

Kapitel 1

Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Adsorbatsystemen auf Einkristalloberflächen mittels Beugung niederenergetischer Elektronen. Es wurden sowohl reine unrekonstruierte (Cu(110), Pt(111)) als auch rekonstruierte Oberflächen (Ga(001)) sowie Adsorbatsysteme untersucht: N auf Cu; Li, Na, K auf Pt(111) und K/CO als Koadsorbatsystem auf Pt(111).

Strukturaufklärung an Oberflächen ist eine der grundlegenden Voraussetzungen für ein tieferes und umfassendes Verständnis von Chemisorptionsprozessen an Oberflächen. Auch für das Maßschneiden von Materialien mit spezifischen mechanischen und elektronischen Eigenschaften sind Strukturdaten unerlässlich. Als Untersuchungsmethoden zur quantitativen geometrischen Strukturanalyse bieten sich vornehmlich Methoden an, die auf der Beugung von Röntgenstrahlung (Röntgenstreuung) oder von Elektronen (LEED, PhD: Photoelectron Diffraction und SEXAFS: Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure) beruhen [1]. Der Stellenwert von LEED in der Oberflächenkristallographie ist dabei vergleichbar mit dem der Röntgenbeugung in der klassischen Strukturchemie. Die Anwendungsmöglichkeiten sind dabei vielfältig, als Beispiele seien zwei auch in dieser Arbeit behandelte Bereiche genannt:

Im Bereich der Grundlagenforschung dienen einfache Adsorbatsysteme als Modelle für heterogene Katalysatoren. Heterogene Katalysatoren ermöglichen - verglichen mit homogenen Katalysatoren - eine einfacheren Prozeßführung und finden daher in der Industrie weitreichende Anwendung. Ihre Wirkungsmechanismen sind allerdings bis heute nur unzureichend bekannt. Stoffe, die schon in geringer Konzentration die Effizienz des Katalysators erhöhen oder den Energiebedarf senken können, nennt man Promotoren. Von praxisbezogener Relevanz sind hier unter anderem Alkalimetalle. Besonders interessant ist es, in diesem Zusammenhang Koadsorptionssysteme zu untersuchen, da so auch Hinweise auf mögliche Reaktionsmechanismen erhalten werden können [2].

Neben der Untersuchung von Oberflächen normaler Metalle ist insbesondere die Strukturanalyse von Halbleiteroberflächen von Bedeutung. Diese sind wegen elektronisch nicht abgesättigter Bindungen an der Oberfläche meist rekonstruiert und stellen aufgrund der Notwendigkeit, viele Parameter simultan verfeinern zu müssen, ein anspruchsvolles Problem für die Strukturanalyse dar. Die Rekonstruktionen, ihre elektronischen Eigenschaften und ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sind darüber hinaus für die Industrie von großem Interesse. Technische Anwendungen finden sich hier in der Mikroelektronik und bei der Herstellung von Laserdioden [3].

Das Beugungsverhalten von Elektronen an Festkörpern wurde in den 30er Jahren dieses Jahrhunderts entdeckt (1927 durch Davisson und Germer [4]). Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten bei der Durchführung der Messungen und ihrer Interpretation vergingen jedoch ca. 40 Jahre, bis LEED eine breite Anwendung fand. Dies ist auf verschiedene Gründe zurückzuführen. Zum einen ist eine Detektion des Beugungsmusters nur unter Ultrahochvakuumbedingungen möglich. Die Oberfläche des Kristalls muß hinreichend sauber und geordnet sein. Weiterhin mußte zunächst eine Theorie der LEED-Analyse entwickelt werden, die Mehrfachstreueffekte mit einbezieht. Dadurch ist die Strukturinformation des Beugungsbildes - im Gegensatz zur Röntgenbeugung - direkten Methoden nicht ohne weiteres zugänglich.

Die kommerzielle Verfügbarkeit von Ultrahochvakuum-Apparaturen in den 60 und 70 Jahren ermöglichte es, durch Ionenbeschuß und Tempern bei hohen Temperaturen gereinigte Oberflächen bei nur minimaler Verunreinigung durch das Restgas in der Kammer zu stabilisieren. Durch von Pendry, van Hove, Tong und anderen entwickelte computergestützte Simulationsrechnungen, die die Mehrfachstreuprozesse berücksichtigten, wurde es erst möglich, die Oberflächenstruktur von einfachen Systemen und insbesondere reinen Metallen zu ermitteln.

Zusätzlich sind in letzter Zeit auch Anstrengungen unternommen worden, direkte Methoden zur Strukturbestimmung zu entwickeln (z.B. Holographie). Eine Vereinfachung der Datenauswertung von LEED liegt in der Verwendung von automatischen Suchroutinen und Näherungslösungen wie z.B. Tensor-LEED, bei denen nur ein Teil der Rechnungen volldynamisch ausgeführt wird. Dadurch ist es möglich, Strukturen mit größeren Elementarzellen und vielen Atomen zu lösen.

Physikalische Grundlage von LEED ist zum ersten, daß Elektronen mit Energien zwischen 20 und 400 eV gemäß der deBroglie-Gleichung Wellenlängen zwischen 0.6 und 3 Å besitzen, die ähnlich wie bei der Röntgendiffraktion in der Größenordnung von interatomaren Abständen in Festkörpern liegen. Dadurch interferieren sie innerhalb der Transferweite des Elektronenstrahls. Zum zweiten liegt die Eindringtiefe niederenergetischer, elastisch gestreuter Elektronen im Bereich von 5-20 Å, was dieser Methode ihre Oberflächenempfindlichkeit verleiht. Die gestreuten Elektronen interferieren zu sogenannten Beugungsreflexen. Das Beugungsbild, d.h. die Position der Reflexe wird von der Symmetrie des Systems bestimmt, die Intensität der Reflexe enthält die Information über die Atompositionen. Experimentell wird die Intensität einzelner Reflexe als Funktion der Energie der elastisch gestreuten Elektronen gemessen (als sogenannte I(E)-Kurven). Aus der Breite

¹Volldynamische Rechnungen berücksichtigen Mehrfachstreuprozesse, eine theoretische Beschreibung, die nur Einfachstreuprozesse berücksichtigt, wird im Gegensatz hierzu als 'kinematische' Theorie bezeichnet.

der gemessenen Beugungsreflexe und ihrer Temperaturabhängigkeit lassen sich zusätzlich Rückschlüsse auf Gitterschwingungen und das Schwingungsverhalten des Adsorbats ziehen. LEED ermöglicht somit die Bestimmung der geometrischen Struktur der Oberfläche und gibt zusätzlich Informationen über das Schwingungsverhalten von Adsorbatatomen und der ersten Schichten. Die Grundzüge der LEED-Theorie werden in Kapitel 2 behandelt.

Einen Vergleich der unterschiedlichen Stärken und Schwächen von Analysemethoden zur Strukturbestimmung bietet Kapitel 4. Die Cu(110)(2 × 3)-N Adsorptionsstruktur wurde im Rahmen dieser Arbeit mit volldynamischem LEED untersucht. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Arbeiten verglichen, in denen SEXAFS, PhD, Röntgenstreuung und Tensor-LEED angewendet wurde.

PhD und SEXAFS beruhen wie LEED auf der Beugung von Elektronen. Die Elektronenquelle befindet sich bei diesen Methoden jedoch im Gegensatz zu LEED im zu untersuchenden System. Durch Strahlung geeigneter Wellenlänge wird Elektronenemission von Rumpfniveauelektronen angeregt. Bei PhD werden diese durch weiches Röntgenlicht angeregt und winkel- und energieaufgelöst detektiert. Das so gemessene 'Beugungsbild' wird - ähnlich wie bei LEED - mit theoretischen Berechnungen für verschiedene Modellstrukturen verglichen. Auch bei SEXAFS werden Rumpfelektronen durch Einstrahlung mit weichem Röntgenlicht angeregt. Im Gegensatz hierzu werden die elastisch gestreuten Elektronen jedoch nicht mit einem externen Detektor detektiert. Statt dessen wird die Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts für die anregende Röntgenstrahlung als Funktion der Photonenenergie gemessen. Da der Absorptionsquerschnitt von der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen am Ort des Emitters abhängig ist, lassen sich hieraus Werte für Strukturparameter ableiten. Ein Vorteil beider Methoden ist, daß die Interferenzeffekte dabei maßgeblich von den Nachbarn in der nächsten Umgebung bestimmt werden und eine langreichweitige Ordnung wie bei LEED oder Röntgenstreuung somit nicht zur Strukturbestimmung erforderlich ist. Dies macht diese Methoden für ungeordnete Schichten und niedrigere Bedeckungen interessant. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie

aufgrund der selektiven Detektion und Anregung von Elektronen in der Lage sind, die lokale Umgebung verschiedener Bestandteile des Adsorbats nahezu unabhängig voneinander zu bestimmen. Ein Nachteil von Röntgenstreuung, SEXAFS und PhD ist, daß sie im Gegensatz zu LEED, welches im Labor durchgeführt werden kann, intensive und bei den beiden letzten Methoden zusätzlich durchstimmbare Röntgenstrahlung benötigen. Diese kann nur von Elektronenspeicherringen zur Verfügung gestellt werden.

Aufgrund der lokalen Natur des Beugungsprozesses geben SEXAFS und PhD im Gegensatz zu LEED weniger Aufschluß über die tieferliegenden Schichten des Substrats. Da die Elektronen in LEED mehrere Schichten tief in den Kristall eindringen, läßt sich hiermit nicht nur der Adsorbatplatz an der Oberfläche bestimmen, sondern auch Information über den Einfluß des Adsorbats auf die obersten Festkörperschichten gewinnen. Die einzige weitere Methode, der tiefere Schichten zugänglich sind, ist die der Röntgenstreuung, deren Stärke die Bestimmung von Verschiebungen der Atome parallel zur Oberfläche ist. LEED ist im Gegensatz hierzu besonders empfindlich auf Bindungsabstände senkrecht zur Oberfläche. Kapitel 4 behandelt ein System, in dem dieser Einfluß beträchtlich ist und zeigt auch auf, wie sich starke Gitterkorrugationen in tieferen Schichten auf die LEED-Strukturanalyse auswirken.

Die Untersuchung von Adsorbaten auf Platin ist aufgrund der katalytischen Eigenschaften des Substrats von großem Interesse. Da von weicher Röntgenstrahlung bei diesem Material auch Auger-Übergänge angeregt werden, die das Photoelektronenspektrum überlagern, ist dieses Substrat Untersuchungen mittels Photoelektronenbeugung nur unter erheblichen Schwierigkeiten bei der Datenauswertung zugänglich. Daher ist LEED hier die Methode der Wahl. Der Hauptteil der Arbeit behandelt Untersuchungen zur Adsorption von Alkalimetallen und CO auf Pt(111).

Aufgrund der weitreichenden Ordnung der Adsorbatatome, die für LEED eine Vorbedingung ist, kann mittels dynamischer LEED-Rechnungen mit großer Zuverlässigkeit zwischen

hcp- und fcc-Plätzen unterschieden werden. Für Alkalimetalladsorbate hat man bei einigen Systemen abhängig von der Bedeckung einen Wechsel des Adsorbatplatzes gefunden. Dieser erfolgte z.B. vom fcc-Platz bei mittleren Bedeckungen zum hcp-Platz bei höheren Bedeckungen. Es stellt sich daher die Frage, ob dieser Platzwechsel typisch für Alkalimetalladsorption ist und ob er somit auch bei Platin auftritt. In dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck Lithium, Natrium und Kalium bei verschiedenen Bedeckungsgraden auf Pt(111) adsorbiert. Die Ergebnisse der Strukturanalyse werden anschließend mit LDA-Rechnungen von Stumpf verglichen. Beide Methoden ergänzen sich hier und ermöglichen es, ein Modell vorzuschlagen, das erklärt, warum der hcp-Platz bevorzugt ist und warum Pt(111) im Gegensatz zu den meisten Metalloberflächen eine Aufweitung des ersten Schichtabstandes aufweist. (Kap. 5).

Durch Entwicklung von immer schnelleren Computern mit mehr Speicherplatz wurden in neuerer Zeit auch kompliziertere Adsorbatsysteme der LEED-Methode zugänglich. Kap. 6 behandelt Koadsorbatsysteme, in denen CO auf kaliumbedecktem Platin adsorbiert wurde. Koadsorption von K auf Pt ist eines der ersten untersuchten Koadsorptionssysteme in der Literatur, welches mittels vieler oberflächensensitiver Methoden bereits intensiv untersucht wurde; geometrische Strukturen sind jedoch bislang nicht bekannt.

Ein weiterer Vorteil von LEED-Experimenten ist die prinzipielle Möglichkeit einer schnellen Datenerhebung. Um dies zu verwirklichen, ist es besonders effizient, Meßvorgang und Datenextraktion zu entkoppeln, was in dieser Arbeit bei einem Teil der Messungen erfolgte. Die Galliummessungen und die der Systeme Li/Pt und Na/Pt wurden mit einem neuen computergestützten Videosystem durchgeführt. Gallium ist interessant, weil anormale elektronische Eigenschaften für seine Oberfläche postuliert wurden [5]. Durch eine direkte digitale Speicherung der kompletten Videobilder in hoher Qualität wurde der ei-

²Auf fcc dichtestgepackten Flächen unterscheidet man fcc und hcp dreifach symmetrische Lochplätze. Letztere weisen ein direkt darunterliegendes Atom in der nächsttieferen Substratschicht auf, erstere nicht. Die Schichtfolge ist ABC ABC. A, B, C sind jeweils um $1/3$ $1/3$ der Gitterkonstante versetzt.

gentliche Meßvorgang von der Datenaufbereitung entkoppelt und eine schnelle Messung temperaturabhängiger Daten ermöglicht. Die Ergebnisse der Galliummessungen inklusive der Bestimmung der Ga(001)-Oberflächenstruktur bei Raumtemperatur finden sich in Kapitel 7.

In Kapitel 8 werden die Ergebnisse zusammengefaßt und ein Ausblick geboten.