

Kapitel 1

Einleitung

Das Phänomen der Diffusion ist schon recht lange bekannt. Die erste quantitative Beschreibung eines Diffusionsvorganges wurde 1855 von A. FICK [1] für die Diffusion von Kochsalz in Wasser gegeben. 50 Jahre später fand A. EINSTEIN [2] die mikroskopische Erklärung von Diffusionsvorgängen als stochastische Bewegung von Teilchen. Ein direkter experimenteller Beweis dieser Erklärung konnte damals freilich noch nicht gegeben werden.

Untersuchungen zum Kristallwachstum [3] und zu chemischen Reaktionen auf Oberflächen [4] rückten in den 20er und 30er Jahren die Diffusion auf Oberflächen in des Blickfeld der Wissenschaft. Konzeptionell hat die Diffusion speziell auf Einkristalloberflächen den Vorteil, daß sich adsorbierte (spezielle chemisorbierte) Teilchen meist auf einem bestimmten Platz innerhalb der zweidimensionalen Einheitszelle der Oberfläche aufhalten und somit die Bewegung durch Sprünge zwischen wohldefinierten Gitterplätzen erfolgt; mithin können hier viele Konzepte, die für Gittergasmodelle entwickelt wurden, Anwendung finden.

Mit der Entwicklung des Feldionenmikroskops (FIM) durch E. W. MÜLLER 1951 [5] stand dann erstmals eine Mikroskopietechnik zur Verfügung, die Oberflächen atomar auflösen konnte; 1966 gelang es damit G. EHRLICH und Mitarbeitern [6, 7] erstmals, die Diffusion von auf einer Oberfläche adsorbierten Teilchen zu verfolgen und somit einen direkten Beweis für die stochastische Bewegung der Teilchen zu erbringen.

Obwohl die Diffusion auf Oberflächen einen der Elementarschritte für heutzutage technisch so bedeutsame Prozesse wie Epitaxie und heterogene Katalyse darstellt, ist man trotz großer technischer, experimenteller und theoretischer Fortschritte seit diesen ersten Untersuchungen von einem vollständigen Verständnis noch weit entfernt.

Dies betrifft zum einen die mikroskopischen Vorgänge. Die dominierende Wechselwirkung für die Diffusion von chemisorbierten Adsorbaten ist fast immer die Adsorbat–Substrat–Wechselwirkung;

dennoch wird die Diffusion stets auch durch die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten beeinflusst. Durch Arbeiten insbesondere von T. T. TSONG *et al.* (s. z.B. [8]) wurde diese gegenseitige Wechselwirkung von Adsorbateilchen und deren Einfluß auf die Diffusion untersucht; dennoch sind auf diesem Gebiet immer noch viele Fragen offen. In jüngerer Zeit wurde darüberhinaus auch mehrfach eine Bewegung der Adsorbateilchen über sogenannte „lange“ Sprünge gefunden, bei denen das Teilchen nicht nur zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen springt, sondern auch auf weiter entfernte Plätze; der Mechanismus dieser Sprünge und die Bedingungen, unter denen es dazu kommt, sind bis heute Gegenstand reger experimenteller [9] und theoretischer Forschung [10, 11].

Zum anderen stellt die Oberflächendiffusion ein Forschungsfeld dar, in dem sich recht gut der Übergang von mikroskopischer Teilchenbewegung zur makroskopischen Beschreibung nachvollziehen lassen sollte. Hier sind die Arbeiten von R. GOMER und Mitarbeitern zu nennen (einen Überblick gibt [12]), doch auch auf diesem Gebiet sind noch Probleme zu lösen.

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (scanning tunneling microscope, STM) durch G. BINNIG und H. ROHRER im Jahre 1982 [13, 14] erweiterte die Möglichkeiten, Oberflächenprozesse mit atomarer Auflösung zu beobachten, gegenüber den bis dahin bekannten Techniken erheblich. Auch Oberflächendiffusion wurde damit beobachtet; daß dennoch das Rastertunnelmikroskop nicht das Standardwerkzeug zur Erforschung von Diffusionsvorgängen zumindest auf atomarer Skala ist, hat seinen Grund in Folgendem.

Die Diffusion erfolgt, dies war ja einer der Grundgedanken der Interpretation von A. EINSTEIN, durch eine stochastische Bewegung der Teilchen. Will man nun aus solch einer stochastischen Bewegung auf die zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten schließen, so kann dies nur mit Methoden der Statistik erfolgen und erfordert mithin eine hinreichend große Stichprobe dieser Bewegung, letztlich also eine entsprechende Menge gemessener Daten. Wegen seiner im konventionellen Modus nicht allzu guten Zeitauflösung im Minutenbereich ist dafür das Rastertunnelmikroskop nur begrenzt geeignet.

Damit steht ein weiteres Problem im Zusammenhang. Für die Auswertung der Bilder — dies gilt für alle atomar auflösenden Verfahren, für STM ebenso wie für FIM — war man bisher auf ein Auszählen „von Hand“ angewiesen; jemand mußte atomare Konfigurationen aus Hunderten von Bildern vergleichen. Bei FIM-Messungen wird dies noch dadurch erschwert, daß die Bilder relativ stark verzerrt sind. Eine solche Auswertung ist sehr aufwendig und zeitraubend, und so wurden bevorzugt Prozesse untersucht, bei denen die Bewegung der Adatome quasi-eindimensional

verläuft (z.B. Pt/Pt(110) [9]), bei denen also der Konfigurationsraum reduziert ist, so daß man mit kürzeren Stichproben schon signifikante Aussagen treffen kann. Um dieses Problem zu umgehen, wurde z.B. in einem Ansatz von SWARTZENTRUBER die Spitze eines STM auf ein Adsorbatteilchen „ingerastet“; die Spitze verfolgt dann das Teilchen, d.h. die Bewegung der STM-Spitze entspricht dann der Bewegung des Teilchens, man kann also die Trajektorie eines einzelnen Teilchens verfolgen und analysieren [15]. Der Nachteil dieser letzten Methode ist allerdings, daß die Information über die lokale Konfiguration des Teilchens, das man verfolgt, verlorengeht.

Hier setzt nun die vorliegende Arbeit an. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Technik entwickelt und implementiert, die es ermöglicht, eine große Menge von STM-Daten computergestützt auszuwerten. Darüberhinaus wurden Methoden aus der Theorie stochastischer Prozesse für die Analyse der Bewegung adsorbierter Teilchen adaptiert. Im Kapitel 3 wird am Beispiel des Systems Sauerstoff auf Ru(0001) zunächst gezeigt, daß diese Verfahren, angewandt auf Daten, die mit einem modifizierten STM-Aufbau [16] gewonnenen wurden, eine sehr weitgehende Auswertung der zweidimensionalen Bewegung der Adsorbatteilchen bis hin zur Analyse der gegenseitigen Wechselwirkung erlauben. Über dieses konkrete System hinaus wird damit eine sehr leistungsfähige Möglichkeit der quantitativen Auswertung von Bilddaten im Hinblick auf stochastische Prozesse demonstriert.

Ein Versuch der Verknüpfung dieser Informationen über die *mikroskopische* Bewegung der einzelnen Teilchen mit der chemischen Diffusionskonstante, also mit einer *makroskopischen* Eigenschaft dieses Systems, in Analogie zu den schon zitierten Arbeiten von R. GOMER *et al.* wird im Anschluß daran dargestellt. Es wird sich herausstellen, daß mit dem STM durchaus auch eine Analyse der chemischen Diffusionskonstanten möglich ist, wenn man einige Besonderheiten beachtet; damit stellt die Rastertunnelmikroskopie ein Verfahren dar, mit dem gleichzeitig beide Aspekte der Diffusion untersucht werden können, was bislang so mit keinem anderen Verfahren möglich ist.

Im Zusammenhang mit der heterogen katalysierten Reaktionen ist aber die Diffusion einer einzelnen adsorbierten Spezies nur von begrenztem Interesse. Der Reaktionsmechanismus, der zumindest unter wohldefinierten UHV-Bedingungen am weitaus häufigsten anzutreffen ist, ist der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus, bei dem die Reaktanten auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen, bevor sie reagieren; bei einem solchen Mechanismus ist aber zu erwarten, daß auch die Diffusion der Reaktanten durch die andere(n) Spezies beeinflußt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb auch die Diffusion in einem Koadsorbatssystem untersucht. Im Kapitel 4 wird

über Experimente zur Diffusion von Schwefel auf Pt(111) unter Koadsorption von Kohlenmonoxid berichtet. Die Diskussion dieser Messungen wird den Diffusionsvorgang von einer anderen Seite beleuchten und zeigen, wie komplex die Diffusion von Teilchen bei aller konzeptionellen Einfachheit sein kann.