

Kapitel 3

LEED-Messungen

3.1 Aufbau der Apparatur

Die LEED-Messungen für die Adsorbate auf Cu(110) und Pt(111) wurden in einer von Berndt aufgebauten Edelstahlkammer, die mit einer 3-Gitter-LEED Apparatur ausgerüstet war, durchgeführt. Diese Anordnung ermöglicht zusätzlich Messungen von Augerspektren im 'Retarding-field-Modus'. Die Zusammensetzung des Restgases in der Kammer konnte mit einem Massenspektrometer bestimmt werden; der Basisdruck in der Kammer betrug für alle Messungen weniger als 1×10^{-10} mbar. Die ca. $2 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ großen Kristalle wurden von einem U-förmigen Wolframdraht (Durchmesser 0.5 mm) gehalten, in dem sie direkt geheizt bzw. mit flüssigem Stickstoff auf 90 K gekühlt werden konnten. Die Temperatur wurde mit einem Ni/NiCr-Thermoelement gemessen und konnte mit einer programmierbaren Einheit zwischen 90 und 1400 K variiert werden. Die Genauigkeit der Orientierung des Kristalls zum Strahl betrug ca. 0.5° . Die Kammer ist mit einem Helmholtzspulenpaar ausgestattet. Der elektrische Stromfluß durch die Spulen wird so angepaßt, daß das Magnetfeld von Kammer und Umgebung in Kristallnähe kompensiert wird. Dies erlaubt ebenfalls eine hohe Winkeltreue bei sämtlichen Energien und damit eine verbesserte Meßgenauigkeit bei schrägem Einfall, bei dem eine Mittelung symmetrie-äquivalenter

I(E)-Kurven nicht möglich ist. Die Intensitäten wurden mittels eines kommerziellen Video-LEED Systems (AIDA) von Vakuum Science Instruments gemessen.

Die Galliummessungen wurden in einer zweiten Kammer ähnlicher Ausstattung durchgeführt, die jedoch mit einer μ -Metallabschirmung ausgekleidet war, wodurch ebenfalls störende Magnetfeldeinflüsse minimiert werden.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Adsorption von N auf Cu(110)

Vor der Messung wurde die Oberfläche mittels diverser Zyklen von Ionenbeschuß (mit Xe) und anschließendem Tempern des Kristalls bei 700-800 K gereinigt, bis Auger-Messungen zeigten, daß die Kohlenstoff-Verunreinigungen der Oberfläche vernachlässigbar gering waren. Um eine gut geordnete (2×3)-Adsorbatstruktur zu erhalten, wurde die reine Cu(110) Oberfläche 600 s lang mit N-Ionen einer Energie von 200 eV beschossen, wobei der N_2 -Druck in der Kammer 8×10^{-10} mbar betrug. Das LEED-Beugungsmuster zeigte scharfe Überstrukturreflexe, die in ihrer Qualität mit denen der reinen Oberfläche vergleichbar waren. Erwärmen des Kristalls bis auf 725 K und anschließendes Abkühlen auf 100 K änderte die Intensitäten der Reflexe nicht (Abb. 3.1). Wurde der Kristall dabei jedoch stärker erwärmt, desorbierten die N-Atome unter Wiederherstellung der reinen unrekonstruierten Oberfläche.

Die experimentellen I(E)-Kurven im Bereich von 650 bis 740 K lassen sich durch eine Überlagerung von Kurven der reinen Cu(110) und der Cu(110)(2×3)-N-Oberfläche darstellen. Abb. 3.2 zeigt als Beispiel die I(E)-Kurve des (1 0)-Strahls. Die Kurven, aus denen sie zusammengesetzt sind, entsprechen der obersten und der untersten in der Abb. 3.1. Als Ursache der Änderung der Intensitäten in den I(E)-Kurven kann somit eine partielle Desorption des Stickstoffs unter Rückbildung von Bereichen adsorbatfreier Oberfläche

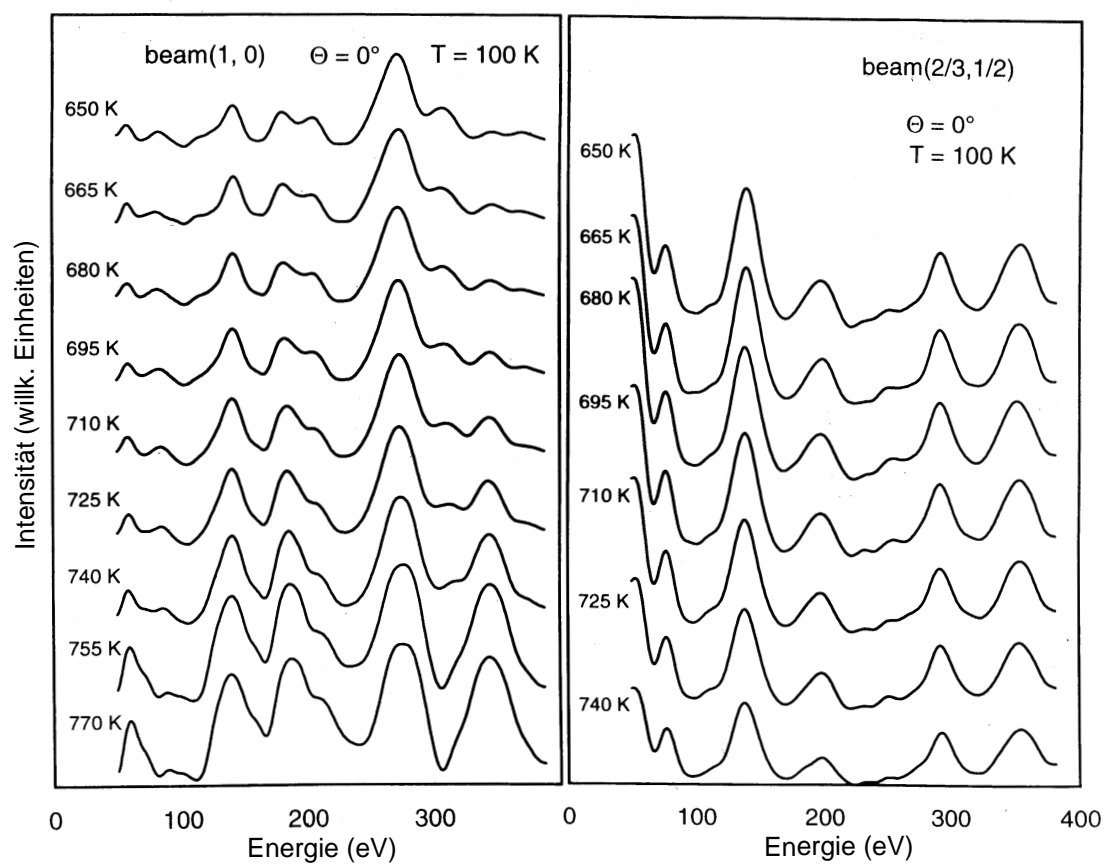


Abbildung 3.1: $I(E)$ -Kurven von $\text{Cu}(110)(2 \times 3)\text{-N}$ bei verschiedenen Temperaturen, die Kurven wurden bei 100 K aufgenommen, nachdem der Kristall auf die angegebenen Temperaturen getempert wurde.

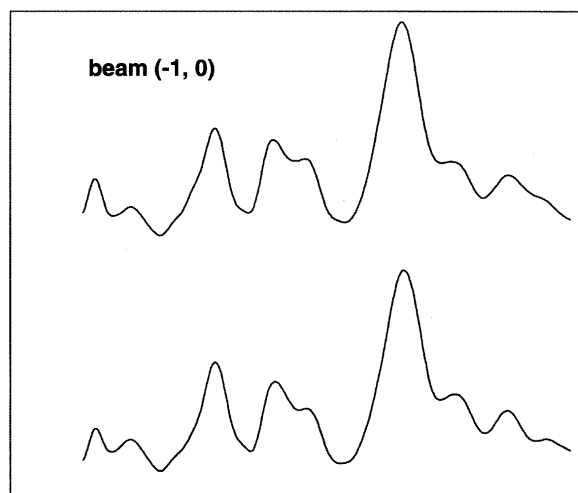


Abbildung 3.2: LEED $I(E)$ -Kurven aus 3.1, zusammengesetzt aus experimentellen $I(E)$ -Kurven der reinen Substratoberfläche und von mit Stickstoff bedeckten. Obere Kurve: adsorbatbedecktes Cu + 15 % Anteil reine Oberfläche, untere Kurve: adsorbatbedeckte Oberfläche erhitzt auf 695 K.

angenommen werden. Ein Phasenübergang zwischen einer Adsorbatstruktur mit einer höheren N-Bedeckung und einer niedrigen Bedeckung, wie in Ref. [16] postuliert, wurde nicht beobachtet. Allerdings zeigte sich in der LEED $I(E)$ -Simulation, daß die Kurvenform von der lokalen Besetzungsdichte der Stickstoffatome in unterschiedlichem Ausmaß beeinflußt wird. Dieser Einfluß ist je nach Adsorptionsplatz sehr unterschiedlich und wird in Kapitel 4.2 genauer behandelt.

3.2.2 Adsorption von Alkalimetallen und CO auf Pt(111)

Der Kristall wurde mittels Ionenbeschuß ('sputtering') in Argon-Atmosphäre von 2×10^{-4} mbar bei 500 K und anschließendem Tempern (30 s auf 1100 K) gereinigt. Augerspektroskopie belegte, daß Kohlenstoff die Hauptverunreinigung darstellte. Mehrmaliges Wiederholen des Reinigungszyklusses führte zu einer Verarmung des Kohlenstoffs in der Oberfläche bis zu einem Verhältnis des C Intensitätsmaximums bei 275 eV und des des Pt bei 64 eV auf ein Verhältnis von $< 1:300$. Um ein vollständiges Ausheilen von beim Ionenbeschuß erzeugten Defekten zu gewährleisten, wurde der Kristall, wenn die Schärfe der Reflexe im

LEED-Bild abnahm, auf 1400 K hochgeheizt und sofort wieder abgekühlt ('flashen').

Die Alkalimetalle wurden aus kommerziell erhältlichen Quellen (SAES Getters, SpA, Italien) auf den Kristall aufgebracht. Die Temperatur des Kristalls betrug dabei 100 K. Vor jedem Experiment wurden die Quellen gründlich ausgegast, um eine Kontamination der Oberfläche zu vermeiden. Die verwendeten Ströme zur Freisetzung der Alkalimetalle betragen für K 5.5 A, für Na 6.5 A und für Li 7.4 A.

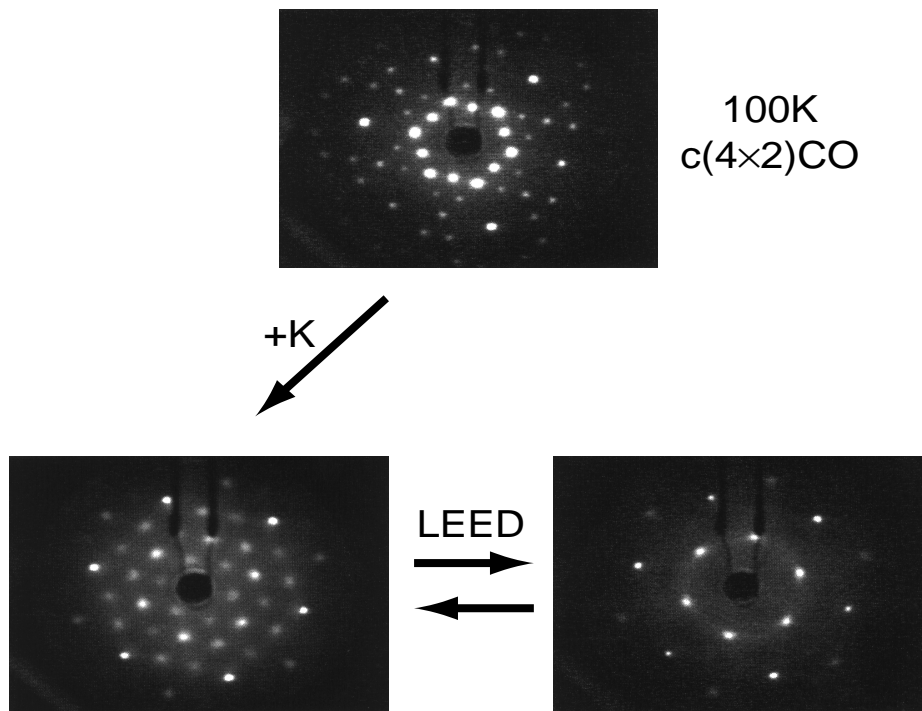
Nach Beendigung der Experimente mit Na und Li wurde der Kristall durch Ionenbeschuß bei 100 K von der Adsorbatschicht befreit, um ein potentielles Eindiffundieren des Alkalimetalls in das Kristallinnere und entsprechende Kontamination des Kristalls zu verhindern.

Eine Kalibrierung der Kaliumbedeckung wurde anhand von Augerspektren durchgeführt. Dabei wurden besten Ausprägungen der (2×2) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Beugungsbilder als Eichpunkte für die Bedeckungen $\Theta = 0.25$ und $\Theta = 0.33$ verwendet. Insbesondere das $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Beugungsbild eignet sich gut dafür, da bei einer Bedeckung von $\Theta < 0.33$ noch (2×2) -Reflexe sichtbar sind und bei Bedeckungen von $\Theta > 0.33$ die $\sqrt{3}$ -Beugungsreflexe stark an Intensität verlieren. Die daraus abgeleiteten Bedeckungen erwiesen sich als lineare Funktionen von Zeit und Intensität des K-Augersignals und stimmen gut mit der Annahme einer Bedeckung von $\Theta = 0.1$ für die (3×3) -Phase überein. Analog konnte aus der Bildung der $c(4 \times 2)Pt(111)$ -CO-Phase mit $\Theta = 0.5$ die CO-Bedeckung abgeschätzt werden.

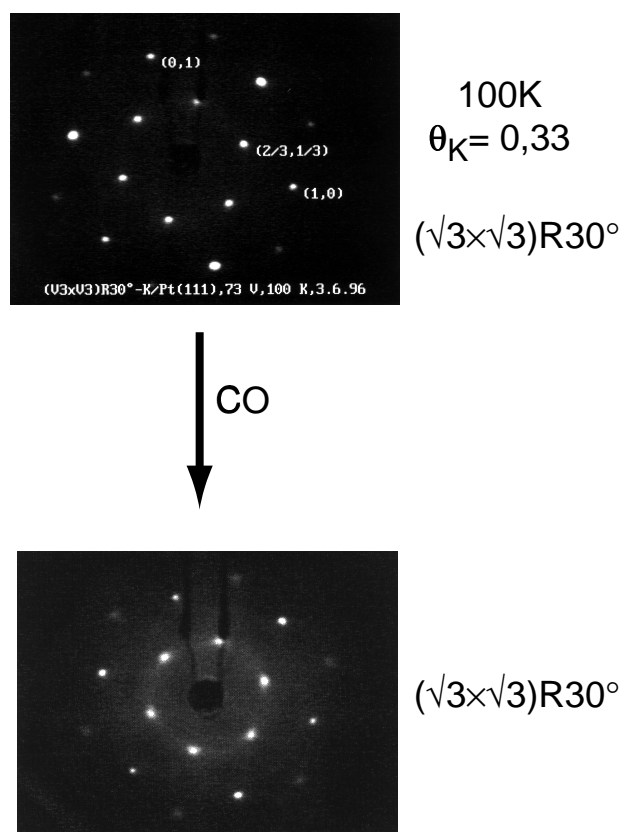
Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Koadsorptionsstruktur auf Pt(111) mit CO konnte auf zwei Arten präpariert werden: Bei der ersten Variante wurde CO auf das Pt(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -K Adsorbatsystem dosiert. Das $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Beugungsbild blieb dabei erhalten, die I(E)-Kurven änderten sich jedoch. Dies war qualitativ unbeeinflusst von der CO-Dosierung, was darauf schließen läßt, daß unabhängig von der CO Bedeckung nur eine Phase vorliegt.

Als zweite Variante wurde eine mit $\Theta_{CO} = 0.5$ vorbelegte Pt(111)-Oberfläche mit K bedampft. Hierbei ergibt sich zunächst eine (3×3) -Struktur, die sich dann - reversibel - in

Präparation der Koadsorbatstruktur: CO-Vorbedeckung



Präparation der Koadsorbatstruktur: K-Vorbedeckung



eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase umwandelt. Reversibel bedeutet, daß sich, wenn der Elektronenstrahl wegbewegt wird, die (3×3) -Struktur wieder ausbildet. Die I(E)-Kurven sowohl der mit K- als auch mit CO-Vorbedeckung präparierten Koadsorbatsstrukturen waren identisch, bei der mit K-Vorbedeckung ausgebildeten Struktur wurde keine Transformation zu einer (3×3) -Struktur beobachtet.

3.2.3 Gallium

Der niedrige Schmelzpunkt von Gallium (28.9°C) erfordert eine große Sorgfalt bei der Handhabung. Sowohl das Montieren des Kristalls auf den Probenhalter als auch die Messungen mußten bei einer Temperatur unterhalb von 28°C erfolgen, um die Kristalloberfläche nicht zu beschädigen.

Der Galliumkristall wurde von einem größeren Einkristall abgetrennt und die natürliche (001) Oberfläche mit einer Diamantpaste poliert. Die μ -Metall abgeschirmte Meßkammer war mit einer LEED Apparatur (Omicron), einem VG Instruments ADES400 Spektrometer für winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie und einer Elektronenkanone für Auger-Spektroskopie (AES) ausgerüstet. Die energetische Auflösung betrug für alle Messungen 80 bis 100 meV. Der Basisdruck in der Kammer betrug weniger als 5×10^{-11} mbar. Während der temperaturabhängigen Messungen wurde der Kristall mit flüssigem Stickstoff gekühlt und indirekt mit einem Wolframfilament geheizt. Die Oberfläche wurde durch kurze Ionenbeschüsse mit 0.5 -1 keV Ne Ionen gesäubert. Die Reinheit der Oberfläche wurde mit AES sowie der Qualität der Oberflächenzustände und der Ga 3d -Level kontrolliert.

Bei 273 K wurde ein scharfes LEED- (1×1) -Beugungsmuster beobachtet. Jeder zweite ungerade Reflex in der [100] Richtung fehlt, was konsistent mit der Gleitspiegelsymmetrie des α -Gallium Kristallinneren ist. Wurde die Probe auf Temperaturen unterhalb von 210 K gekühlt, änderte sich die Struktur des Beugungsbildes reversibel von dem (1×1) - zu einem $c(2 \times 2)$ - Beugungsbild. Die Überstruktureffekte erscheinen schwächer und diffuser

als die ganzzahligen Reflexe. Sämtliche Reflexe in der $[100]$ Richtung sind vorhanden, was einen Verlust der Gleitspiegelsymmetrie anzeigt.

3.2.4 Fehlerbetrachtung

Präparation. Die Kalibrierung der Kaliumbedeckungen erfolgte mittels Augerspektroskopie, wobei das $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexionsmuster als Eichpunkt für die Bedeckung $\Theta = 0.33$ gewählt wurde. Die Schärfe der $\sqrt{3}$ -Reflexe und das Verschwinden der (2×2) -Reflexe, erlaubt ebenfalls eine gute Bestimmung der Bedeckung von $\Theta = 0.33$ bei Na.

Hingegen ist die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei Li nur sehr schwach ausgeprägt und eignet sich daher nicht so gut zur Eichung. Die Abschätzung der Li-Bedeckung ist daher schwieriger und mit größeren Fehlern behaftet. Die Genauigkeit der CO-Bedeckungen der Koadsorbatsstruktur ist aufgrund der veränderten Haftkoeffizienten von CO bei K-Vorbedeckung bzw. durch eine mögliche Desorption des CO durch den Beschuß mit K geringer und wurde daher in der LEED-Analyse als zusätzlicher zu variierender Parameter berücksichtigt.

Der Fehler bei der Druckmessung kann bis zu 100 % des Anzeigewerts bei dem verwendeten Meßgerät betragen. Der Fehler bei der Temperaturmessung mit dem Thermoelement wird auf ca. ein bis zwei Grad geschätzt. Beide sind jedoch für die Messung und deren Auswertung nur von untergeordneter Bedeutung.

LEED-Messung. Das Ansteigen des Emissionsstroms als Funktion der Elektronenenergie wurde separat gemessen, und die Kurven wurden anschließend normiert. Die Genauigkeit der Energieskala der $I(E)$ -Kurven liegt bei ca. 0.3 eV.

Weitere Ungenauigkeiten können durch einen nicht ganz senkrechten Einfall des Elektronenstrahls auf den Kristall hervorgerufen werden. Daher wurde die Normalität des Einfalls durch einen Vergleich symmetrieäquivalenter Strahlen kontrolliert. Trotzdem sind geringe Abweichungen von wenigen $1/10$ Grad nicht auszuschließen. Um den dadurch entstehenden

Fehler möglichst gering zu halten, wurden bei den Galliummessungen symmetrieäquivalente Strahlen gemittelt.

3.3 Adsorptionsstrukturen für Alkalimetalle auf Pt(111)

Adsorption von K auf Pt. Die beim Aufdampfen von K auf Pt(111) bei 100 K erhaltenen Strukturen bestätigen die Ergebnisse früherer Untersuchungen [35]. Mit zunehmender Bedeckung ergaben sich: "Ringstruktur", (3×3) , 2×2 , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ + (2 \times 2)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und $(3/2 \times 3/2)$. Diese, von Pirug [17] als $(3/2 \times 3/2)$ bezeichnet, kann laut Berndt auch als (3×3) -Struktur mit einer Bedeckung von $\Theta = 0.44$ interpretiert werden [18].

LEED I(E)-Messungen für Kalium auf Pt(111) wurden sowohl bei $T=100\text{K}$ als auch bei $T=300\text{K}$ ausgeführt. Die erhaltenen Kurven unterscheiden sich nur unwesentlich, so daß angenommen werden kann, daß beide Adsorbatstrukturen identisch sind.

Adsorption von Na auf Pt(111). Die Adsorptionsexperimente für Natrium wurden analog zu denen für Kalium durchgeführt. Es zeigte sich folgende Abfolge von Strukturen: Ringe, Ringe + (2×2) , (2×2) , $(2 \times 2 + (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, sowie diverse Ringstrukturen. Die Abfolge der Strukturen und ihre Bedeckungsabhängigkeit bestätigen die Arbeiten von Cousty und Schröder [19], [20]. Für eine LEED-Strukturanalyse kommen die (2×2) - und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Phase in Betracht.

Adsorption von Li auf Pt(111). Im Gegensatz zu Na und K ist die Adsorption von Li auf Pt(111) bislang nicht in der Literatur beschrieben worden. Die Experimente mit Li wurden daher zunächst wie schon bei K und Na beschrieben durchgeführt: Nach einem gründlichen Ausgasen der Li-Quellen wurde das Alkalimetall bei 100 K auf den Kristall aufgedampft. Außer schwachen, diffusen, inkommensurablen Reflexen wurden dabei jedoch selbst für höhere Li-Bedeckungen keine geordneten Strukturen erhalten. Auger-Spektroskopie zeigte jedoch, daß Li auf dem Kristall adsorbiert wurde. Daher wurde

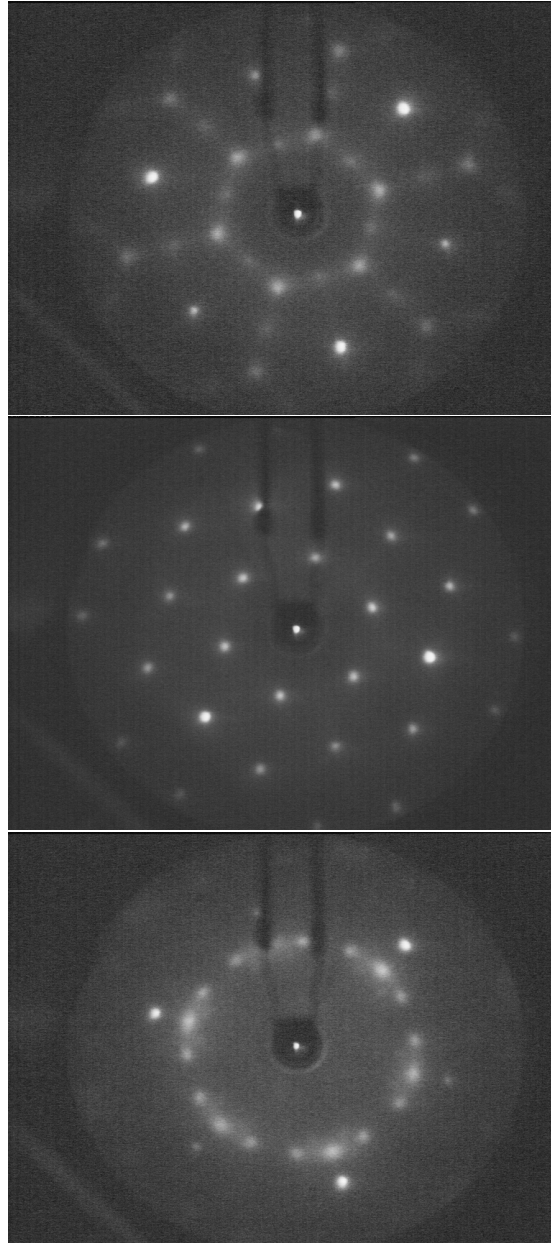


Abbildung 3.4: Strukturen von Natrium auf Pt(111), $(2 \times 2) + (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und inkommensurable, rotierte Struktur bei Bedeckung von $\Theta > 0.33$.

Bedeckung	Struktur	d_{Na-Na} [\AA]
<0.23	Ringe	
0.25	(2×2)	5.05
$0.25 < \Theta < 0.33$	$(2 \times 2) + (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	
0.33	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	4.81
$0.33 < \Theta < 0.59$	Inkommensurable Sechsecke -normale Sechsecke -rotierte Sechsecke	
0.59		3.60

Tabelle 3.2: Abfolge von Na-Strukturen auf Pt(111) bei $T < 100$ K [2]

versucht, durch eine Abwandlung der Versuchsbedingungen eine geordnete Li-Phase auf dem Kristall zu erzeugen. Dazu wurde der Kristall bei verschiedenen Li-Vorbedeckungen getempert und anschließend wieder abgekühlt. Die Temperaturschritte betragen 50K. Die Temperatur wurde solange erhöht, bis beim Abkühlen des Kristalls Überstrukturreflexe sichtbar wurden.

Erst ein Tempern des Kristalls auf 400 K erzeugte geordnete Überstrukturen, die beim Abkühlen ab ca. 170 K sichtbar wurden und nach Ausbildung der geordneten Phase auch anschließend bei höheren Temperaturen sichtbar blieben. Beobachtet wurde eine Andeutung einer (3×3) -Phase, eine (2×2) -Phase, bei etwas höherer Bedeckung ein sehr diffuses $(2 \times 2 + (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ)$ -Beugungsbild, sowie letztendlich eine ebenfalls sehr schwache $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Ein Erhöhen der Temperatur auf bis zu 600 K erbrachte keine signifikante Änderung des Beugungsbildes. Ab 700 K bildete sich eine Folge komplizierter inkommensurabler Strukturen (Abb. 3.6).

Die Bedeckung wurde mit Auger-Messungen verfolgt. Hierbei ergab sich jedoch die Schwierigkeit, daß bei höheren Bedeckungen der sich verbreiternde Li-Peak mit dem des Pt zusammenfiel, was eine genaue Kalibrierung unmöglich machte. Daher wurde in dem unten

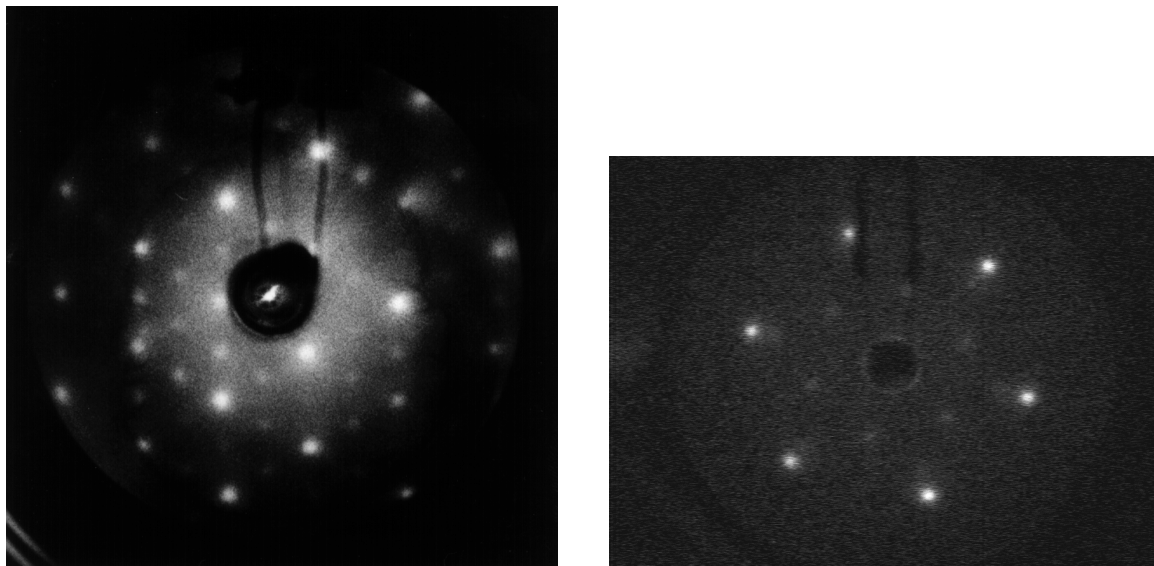


Abbildung 3.5: Lithium auf Pt(111): (2×2) -Beugungsbild, $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ - Beugungsbild.

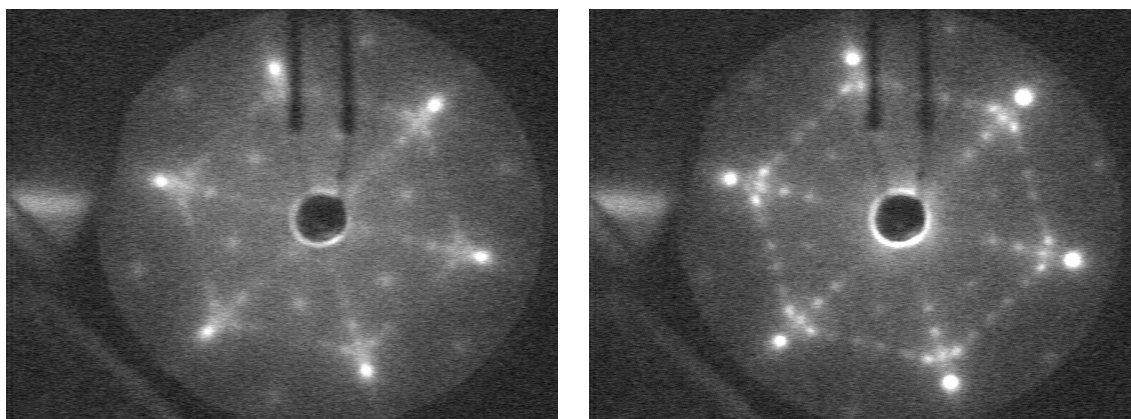


Abbildung 3.6: Lithium auf Pt(111), linke Aufnahme nach 200 s Bedampfen mit Li und nach Tempern auf 700 K, rechte Aufnahme nach 300 s Aufdampfen von Li und nochmaligem Tempern auf 700 K.

skizzierten Phasendiagramm (Fig. 3.7) die Bedeckung nicht spezifiziert, sondern in Minuten Aufdampfzeit angegeben. Die geordneten kommensurablen Strukturen in dem Phasendiagramm ergeben sich erst nach einem vorigen Tempern auf 400 bis 550 K. Die Überstrukturreflexe erscheinen dann erst beim Abkühlen. Um die Stabilität der Strukturen zu bestimmen, wurden diese anschließend erwärmt und das Erscheinen und Verschwinden der Reflexe als Funktion der Temperatur protokolliert. Für die inkommensurablen Strukturen wurde als untere Phasengrenze die Temperatur angegeben, bei der sich diese Strukturen ausbildeten. Sie sind jedoch auch bei 100 K stabil. Die Li-Schicht ließ sich bei diesen Strukturen im Gegensatz zu den kommensurablen Strukturen nicht durch einen einfachen Ionenbeschuß bei 100 K entfernen. Mit Augerspektroskopie wurde noch nach mehrmaligem Ionenbeschuß ein Li-Peak festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, daß das Li bei hohen Temperaturen in den Pt-Kristall hineindiffundiert. Das Auftreten von wohldefinierten Reflexen zeigt, daß sich geordnete, wenn auch inkommensurable Oberflächenlegierungen bilden.

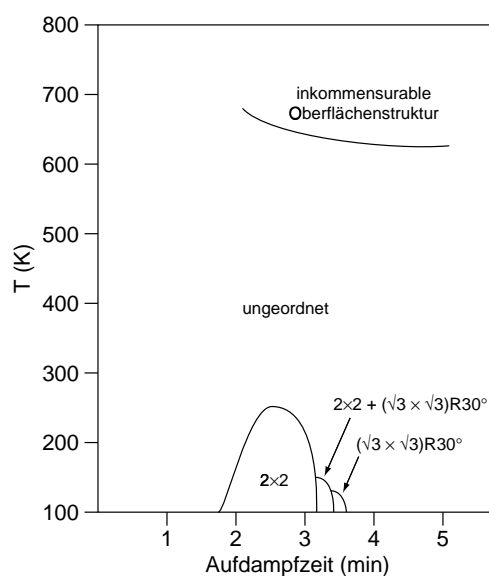


Abbildung 3.7: Phasendiagramm von Li auf Pt(111)

Ein Vergleich des Phasendiagramms von Li auf Pt(111) mit dem der anderen Alkalimetalle zeigt, daß Li-Strukturen weniger temperaturstabil sind als die von Na und K [2]. Auch

bilden sich bei diesen größeren Alkalimetallen koinkommensurable Strukturen spontan, das heißt ohne voriges Tempern aus. Mit abnehmender Größe nimmt dabei die Stabilität der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase ab und die der (2×2) -Phase zu. Im Gegenzug ist bei Li eine inkoinkommensurable Phase bei höheren Temperaturen festzustellen, die auch beim Abkühlen erhalten bleibt. Die Lithiumschicht dieser Phase ließ sich im Gegenzug zu denen der übrigen Phasen nicht durch einen einfachen Ionenbeschuß bei 100 K entfernen. Augerspektren zeigten eine geringe Li-Verunreinigung, die erst durch mehrere Ionenbeschüsse entfernt werden konnte. Diese Beobachtung könnte auf eine mögliche Legierungsbildung hinweisen. Diese Erklärung ist auch in Übereinstimmung mit der Sonderstellung des Li in der Alkalimetallreihe, sowohl was Größe als auch elektronische Eigenschaften betrifft. Der Atomradius von Li ist fast genauso groß wie der des Pt, was einen Einbau begünstigen dürfte.