Rev. B **54**(3):2167–2174, 1996.
- [71] K.-I. Tanaka, T. Fujita und Y. Okawa. *Oxygen induced order-disorder restructuring of a Cu(100) surface*. Surf. Sci. **401**:L407–L412, 1998.
- [72] T. Fujita, Y. Okawa und K.-I. Tanaka. *STM study of preferential growth of one-dimensional nickel islands on a Cu(100)- $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O surface*. Appl. Surf. Sci. **130–132**:491–496, 1998.
- [73] H. Tillborg, A. Nilsson, B. Hernnäs und N. Mårtensson. *O/Cu(100) studied by core level spectroscopy*. Surf. Sci. **269/270**:300–304, 1992.
- [74] P. L. Silveston. *Automotive exhaust catalysis under periodic operation*. Catal. Today **25**: 175–195, 1995.
- [75] G. Ertl und P. Rau. *Chemisorption und katalytische Reaktion von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an einer Palladium (110)-Oberfläche*. Surf. Sci. **15**:443–465, 1969.
- [76] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch und E. E. Latta. *Adsorption of CO on Pd single crystal surfaces*. Surf. Sci. **43**:462–480, 1974.
- [77] R. M. Lambert. *On the interpretation of LEED patterns due to CO adsorption on the (110) faces of Ni, Pd, Pt, and Ir*. Surf. Sci. **49**:325–329, 1975.
- [78] M. Nishijima, S. Masuda, Y. Sakisaka und M. Onchi. *High-resolution electron energy-loss spectroscopy of CO on an Ni(110) surface*. Surf. Sci. **107**:31–42, 1981.
- [79] A. M. Bradshaw und F. M. Hoffmann. *The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localised site adsorption*. Surf. Sci. **72**: 513–535, 1978.
- [80] W. Riedl und D. Menzel. *Crowding and tilting in dense adsorbate layers: an ESDIAD investigation of CO on Ru(001) and Ni(110)*. Surf. Sci. **163**:39–50, 1985.
- [81] M. A. Chesters, G. S. McDougall, M. E. Pemble und N. Sheppard. *The chemisorption of CO on Pd(110) at 110 and 300 K studied by electron energy loss spectroscopy*. Surf. Sci. **164**: 425–436, 1985.
- [82] J.-W. He und P. R. Norton. *Interaction of CO with a Pd(110) surface, studied by low energy electron diffraction, thermal desorption spectroscopy and $\Delta\Phi$* . J. Chem. Phys. **89**(2):1170–1176, 1988.
- [83] R. Raval, M. A. Harrison und D. A. King. *Temperature effects in compression structures: carbon monoxide on Pd(110) by RAIRS*. Surf. Sci. **211/212**:61–70, 1989.
- [84] R. Raval, S. Haq, M. A. Harrison, G. Blyholder und D. A. King. *Molecular adsorbate-induced surface reconstruction: CO/Pd{110}*. Chem. Phys. Lett. **167**(5):391–398, 1990.
- [85] R. Raval, S. Haq, G. Blyholder und D. A. King. *CO induced reconstruction of Pd{110} characterised by RAIRS*. J. Electron. Spectrosc. **54/55**:629–638, 1990.

- [86] P. Hu, L. Morales de la Garza, R. Raval und D. A. King. *A LEED structural study of the CO induced reconstruction of Pd{110} – evidence for a missing row structure.* Surf. Sci. **249**: 1–7, 1991.
- [87] A. Wander, P. Hu und D. A. King. *Ambiguities in adsorbate site assignment from vibrational frequencies. A TLEED structural study of (2×1) CO–Pd(110).* Chem. Phys. Lett. **201**(5,6): 393–398, 1993.
- [88] A. Locatelli, B. Brena, S. Lizzit, G. Comelli, G. Caufero, G. Paolucci und R. Rosei. *Adsorption site determination by means of surface core level shift high energy photoelectron diffraction: Pd{110} (2×1) p2mg–CO.* Phys. Rev. Lett. **73**(1):90–93, 1994.
- [89] A. Locatelli, B. Brena, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci und R. Rosei. *Structural determination of the Pd{110} (2×1) p2mg–CO system by means of high-energy x-ray photoelectron diffraction.* Phys. Rev. B **54**(4):2839–2845, 1996.
- [90] L. Pedocchi, M. R. Ji, S. Lizzit, G. Comelli und G. Rovida. *CO adsorption on Pd: an XPS and density functional approach.* J. Electron. Spectrosc. **76**:383–387, 1995.
- [91] R. Ramprasad, K. M. Glassford, J. B. Adams und R. I. Masel. *CO on Pd(110): determination of the optimal adsorption site.* Surf. Sci. **360**:31–42, 1996.
- [92] P. Hu, D. A. King, S. Crampin, M.-H. Lee und M. C. Payne. *Ab initio diffusional potential energy surface for CO chemisorption on Pd{110} at high coverage: Coupled translation and rotation.* J. Chem. Phys. **107**(15):8103–8109, 1997.
- [93] P. Hu, D. A. King, M.-H. Lee und M. C. Payne. *Orbital mixing in CO chemisorption on transition metal surfaces.* Chem. Phys. Lett. **246**:73–78, 1995.
- [94] P. Hu, D. A. King, S. Crampin, M.-H. Lee und M. C. Payne. *Gradient corrections in density functional theory calculations for surfaces: CO on Pd{110}.* Chem. Phys. Lett. **230**: 501–506, 1994.
- [95] M. G. Ramsey, F. P. Leisenberger, F. P. Netzer, A. J. Roberts und R. Raval. *High-resolution core-level photoemission of the CO-induced Pd(110) surface reconstruction.* Surf. Sci. **385**: 207–215, 1997.
- [96] H. Kato, J. Yoshinobu und M. Kawai. *Determination of six types of vibrational modes for bridge CO on Pd(110).* Surf. Sci. **427–428**:69–73, 1999.
- [97] H. Kato, H. Kuyama, S. Ichihara und M. Kawai. *Lateral interaction of CO in the (2×1) p2mg structure on Pd(110): Force constants between tilted CO molecules.* J. Chem. Phys. **112**(4):1925–1936, 2000.
- [98] T. Gießel. *Analyse von Oberflächenstrukturen mit Photoelektronenbeugung.* Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1998.
- [99] Hrsg.: D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, Boca Raton, 76. Ausgabe, 1995.

Literaturverzeichnis

- [100] H. Kühlenbeck, M. Neumann und H.-J. Freund. *Electronic and geometric structure of CO on Ni(110): experiment and theory*. Surf. Sci. **173**:194–214, 1986.
- [101] H. A. Engelhardt und D. Menzel. *Adsorption of oxygen on silver single crystal surfaces*. Surf. Sci. **57**:591–618, 1976.
- [102] M. Taniguchi, K. Tanaka, T. Hashizume und T. Sakurai. *Ordering of Ag–O chains on the Ag(110) surface*. Surf. Sci. **262**:L123–L128, 1992.
- [103] E. L. Force und A. T. Bell. *Infrared spectra of adsorbed species present during the oxidation of ethylene over silver*. J. Catal. **38**:440–460, 1975.
- [104] M. Bowker, M. A. Barteau und R. J. Madix. *Oxygen induced adsorption and reaction of H₂, H₂O, CO and CO₂ on single crystal Ag(110)*. Surf. Sci. **92**:528–548, 1980.
- [105] M. A. Barteau und R. J. Madix. *Lateral interaction effects on the reaction of CO₂ and oxygen adsorbed on Ag(110)*. J. Chem. Phys. **74**(7):4144–4149, 1981.
- [106] C. Backx, C. P. M. De Groot, P. Biloen und W. M. H. Sachtler. *Interaction of O₂, CO₂, C₂H₄ and C₂H₄O with Ag(110)*. Surf. Sci. **128**:81–103, 1983.
- [107] C. Backx, C. P. M. De Groot und P. Biloen. *Adsorption of oxygen on Ag(110) studied by high-resolution ELS and TPD*. Surf. Sci. **104**:300–317, 1981.
- [108] T. Campbell und M. T. Paffett. *The interactions of O₂, CO and CO₂ with Ag(110)*. Surf. Sci. **143**:517–535, 1984.
- [109] I. Stensgaard, E. Laegsgaard und F. Besenbacher. *The reaction of carbon dioxide with an oxygen precovered Ag(110) surface*. J. Chem. Phys. **103**(22):9825–9831, 1995.
- [110] E. L. Force und A. T. Bell. *The relationship of adsorbed species observed by infrared spectroscopy to the mechanism of ethylene oxidation over silver*. J. Catal. **40**:356–371, 1975.
- [111] M. A. Barteau und R. J. Madix. *Photoelectron spectra of adsorbed carbonates*. J. Electron. Spectrosc. **31**:101–108, 1983.
- [112] K. C. Prince und G. Paolucci. *UPS determination of the bonding levels of carbonate on Ag(110)*. J. Electron. Spectrosc. **37**:181–185, 1985.
- [113] E. M. Stuve, R. J. Madix und B. A. Sexton. *An EELS study of CO₂ and CO₃ adsorbed on oxygen covered Ag(110)*. Chem. Phys. Lett. **89**(1):48–53, 1982.
- [114] M. Bader, B. Hillert, A. Puschmann, J. Haase und A. M. Bradshaw. *Surface carbonate on Ag{110}: an X-ray absorption fine-structure study*. Europhys. Lett. **5**(5):443–448, 1988.
- [115] R. J. Madix, J. L. Solomon und J. Stöhr. *The orientation of the carbonate anion on Ag(110)*. Surf. Sci. **197**:L253–L259, 1988.
- [116] B. Krenzer, L. Constant und H. Conrad. *Carbonate formation by reacting CO₂ with an O₂ layer on Ag(110) studied by high resolution electron energy loss spectroscopy*. Surf. Sci. **443**:116–124, 1999.

- [117] B. Krenzer. *Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Adsorption und Reaktion von CO₂ und O₂ auf Ag(110) und Ru(0001)*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2000.
- [118] J. A. Rodriguez und C. T. Campbell. *The chemisorption of ethylene epoxide and carbonate on silver: a quantum-chemical study*. Surf. Sci. **206**:426–450, 1988.
- [119] D. E. Ricken, J. S. Somers, A. W. Robinson und A. M. Bradshaw. *A photoemission study of the surface carbonate species on Ag(110)*. J. Chem. Phys. **94**(12):8592–8599, 1991.
- [120] X.-C. Guo und R. J. Madix. *CO₂+O on Ag(110): Stoichiometry of carbonate formation, reactivity of carbonate with CO, and reconstruction-stabilized chemisorption of CO₂*. J. Phys. Chem. B **105**:3878–3885, 2001.
- [121] X.-C. Guo und R. J. Madix. *Carbonate on Ag(110): a complex system clarified by STM*. Surf. Sci. **489**:37–44, 2001.
- [122] L. Constant, B. Krenzer, W. Stenzel, H. Conrad und A. M. Bradshaw. *The formation of carbonate on Ag(110) studied by high-resolution EELS*. Surf. Sci. **427–428**:262–267, 1999.
- [123] B. Krenzer, L. Constant und H. Conrad. *A high resolution electron energy loss spectroscopy study of the Fermi resonance of CO₂ adsorbed on a Ag(110)/CO₃ layer*. J. Chem. Phys. **111**(3):1288–1292, 1999.
- [124] R. J. Behm und C. R. Brundle. *On the formation and bonding of a surface carbonate on Ni(100)*. Surf. Sci. **255**:327–343, 1991.
- [125] T. E. Felter, W. H. Weinberg, G. Y. Lastushkina, A. I. Boronin, P. A. Zhdan und G. K. Boreskov. *An XPS and UPS study of the kinetics of carbon monoxide oxidation over Ag(111)*. Surf. Sci. **118**:369–386, 1982.
- [126] E. M. Patrito und P. Paredes Olivera. *Adsorption of carbonate species on silver. I. nature of the surface bond*. Electrochim. Acta **44**:1237–1245, 1998.
- [127] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante und G. Ertl. *Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO₂(110) surface*. Science **287**:1474–1476, 2000.
- [128] S. A. de Vries, P. Goettkindt, S. L. Bennett, W. J. Huisman, M. J. Zwanenburg, D. M. Smilgies, J. J. De Yoreo, W. J. P. van Enkevort, P. Bennema und E. Vlieg. *Surface atomic structure of KDP crystals in aqueous solution: An explanation of the growth shape*. Phys. Rev. Lett. **80**(10):2229–2232, 1998.
- [129] T. Shido, A. Yamaguchi, K. Asakura und Y. Iwasaw. *Surface catalytic reactions assisted by gas phase molecules: activation of reaction intermediates*. J. Mol. Catal. A–Chem. **163**(1–2): 67–77, 2000.
- [130] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck und V. Staemmler. *Oxide surfaces*. Rep. Prog. Phys. **59**: 283–247, 1996.
- [131] D. Cappus, M. Haßel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr und H.-J. Freund. *Polar surfaces at oxides: reactivity and reconstruction*. Surf. Sci. **337**:268–277, 1995.

Literaturverzeichnis

- [132] R. Franchy. *Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces*. Surf. Sci. Rep. **38**:195–294, 2000.
- [133] L. Chen, R. Wu, N. Kioussis und Q. Zhang. *First principles determinations of the bonding mechanism and adsorption energy for CO/MgO(001)*. Chem. Phys. Lett. **290**(1–3):255–260, 1998.
- [134] F. Illas, G. Pacchioni, A. Pelmenschikov, L. G. M. Pettersson, R. Dovesi, C. Pisani, K. M. Neyman und N. Rösch. *Comment on “First-principles determination of the bonding mechanism and adsorption energy for CO/MgO(001)”*. Chem. Phys. Lett. **306**(3–4):202–204, 1999.
- [135] R. Wu und Q. Zhang. *Reply to comment on “First principles determination of the bonding mechanism and adsorption energy for CO/MgO(001)”*. Chem. Phys. Lett. **306**(3–4):205–208, 1999.
- [136] M. Bäumer, D. Cappus, G. Illing, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund. *Influence of the defects of a thin NiO(100) film on the adsorption of NO*. J. Vac. Sci. Technol. A **10**(4):2407–2411, 1991.
- [137] H. Öfner und F. Zaera. *Surface defect characterization in oxygen-dosed nickel surfaces and in NiO thin films by CO adsorption-desorption experiments*. J. Phys. Chem. B **101**(44):9069–9076, 1997.
- [138] R. Wichtendahl, M. Rodriguez-Rodrigo, U. Härtel, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund. *Thermodesorption of CO and NO from vacuum-cleaved NiO(100) and MgO(100)*. phys. stat. sol. (a) **173**(93):93–100, 1999.
- [139] R. Wichtendahl, M. Rodriguez-Rodrigo, U. Härtel, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund. *TDS study of the bonding of CO and NO to vacuum-cleaved NiO(100)*. Surf. Sci. **423**:90–98, 1999.
- [140] G. Pacchioni, G. Coliandro und P. S. Bagus. *Characterization of oxide surfaces by infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide: theoretical investigation of the frequency shift of CO on MgO and NiO*. Surf. Sci. **255**:344–354, 1991.
- [141] H. Kuhlenbeck, G. Odörfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke und M. Neumann. *Molecular adsorption on oxide surfaces: Electronic structure and orientation of NO on NiO(100)/Ni(100) and on NiO(100) as determined from electron spectroscopies and ab initio cluster calculations*. Phys. Rev. B **43**(3):1969–1986, 1991.
- [142] M. Pöhlchen und V. Staemmler. *Ab initio calculations for the adsorption of small molecules on metal oxide surfaces. I. cluster calculations for carbon monoxide CO on nickel oxide NiO(100)*. J. Chem. Phys. **97**(4):2583–2592, 1992.
- [143] J. T. Hoefft, M. Kittel, M. Polcik, S. Bao, R. L. Toomes, J.-H. Kang, D. P. Woodruff, M. Pascal und C. L. A. Lamont. *Molecular adsorption bond lengths at metal oxide surfaces: Failure of current theoretical methods*. Phys. Rev. Lett. **87**:086101(1–4), 2001.

- [144] M.-C. Wu, C. Truong und D. W. Goodman. *Interactions of ammonia with a NiO(100) surface studied by high-resolution electron energy loss spectroscopy and temperature programmed desorption spectroscopy*. J. Phys. Chem. **97**(16):4182–4186, 1993.
- [145] K.-M. Schindler, V. Fritzsche, M. C. Asensio, P. Gardner, D. E. Ricken, A. W. Robinson, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, J. C. Conesa und A. R. González-Elipe. *Structural determination of a molecular adsorbate by photoelectron diffraction: Ammonia on Ni{111}*. Phys. Rev. B **46**(8):4836–4843, 1992.
- [146] P. Baumgärtel, R. Lindsay, T. Giessel, O. Schaff, A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff. *Structure determination of ammonia on Cu(111)*. J. Phys. Chem. B **104**(14):3044–3049, 2000.
- [147] P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, R. Terborg, J. T. Hoeft, M. Polcik, A. M. Bradshaw, M. Carbone, M. N. Piancastelli, R. Zanoni, R. L. Toomes und D. P. Woodruff. *The dimers stay intact: a quantitative photoelectron study of the adsorption system Si{100} (2 × 1)-C₂H₄*. New J. Phys. **1**:20.1–20.15, 1999.
- [148] M. Bäumer, D. Cappus, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, G. Wilhelmi, A. Brodde und H. Neddermeyer. *The structure of thin NiO(100) films grown on Ni(100) as determined by low-energy-electron diffraction and scanning tunneling microscopy*. Surf. Sci. **253**:116–128, 1991.
- [149] R. S. Mackay, K. H. Junker und J. M. White. *Photodesorption dynamics of ammonia from Ni(111) and NiO(111)*. J. Vac. Sci. Technol. A **12**(4):2293–2297, 1994.
- [150] V. Panella, J. Suzanne und J.-P. Coulomb. *The structure of ammonia molecules on MgO(100) surfaces from monolayer to bulk condensation*. Surf. Sci. **350**:L211–L215, 1996.
- [151] Y. Zheng, E. Moler, E. Hudson, Z. Hussain und D. A. Shirley. *Structural determination of NH₃ adsorbed on Ni(100) using angle-resolved photoemission extended fine-structure spectroscopy*. Phys. Rev. B **48**(7):4760–4766, 1993.
- [152] R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, O. Schaff, A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff. *Molecules on oxide surfaces: a quantitative structural determination of NO adsorbed on NiO(100)*. Surf. Sci. **425**:L401–L406, 1999.
- [153] S. D. Kevan, R. F. Davis, D. H. Rosenblatt, J. G. Tobin, M. G. Mason, D. A. Shirley, C. H. Li und S. Y. Tong. *Structural determination of molecular overlayer systems with normal photoelectron diffraction: c(2 × 2) CO-Ni(001) and (√3 × √3)R30° CO-Ni(111)*. Phys. Rev. Lett. **46**(25):1629–1632, 1981.

Literaturverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

ALS:	<i>Advanced Light Source</i>
AMC:	<i>asynchronous monochromator communication</i>
ARPEFS:	<i>angle resolved photoemission fine structure</i>
BESSY:	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
EDC:	<i>electron distribution curve</i>
EELS:	<i>electron energy-loss spectroscopy</i>
FWHM:	<i>full width half maximum</i>
HE-TGM:	Hochenergie-Toroidgittermonochromator
HREELS:	<i>high-resolution electron energy-loss spectroscopy</i>
LEED:	<i>low energy electron diffraction</i>
ML:	Monolagen
NEXAFS:	<i>near-edge x-ray absorption fine structure</i>
PGM:	<i>plane grating monochromator</i>
PhD:	<i>photoelectron diffraction (im scanned-energy mode)</i>
pvm:	<i>parallel virtual machine</i>
R-Faktor:	<i>reliability-Faktor</i>
SEXAFS:	<i>surface extended x-ray absorption fine structure</i>
SPA-LEED:	<i>spot-profile analysis LEED</i>
STM:	<i>scanning tunneling microscopy</i>
SXRD:	<i>surface x-ray diffraction</i>
TDS:	<i>thermal desorption spectroscopy</i>
TLEED:	<i>Tensor LEED</i>
UHV:	Ultrahochvakuum
XPS:	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XPD:	<i>X-ray photoelectron diffraction</i>

Abkürzungsverzeichnis

Publikationsliste

1. D. P. Woodruff, P. Baumgärtel, J. T. Hoeft, M. Kittel und M. Polcik. *Direct methods in photoelectron diffraction; experiences and lessons learnt based on the use of the projection method.* Journal of Physics: Condensed Matter, **13**:10625–10645, 2001.
2. J. T. Hoeft, M. Polcik, M. Kittel, R. Terborg, R. L. Toomes, J.-H. Kang und D. P. Woodruff. *Photoelectron diffraction structure determination of Cu(100) $c(2 \times 2)-N$.* Surface Science, **492**:1–10, 2001.
3. M. Pascal, C. L. A. Lamont, M. Kittel, J. T. Hoeft, R. Terborg, M. Polcik, J.-H. Kang, R. Toomes und D. P. Woodruff. *Quantitative structural determination of the high coverage phase of the benzoate species on Cu(110).* Surface Science, **492**:285–293, 2001.
4. J. T. Hoeft, M. Kittel, M. Polcik, S. Bao, R. L. Toomes, J.-H. Kang, D. P. Woodruff, M. Pascal und C. L. A. Lamont. *Molecular adsorption bond lengths at metal oxide surfaces: Failure of current theoretical methods.* Physical Review Letters, **8708**: 6101, 2001.
5. S. M. Driver, J. T. Hoeft, M. Polcik, M. Kittel, R. Terborg, R. L. Toomes, J.-H. Kan und D. P. Woodruff. *Cu(100) $c(2 \times 2)-N$: a new type of adsorbate-induced surface reconstruction.* Journal of Physics: Condensed Matter, **13**(26):L601–L606, 2001.
6. M. Kittel, M. Polcik, R. Terborg, J. T. Hoeft, P. Baumgärtel, A. M. Bradshaw, R. L. Toomes, J.-H. Kang, D. P. Woodruff, M. Pascal, C. L. A. Lamont und E. Rotenberg. *The structure of oxygen on Cu(100) at low and high coverages.* Surface Science, **470**:311–324, 2001.
7. R. Terborg, M. Polcik, J. T. Hoeft, M. Kittel, M. Pascal, J.-H. Kang, C. L. A. Lamont, A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff. *Local adsorption geometry of 2-methyl-pyridine on Cu(110) determined by photoelectron diffraction.* Surface Science, **457**:1–10, 2000.

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Arbeitsgruppe von Prof. A. M. Bradshaw. Bei ihm möchte ich mich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie seinen Einsatz und seine ständige Bereitschaft, sofort bei der Lösung von Problemen zu helfen, bedanken.

Herrn Prof. K.-H. Rieder von der Freien Universität Berlin möchte ich dafür danken, daß er die Position des Erstgutachters übernommen hat und im Laufe der Arbeit immer für Fragen und Diskussionen offen war.

Herrn Prof. Phil Woodruff von der University of Warwick sei an dieser Stelle herzlich für die vielen anregenden Diskussionen und hilfreichen Vorschläge im Laufe dieser Arbeit gedankt.

Ich möchte mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Photoelektronenbeugung am Fritz-Haber-Institut bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Martin Polcik für seinen unermüdlichen Einsatz und die unzähligen nützlichen Diskussionen und Hinweise im Laufe der Arbeit. Ihm und Herrn Dr. Ralf Terborg möchte ich auch für das Korrekturlesen der Arbeit danken. Bei David Sayago und Jon Tobias Hoefft bedanke ich mich für die sehr gute Arbeitsatmosphäre am Institut und bei Bessy.

Allen Genannten sowie Dr. Rachel Toomes, Mathieu Pascal, Dr. Christine Lamont und Dr. Willy Mahler sei hier für die interessanten und unterhaltsamen Meßzeiten bei Bessy gedankt.