

**Zur Diffusion adsorbierter Teilchen auf
Einkristalloberflächen:
Dynamische Untersuchungen mit dem
Rastertunnelmikroskop**

Im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von
Steffen Renisch
aus Berlin

19. Mai 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis Mai 1999 am Fritz–Haber–Institut der Max–Planck–Gesellschaft in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl und Dr. R. Schuster angefertigt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. J. Manz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zur Theorie der Diffusion	5
2.1	Phänomenologische Theorie	5
2.2	Mikroskopische Theorie	7
3	Wechselwirkungen von atomarem Sauerstoff auf Ru(0001)	11
3.1	Einführung	12
3.1.1	Allgemeines	12
3.1.2	Zum System O/Ru(0001)	14
3.2	Experimenteller Aufbau und Datenverarbeitung	16
3.2.1	Experimenteller Aufbau	18
3.2.2	Verarbeitung der Bilddaten	24
3.3	Bewegung isolierter Adsorbatteilchen	31
3.4	Bewegung von Adsorbatteilchen unter dem Einfluß benachbarter Adsorbatteilchen	39
3.4.1	Ein kinetisches Modell für die Bewegung von Teilchenpaaren	39
3.4.2	Messungen zur Paarbewegung	45
3.4.3	Diskussion der Daten	47
3.5	Analyse von Ensemble-Bewegungen: Teilchenzahl-Fluktuationen	59
3.5.1	Theoretische Grundlagen der Bestimmung von D über die Teilchenzahlkorrelationsfunktion	59
3.5.2	Experimentelle Teilchenzahlkorrelationsfunktionen bei geringen Bedeckungen	64
3.5.3	Der Einfluß diskreter Gitterplätze	68
3.5.4	Der Einfluß der Driftbewegung der Piezokeramiken	71
3.5.5	Experimentelle Teilchenzahlfluktuationen bei höheren Bedeckungen	74
3.5.6	Der „thermodynamische Faktor“	78

3.6	Analyse von Ensemble-Bewegungen: Auswertung der Teilchentrajektorien	82
3.7	Zusammenfassung	85
4	Diffusion von Schwefel auf Pt(111) unter Koadsorption von CO	87
4.1	Einführung	87
4.2	Experimentelles	88
4.2.1	Zum System CO/Pt(111)	88
4.2.2	Zum System S/Pt(111) und zur Koadsorption mit CO	90
4.2.3	Der verwendete experimentelle Aufbau	91
4.2.4	Die Präparation der Probe	92
4.3	Messung der Diffusion von S auf Pt(111) bei Koadsorption von CO	94
4.3.1	Die Abbildung von S und CO auf Pt(111) im STM	94
4.3.2	Die Messungen zur Diffusion	101
4.4	Diskussion der Ergebnisse der Diffusionsmessungen	106
4.4.1	Zur Theorie des Übergangszustandes	107
4.4.2	Diskussion der experimentellen Daten	109
4.4.3	Vergleich mit dem System O/W(110)	114
4.4.4	Diskussion im Hinblick auf den Kompensationseffekt	115
4.4.5	Physikalische Modelle	117
4.5	Experimente zum Mischungsverhalten des Koadsorbatsystems S/CO/Pt(111)	120
4.5.1	Das Mischungsverhalten des Systems N/O/Ru(0001)	120
4.5.2	Motivation für die weiteren Experimente	124
4.5.3	Experimente zum Phasenverhalten des Systems S/CO/Pt(111)	125
4.6	Zusammenfassung	131
5	Zusammenfassung	133
A	Zur Beschreibung der stochastischen Bewegung von Adsorbatteilchen im Formalismus der Master-Gleichungen	137
A.1	Die Weitenverteilungsfunktion für einen „Random Walk“ auf einem hexagonalen Gitter	137
A.2	Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Fall des isolierten Teilchens bei Annahme von Einzelsprüngen	141
A.3	Die Master-Gleichung für die Bewegung zweier nicht wechselwirkender Teilchen	142

A.4	Die Master-Gleichung für die Paar-Relativbewegung	143
A.5	Die mittlere Aufenthaltsdauer auf einem Adsorptionsplatz im Modell der Master-Gleichungen	145
A.6	Die Sprungraten bei Sprüngen über einen Zwischenplatz	146
B	Verwendete Abkürzungen und Symbole	149

Abstract

Subject of the present work is the diffusion of adsorbed particles on single crystal planes, which is investigated by scanning tunneling microscopy (STM) and analyzed quantitatively.

By evaluation of the atomic motion of oxygen atoms on Ru(0001) it is demonstrated, how the transition from the microscopic to the macroscopic description of diffusion can be realized experimentally. Computer-aided image processing permits the statistical evaluation of long sequences of several thousands of atomic configurations, which were recorded with a fast STM system that allows frame rates of up to 20 frames per second. On the one hand, this enables the measurement of the *jump rate* of isolated oxygen atoms at room temperature as well as the *influence* of the mutual O–O interaction on that rate over distances of up to 3 lattice constants; from these data the pair potential can be derived. On the other hand the *chemical diffusion coefficients* were directly determined at various coverages by analysis of the particle number fluctuations. These are found to be in agreement with the microscopic jump rates under consideration of the mutual O–O interaction.

Additionally, variable-temperature measurements on the diffusion of sulfur on Pt(111) with coadsorption of CO are reported. For the diffusion of sulfur an activation energy of 550 meV is found. Coadsorption of CO leaves this activation energy unchanged, however, the prefactor is increased by two orders of magnitude by coadsorption of half a monolayer of CO. Various models for this behavior are discussed.

Herzlichen Dank

möchte ich hiermit allen Mitarbeitern des Fritz–Haber–Instituts sagen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dies gilt natürlich an erster Stelle für Prof. Dr. G. Ertl, der in vielen Diskussionen entscheidende inhaltliche Anstöße gab, aber auch äußerst angenehme Arbeitsbedingungen gewährte.

Für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung möchte ich Dr. Rolf Schuster und Dr. Joost Wintterlin auf das herzlichste danken, die mich auch darüber hinaus in vielerlei Hinsicht unterstützt und gefördert haben.

Auch meinen Kollegen gilt herzlicher Dank, für die jederzeit reichlich gewährte Hilfe, genauso aber für die schon fast legendär gute Stimmung in der „Tunnelgruppe“:

Alexander Bittner	Klaus Grabitz	Ton Janssens
Viola Kirchner	Katharina Krischer	Waruno Mahdi
Javier Méndez	Christian Sachs	Johannes Trost
Stephan Völkening	Tomaso Zambelli	

Georg Heyne vom Elektroniklabor sowie Heinz Junkes von PP&B und ihren Arbeitsgruppen sei ebenso herzlich gedankt. Ohne die sehr fruchtbare und unbürokratische Zusammenarbeit mit ihnen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Und nicht zuletzt gebührt meiner Freundin Anja Nawrath und meiner Familie, die mich stets persönlich unterstützt haben, besonderer Dank.