Adsorption und Koadsorption kleiner Moleküle auf Übergangsmetallen und ultradünnen Übergangsmetallschichten

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von Wolfgang Braun aus Werneck Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

Stellvertretender Vorsitzender	
der Promotionskommission:	Prof. Dr. L. Dahlenburg
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H.–P. Steinrück
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. K. Heinz

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	1
2	Phy	sikalische Grundlagen	5
	2.1	Beugung Niederenergetischer Elektronen	
		(LEED)	6
		2.1.1 Allgemeines	6
		2.1.2 LEED Intensitätsanalyse (LEED-IV)	8
		2.1.3 CLEED Programm	9
	2.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	11
	2.3	Temperatur Programmierte Desorption	16
3	\mathbf{Exp}	erimentelles	19
	3.1	Aufbau der Apparatur	19
	3.2	Kryostat und Probenheizung	21
	3.3	ESCA	22
	3.4	TPD	24
	3.5	Die LEED-IV Datenaufnahme	24
	3.6	Präparation der Schichtsysteme	25
4	\mathbf{Ads}	orption von CO auf Ni(111)	27
	4.1	Die $c(4 \times 2)$ Überstruktur	33
	4.2	Die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur	40
	4.3	Koadsorption von CO mit Sauerstoff	56
	4.4	Koadsorption von CO mit Wasserstoff	69
	4.5	Zusammenfassung	83
5	Ads	orption von Benzol	35
	5.1	Benzol auf Ruthenium(0001)	87
		5.1.1 Die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur	89
		5.1.2 Die $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect Überstruktur	94
		5.1.3 Die $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur	98
		5.1.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome	04
	5.2	Benzol auf Nickel (111)	13

		5.2.1 C_6D_6 auf Nickel(111)	114 191
		5.2.2 $C_{6}II_{6}$ aut Mickel(111)	121
		5.2.5 Fosition der Deuternumatome in $C_6 D_6$	196
	5 0		1.00
	5.3	Zusammenfassung	144
6	Met	allschichtsysteme	147
	6.1	Eigenschaften der ausgewählten Metalle	150
	6.2	LEED-IV an der reinen Ni(111) Oberfläche	153
	6.3	Cu auf Ni(111)	156
		6.3.1 Bestimmung der Monolage	157
		6.3.2 Bestimmung der Lagenabstände mittels LEED-IV	160
	6.4	Kobalt auf $Ni(111)$	163
		6.4.1 Charakterisierung des Wachstums mit XPS	164
		6.4.2 LEED-IV Analyse zur Bestimmung der Lagenfolge	176
		6.4.3 Adsorption von CO auf dünnen Kobaltschichten	188
	6.5	Zusammenfassung	210
7	Stru von	ikturbestimmung mittels winkelabhängiger IV-Analyse integralen LEED Reflexen	213
8	Zusa	ammenfassung	227
\mathbf{A}	Lite	raturverzeichnis	231
в	Kry	ostat mit Probenhalter	241

Kapitel 1 Einleitung

Die Herstellung von immer kleiner werdenden Bauteilen erfordert genaue Kenntnisse der Wechselwirkung zwischen den Materialien. Fragen wie, bis zu welcher Schichtdicke eine als Isolator wirkende Oxidschicht noch die Anforderungen erfüllen kann, oder inwieweit die Eigenschaften dünner Schichten durch die Unterlage beeinflusst bzw. geändert werden, müssen beantwortet werden.

Dünne Metallschichtsysteme, die in dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden, können in Abhängigkeit des Trägers (hier Ni(111)) verschiedene Eigenschaften bezüglich der chemischen Reaktivität und des Adsorptionsverhaltens von sogenannten Sondenmolekülen (CO) aufweisen. Die Eigenschaften von heteronuklearen Metallschichtsystemen werden bestimmt durch die elektronische Struktur an der Oberfläche. Als besonders reaktiv zeigten sich Metalle, deren Ferminiveau in einem d-Band liegt (Ni, Ru), die also unbesetzte Elektronen-Niveaus in den obersten Bändern haben. Metalle mit einem vollbesetzten d-Band (Ag, Au, Cu) sind dagegen relativ inert. Der Zusammenhang zwischen der Reaktivität und der Besetzung des d-Bandes wurde in mehreren Arbeiten, vor allem von Rodriguez et al. [1, 2, 3] und Hammer et al. [4, 5, 6], untersucht. Geometrische Parameter, wie die Gitterkonstante von Substrat und Adsorbat, können teilweise erheblich unterschiedlich sein. Diese führt bei Gitteranpassung in dünnen Filmen zu einer Kontraktion oder Expansion des Gitters. Dies kann die Lage der Bänder nahe der Fermikante ändern, was einen Einfluss von geometrischen Faktoren auf die Eigenschaften darstellt. In Kapitel 6 der hier vorliegenden Arbeit wird der Einfluss des Substrats Ni(111) auf die im Periodensystem dem Substrat benachbarten Metalle Kupfer und Kobalt untersucht. LEED-IV (Low Energy Electron Diffraction - Intensity versus Voltage) Untersuchungen dienen zur Aufklärung der Geometrie in den obersten Lagen. Während das Wachstumsverhalten von Cu/Ni(111) schon in verschiedenen Arbeiten [7, 8, 9] untersucht wurde, konnten für Co/Ni(111) keine den Wachstumsprozess betreffende Arbeiten gefunden werden. Auch in dieser Hinsicht war der Einsatz von LEED-IV in Kombination mit XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) hilfreich.

Die Untersuchung von Metallschichtsystemen mittels Sondenmolekülen erfordert die genau Kenntnis der Eigenschaften dieser auf den reinen Oberflächen. Der Adsorptionsplatz von CO kann auf geometrisch ähnlichen Oberflächen wie Cu(111) oder Ni(111) durchaus verschieden sein. D.h. der Platz ist mit den elektronischen Eigenschaften, welche in dünnen Schichten verändert sein können, korreliert. Die genaue Adsorptionsgeometrie der Sondenmoleküle und der obersten Substratlagen gibt wiederum Aufschluss über die Art der Adsorbat-Substrat-Bindung [10]. In Kapitel 4 wird die Geometrie der CO Adsorption und die auftretenden Veränderungen in den obersten Nickellagen eingehend untersucht. Zusätzlich wird der Einfluss der Koadsorbate Sauerstoff und Wasserstoff auf die CO Bindung und das CO-Desorptionsverhalten betrachtet. In der Katalyse, einem zentralen Gebiet der Oberflächenforschung, können Koadsorbate entscheidend zum Ablauf der Reaktion beitragen bzw. sind Teil der Reaktion, welche nur an der Oberfläche abläuft. Reaktionen können durch Koadsorbate auch blockiert werden, indem diese mögliche Plätze des Reaktionseduktes an der Katalysatoroberfläche blockieren.

Nickel-Katalysatoren werden häufig zur selektiven Hydrierung von organischen Verbindungen verwendet [11]. Einer dieser Reaktionen ist die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan. Benzol ist der einfachste Vertreter der Aromaten. Die Wechselwirkung des π -Orbitals mit Metalloberflächen wurde erstmals von Demuth et al. [12, 13] untersucht. Eine starke Bindung zum Substrat konnte festgestellt werden. Strukturuntersuchungen mittels LEED-IV standen in letzter Zeit theoretischen Rechnungen auf Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) gegenüber. Die Ergebnisse waren nicht konform. In Kapitel 5.2 wird eine ausführliche Strukturbestimmung mittels LEED-IV von Benzol auf Ru(0001) sowie Ni(111) durchgeführt. Letztere unter zusätzlicher Berücksichtigung von deuteriertem Benzol. Da die lokale Bindung der Wasserstoffatome in Kohlenwasserstoffen Aufschluss über die Hybridisierung geben können, ist die genaue Kenntnis dieser für an Metalloberflächen gebundenes Benzol unerlässlich, um Aussagen über den aromatischen Charakter des Moleküls zu treffen. Die Positionen der Deuteriumatome, bestimmt für C_6D_6 auf Ru(0001) und Ni(111) sollen helfen die Natur der Bindung besser zu verstehen.

Doch nicht nur für das Verständnis von elementaren Oberflächen-Prozessen sondern auch für die Entwicklung der Methoden sind Untersuchungen dieser Art unerlässlich. LEED-IV [14, 15, 16] hat sich in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Methoden zur Strukturbestimmung in der Oberflächenforschung entwickelt. Leistungsstärkere Computer ermöglichen heute die Bestimmung von immer komplexeren Strukturen. Da den Berechnungen, im Vergleich mit DFT-Rechnungen, experimentelle Daten zugrunde liegen, bleibt der Bezug zum Experiment erhalten. Ein Vergleich mit den auf rein theoretischen Betrachtungen basierenden DFT-Ergebnissen hilft, die Näherungen beider Methoden zu verbessern, um letztendlich, soweit möglich, ein übereinstimmendes Resultat zu erhalten.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Die Untersuchungen in der hier vorliegenden Arbeit erforderten die Anwendung von verschiedenen oberflächenanalytischen Methoden. Da die hier zum Einsatz gekommenen Analysemethoden, wie LEED, LEED-IV (Low Energy Electron Diffraction - Intensity versus Voltage), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) und TPD (Temperature Programmed Sectroscopy), seit vielen Jahren in der Oberflächenphysik etabliert sind, werden nur die für diese Arbeit relevanten Aspekte beschrieben. Besteht Interesse an einem tieferen Verständnis, wird an dieser Stelle auf eine Reihe von anerkannten Lehrbüchern verwiesen (LEED [15, 16, 14], XPS [17, 18] und Allgemein [19, 20, 21, 22]). An oberflächensensitive Methoden werden die beiden folgenden Ansprüche gestellt:

- Während der Messung darf die Oberfläche nicht modifiziert werden, wie z.B. durch Elektronenstoßdesorption oder Temperatur-induzierte irreversibler Veränderungen.
- Das Messsignal muss wesentlich durch die Oberflächenatome bestimmt, also oberflächensensitiv sein. D.h. der geringe Anteil der Oberflächenatome darf nicht durch den Beitrag des im Verhältnis wesentlich größeren Volumens des Festkörpers überdeckt werden.

Die letzte Forderung ist weitestgehend von den hier verwendeten Methoden erfüllt. Der erstgenannte Punkt kann im Falle eines hohen Strahlstromes (LEED \rightarrow Elektronenstoßdesorption) oder Legierungsbildungen nach Heizen einer Probe (TPD) nicht immer erfüllt werden.

2.1 Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED)

2.1.1 Allgemeines

Eine weit verbreitete indirekte Methode zur Strukturbestimmung von Oberflächen ist LEED. Mit Hilfe von theoretischen Simulationsrechnungen ist es möglich die gesamte Oberflächenstruktur zu bestimmen. LEED ist ein exzellentes Beispiel für die Wellennatur von Elektronen, die erstmals von Davisson und Germer [23] experimentell erfasst wurde. Da die Eindringtiefe (Ausdringtiefe) von Elektronen mit einer Energie von 30 - 500 eV nur 5 - 10 Å beträgt, handelt es sich um eine oberflächensensitive Methode. Die Wellenlänge dieser Elektronen liegt nach der de Broglie Beziehung, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}}$, zwischen 0.5 Å und 2.5 Å, also in der Größenordnung der Atomabstände im Festkörper. Für qualitative Betrachtungen lässt sich die Beugung der Elektronen durch eine Streuung an einem zweidimensionalen Gitter beschreiben. Wellen aus verschiedenen Schichttiefen (wegen der geringen Eindringtiefe spielen nur die obersten Lagen (ca. 5) eine Rolle), führen zu keiner zusätzlichen Interferenzbedingung. Das Beugungsbild gibt damit ein Abbild des reziproken zweidimensionalen Gitters der obersten Kristall-Lagen, sollte es sich bei diesen um geordnete periodische Strukturen handeln.

Mit Variation der Energie der eingestrahlten Elektronen ändern sich die Intensitäten der jeweiligen reziproken Gitterpunkte (LEED-Reflexe) unabhängig von einander. Diese sich mit der Energie ändernde Intensität eines Reflexes nennt man dessen I(V)-Kurve. Sie enthält die Information über die exakte Geometrie der einbezogenen Lagen. Im nächsten Abschnitt wird auf die Analyse der I(V)-Kurven näher eingegangen. Im Falle der Beugung an einem zweidimensionalen Gitter nur zwei von drei aus der Röntgenbeugung bekannten Laue-Gleichungen zu berücksichtigen:

$$\vec{g_1} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi \cdot n_1$$

$$\vec{g_2} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi \cdot n_2$$
(2.1)

$$\begin{split} \Delta \vec{k} &= \vec{k}_{out\parallel} - \vec{k}_{in\parallel} = \vec{g} = n_1 \cdot \vec{g_1} + n_2 \cdot \vec{g_2} \\ \vec{g}: \text{ reziproker Gittervektor parallel zur Oberfläche} \\ |\vec{k}_{in}| &= |\vec{k}_{out}| \quad (\text{elastische Streuung}) \end{split}$$

Die Entstehung des LEED-Bildes ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die auf die Zweidimensionalität des Problems übertragene Ewald-Konstruktion, eine aus der Röntgenbeugung etablierte Darstellung der Beugungsbedingung, ist rechts in Abbildung 2.1 gezeigt. Die parallelen Linien senkrecht zur Oberfläche ersetzen die im dreidimensionalen aufgrund der dritten Laue-Gleichung diskreten Punkte. Der Vektor \vec{k}_0 beschreibt den einfallenden Elektronenstrahl. Beugung kann in alle Punkte des reziproken Gitters stattfinden, deren Stäbe vom Kreis mit dem Radius $|\vec{k}_{in}|$ geschnitten werden. Da die Parallelkomponenten der Wellenvektoren der reflektierten Elektronen nur vom reziproken Gitter bestimmt sind, bewegen sich die Reflexe auf dem Schirm mit steigender Energie (größerer \vec{k}_{\perp} bei gleichem $\vec{k}_{\parallel} \rightarrow$ kleinerer Ausgangswinkel) in Richtung des (0,0)-Reflexes. Die Bezeichnung der Reflexe ergibt sich aus den Werten für n_1 und n_2 aus Gleichung 2.1. Sind die Periodizitäten von Substrat und Adsorbat bzw. Substratoberfläche



Abbildung 2.1: Ewald-Konstruktion im k-Raum und Entstehung des LEED-Bildes.

(bei Rekonstruktionen) unterschiedlich, so spricht man von einer Überstruktur. Man beobachtet zusätzlich zum reziproken Gitter des Substrats auch ein zweites, die Überstruktur charakterisierendes Gitter. Ist die Einheitszelle des Überstrukturgitters ein ganzzahliges Vielfaches der Substrateinheitszelle, so spricht man von einer kommensurablen Überstruktur. Die Überstruktur-Gittervektoren lassen sich wie folgt aus den Grundstruktur-Gittervektoren erzeugen:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$
(2.2)

Die Matrix M nennt man Überstrukturmatrix. Im Fall einer kommensurablen Überstruktur sind die Matrixelemente ganzzahlig. Das Flächenverhältnis der Einheitszellen $\vec{a}_1 \vec{a}_2$ und $\vec{b}_1 \vec{b}_2$ ist gleich der Determinante der Überstrukturmatrix M. Um die Überstruktur zu charakterisieren, verwendet man meist die Wood'sche Schreibweise [24], die das Verhältnis der Beträge der Gittervektoren des Adsorbats zu denen des Substrats angibt. Ein Beispiel ist die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19^{\circ}$. Hier gilt $\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} = \sqrt{7}$ und das gleiche für $\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|}$. Die Überstrukturvektoren schließen dabei den gleichen Winkel wie die Grundstrukturvektoren ein, sind jedoch um $\pm 19.1^{\circ}$ verdreht. Anhand des qualitativen LEED-Bildes kann man nur die zweidimensionalen Periodizitäten des Adsorbats und des Substrats bestimmen.

2.1.2 LEED Intensitätsanalyse (LEED-IV)

Möchte man genauere Informationen bezüglich der geometrischen Struktur einer wohlgeordneten periodischen Oberfläche erhalten, gilt es, die einzelnen Reflexe des LEED-Bildes detaillierter zu untersuchen. Zwei der bekanntesten Untersuchungsmethoden sind dabei die LEED-IV-Analyse und SPALEED. Im ersten Fall misst man die Intensität der Reflexe in Abhängigkeit der Elektronenenergie, wobei man auf die genaue Geometrie der Oberfläche schließen kann. Die Spot-Profile-Analyse (SPALEED) dient der Untersuchung von Stufen (Stufendichte, Stufenhöhe und Stufenbreite) auf einer Oberfläche und ist somit bestens geeignet, Wachstumsvorgänge zu beschreiben.



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Strukturbestimmung mittels LEED-IV.

In dieser Arbeit werden IV-Kurven gemessen. Ein in dieser Arbeitsgruppe entwickeltes Simulationsprogramm [25] berechnet, basierend auf dynamischer Streutheorie [14, 15, 16] die jeweiligen IV-Kurven für eine Modellgeometrie. Ziel ist es, die Modellgeometrie zu finden, deren theoretische IV-Kurven in bester Übereinstimmung mit den gemessenen sind. Die Variation der Modellgeometrie übernimmt ein Suchprogram, welches die Aufgabe hat, für einen Parametersatz n das Minimum der Hyperfunktion im n-dimensionalen Raum zu finden. Diese Hyperfunktion wird bestimmt über den R-Faktor, der die Güte der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen IV-Kurven wiedergibt (siehe Darstellung in Abbildung 2.2). Ein R-Faktor Wert von 0 steht für identische Kurven, der Wert 1 für keine erkennbare Übereinstimmung.

2.1.3 CLEED Programm

Das in dieser Arbeit zur Berechnung der IV-Kurven herangezogene Programm ist in der Diplomarbeit von Braun [26] näher beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden noch einige Veränderungen am Programmpaket durchgeführt. Die zwei für diese Arbeit wichtigsten Erweiterungen waren:

- Für den nichtsenkrechten Einfall (siehe Kapitel 7) wurde das Suchprogram modifiziert, um auch eine automatisierte Optimierung der Einfallswinkel zu erlauben.
- Um eine Lagenvariation für das Metallschichtsystem Co/Ni(111) (siehe Kapitel 6.4) durchzuführen, musste ebenfalls das Suchprogram geändert werden. Es war danach möglich, für drei verschiedene Startgeometrien die IV-Kurven zu berechnen, anteilig zu mitteln und den R-Faktor in Abhängigkeit der Geometrieparameter sowie des prozentualen Anteils zu optimieren.

Das Suchprogram basiert auf einem Simplex Such-Algorithmus [27, 28]. Dieser erlaubt es, mit wenigen Variationen der Modellgeometrie (einige hundert, abhängig von der Anzahl der Parameter) ein Minimum zu finden. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass es sich hierbei um ein lokales Minimum handelt. Eine zweite Suche, beginnend mit der gefundenen Geometrie des ersten Durchlaufs, und einer erneuten Anfangsauslenkung eines jeden Parameters um 0.1 Å, sollte das zuvor bestimmte Minimum nochmals bestätigen.

Als Vergleichsgrösse zwischen den theoretischen und den experimentellen Kurven dient der Pendry R-Faktor R_p [29]. Dieser R-Faktor ist der am weitest verbreitete in der Literatur, und ermöglicht somit einen Vergleich mit anderen in der Literatur gefundenen Werten. Eine gute Zusammenstellung und Beurteilung der verschiedenen R-Faktoren kann man der Arbeit von Held [30] entnehmen. Ein weiterer Vorteil der Pendry R-Faktors R_p ist seine Fehlerabschätzung, die sich wie folgt ergibt:

$$RR = \frac{\partial R_p}{R_p} = \sqrt{\frac{8V_{0i}}{\Delta E_{ges}}}$$
(2.3)

 ΔE_{ges} steht dabei für den Gesamtenergieüberlapp der zum Vergleich zur Verfügung stehenden IV-Kurven. Abbildung 2.3 soll das Prinzip der Fehlerbestimmung verdeutlichen.



Abbildung 2.3: Rechts: Darstellung des Energieüberlapps zwischen experimentell gemessenen und den durch Simulationsrechnungen erhaltenen IV-Kurven. Der Gesamtenergieüberlapp ergibt sich aus der Anzahl an gemessenen IV-Kurven und deren Länge. Je grösser der Gesamtenergieüberlapp des Experiments, desto kleiner ist der prozentuale Fehler des Pendry R-Faktors nach Formel 2.3. Links: Die Berechnung des Fehlers der einzelnen Parameter. Jeder Parameter wird um einen bestimmten Betrag (0.1 Å) aus der 'bestfit'-Geometrie ausgelenkt. In erster Näherung wird das Minimum durch eine Parabel beschrieben, welche durch das R-Faktor Minimum und den R-Faktor nach Auslenkung um 0.1 Å festgelegt ist. Eine Abweichung des R-Faktors nach Formel 2.3 (gestrichelte Linie in der Abbildung) legt die Fehlerbreite $2\Delta x$ des jeweiligen Parameters fest.

2.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie verwendet man als Anregungsstrahlung Licht im Bereich weicher Röntgen-Strahlen. Im Laborexperiment hat man die Auswahl zwischen Al K_{α} -Strahlung mit einer Energie von 1486.6 eV und Mg K_{α} -Strahlung mit 1253.6 eV. Die mit dieser Anregungsenergie auch aus den Rumpfniveaus der Atome ausgelösten Elektronen werden mit einem Analysator gemäß ihrer kinetischen Energie detektiert. Die Bindungsenergie bezogen auf das Ferminiveau, eine von der Anregungsenergie unabhängige Größe, erhält man mittels folgender Gleichung:

$$E_B = h\nu - E_{Kin} - \phi_{Analysator} \tag{2.4}$$

 mit

$$E_B$$
 : Bindungsenergie
 $h\nu$: Anregungsenergie
 $\phi_{Analysator}$: Austrittsarbeit des Analysators

Abbildung 2.4 zeigt eine schematische Darstellung des Photoemissionsexperiments an einer Nickel-Oberfläche. Die mit XPS spektroskopierten, tief liegenden, atomaren Energieniveaus ('core levels') sind nicht unmittelbar an Bindungen beteiligt. Dennoch kann die Änderung der chemischen Umgebung, hervorgerufen durch einen Wechsel des Adsorptionsplatzes oder des Bindungspartners, zu einer deutlichen Verschiebung der Bindungsenergie (bis zu 10 eV [31]) führen. Diese 'chemische' Verschiebung (chemical shift) beruht auf elektrischen Feldänderungen im Bereich der inneren Schalen, hervorgerufen durch eine Ladungsumverteilung in den an den Bindungen beteiligten Valenzniveaus [32]. Bei Anregung mit Mg K_{α} -Strahlung besitzen die aus den Ni 2p-Orbitalen ausgelösten Photoelektronen eine kinetische Energie, E_{kin} , von ca. 400 eV. Die mittlere freie Weglänge, λ , von Elektronen dieser Energie ist im Nickel ca. 8 Å (vergleiche Abbildung 2.5). Somit ist XPS eine oberflächensensitive Methode. Die mittlere freie Weglänge λ ist definiert über die durch inelastische Stöße exponentiell mit der Schichtdicke d abfallende Intensität der Elektronen auf ihrem Weg durch den Festkörper zum Analysator. Ist I_0 die Anfangsintensität, so resultiert für die Intensität nach Aufdampfen einer Schicht der Dicke d folgender Zusammenhang:

$$I \simeq I_0 \cdot e^{\left(\frac{-d}{\lambda\cos\vartheta}\right)} \tag{2.5}$$

Der Emissionswinkel ϑ ist der Winkel zwischen den emittierten Photoelektronen und der Probennormalen (siehe Abbildung 2.6). Je größer der Winkel, desto grö-



Abbildung 2.4: Darstellung eines Photoemmissionsexperimentes am Beispiel des Metalls Nickel mit 28 Elektronen. Eingezeichnet sind alle diskreten Elektronen-Niveaus mit den entsprechenden Bindungsenergien. Die 4s und 3d Zustände bilden Bänder an der Fermikante. Wird ein 2p-Elektron durch Mg K_{α} -Strahlung herausgeschlagen, bleibt ein Lochzustand, d.h. eine positive Ladung zurück. Wegen der resultierenden Coulombwechselwirkung wird das 3d Band energetisch herabgesetzt. Aufgrund der Abschirmung der positiven Ladung sind 2 Endzustände möglich, einmal mit einem Abschirmelektron im 4s Band (Satelliten Linie) und einmal mit dem Abschirmelektron im 3d Band (Hauptlinie).



Abbildung 2.5: Die universelle Austrittskurve gibt qualitativ die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge λ von der $E_{\rm kin}$ der Photoelektronen in metallischen Festkörpern an [33].



Abbildung 2.6: Links: Intensitätsabnahme von Photoelektronen des Substrats B durch eine Adsorbatschicht A der Dicke d. Rechts: Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit der Elektronen vom Emissionswinkel ϑ .

ßer ist die Oberflächenempfindlichkeit, da der Weg durch den Festkörper länger wird und somit mehr Elektronen aus tieferen Schichten bereits einen inelastischen Stoß erleiden und nicht mehr zum Signal beitragen. Eine gezielte Veränderung der Informationstiefe ist somit möglich. Da die Wirkungsquerschnitte bei Anregung dieser tiefliegenden Niveaus mit den hier verwendeten hohen Photonenenergien (1253.6 eV bzw. 1486 eV) nahezu unabhängig von der chemischen Umgebung sind, kann man direkt über das XP-Signal auf die Menge einer bestimmten Spezies schließen. Diese quantitative Eigenschaft wurde zur Bestimmung der Menge an adsorbiertem CO sowie O herangezogen (siehe Kapitel 4) und auch zur Bestimmung der absoluten Menge an aufgebrachten Metallschichten (siehe Kapitel 6). Photoelektronenbeugungs-Effekte spielten in dieser Arbeit nur eine geringe Rolle, da Elektronen größer kinetischer Energie (> 400 eV) spektroskopiert wurden und der Alalysator einen sehr großen Akzeptanzwinkel besitzt ($\pm 7.5^{\circ}$).

Andere, für die Interpretation von XP-Spektren wichtige Effekte sind sogenannte Satelliten. In Abbildung 2.4 auf Seite 12 ist ein Spektrum der Ni 2p Niveaus dargestellt. Man erkennt die Spin-Bahn-Aufspaltung in die $2p_{\frac{1}{2}}$ - und $2p_{\frac{3}{2}}$ -Niveaus. Die Aufspaltung beträgt dabei ca. 17 eV und das Intensitätsverhältnis ist 1:2 ($p_{\frac{1}{2}}: p_{\frac{3}{2}}$, entsprechend der Multiplizitäten (2j+1) der Gesamtdrehimpulse j beider Zustände). Zusätzlich wird der speziell für Nickel bekannte '6 eV-Satellit' bei höheren Bindungsenergien beobachtet. Dieser wird dadurch erklärt, dass es zwei mögliche Endzustände gibt, deren Energiedifferenz ca. 6 eV beträgt [18]. Nickel hat eine Elektronenkonfiguration mit $3d^94s^1$, wobei beide Bänder überlappen. Die Coulombanziehung des Rumpflochs erniedrigt die Energie der unbesetzten d-Zustände derart, dass diese mit zusätzlicher Ladung aufgefüllt werden ($3d^94s \rightarrow 3d^{10}4s$ entspricht der Hauptlinie). Das Rumpfloch kann jedoch auch über das breite 4s-Band abgeschirmt werden was der Satellitenlinie entspricht ($3d^94s \rightarrow 3d^94s^2$). Dieser Mechanismus wurde erstmals von Kotani und Toyozawa [34] beschrieben.

Da Nickel und auch Kobalt eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante aufweisen, werden auch verstärkt Valenzbandelektronen durch das emittierte Photoelektron in unbesetzte Niveaus oberhalb der Fermikante angeregt. Da diese Anregung nicht diskreter Natur ist (aufgrund der Vielzahl an besetzten wie unbesetzten Zuständen gibt es ein Kontinuum) kommt es zum Auftreten einer Asymmetrie der hochenergetischen Flanke des Hauptsignals (Doniach-Sunjic-Linienform [35]). Das kleine Signal bei ca. 844 eV (siehe Abbildung 2.4) stellt einen Röntgensatelliten dar, da die verwendete Röntgenstrahlung nicht monochromatisiert war. Neben der Hauptanregungsenergie $K_{\alpha 1,2}$ werden auch Photonen höherer Energien emittiert [36]. Die Peaks bei ca. 843 eV und 845 eV sind der Mg $K_{\alpha_{1,3}}$ und Mg $K_{\alpha_{1,4}}$ Strahlung (siehe Tabelle 2.1) zuzuordnen.

Vor einer quantitativen Auswertung von XP-Spektren ist einiges zu beachten. Unter der Voraussetzung einer festen Anregungsenergie und Analysatoreintrittswinkel lässt sich die Intensität eines bestimmten Rumpfniveaupeaks allgemein

Mg	$\alpha_{1,2}$	$lpha_3$	$lpha_4$	$lpha_5$	$lpha_6$	β
Verschiebung $[eV]$	0	8.4	10.0	17.3	20.5	48.0
relative Höhe	100	9.2	5.1	0.8	0.5	2.0

Tabelle 2.1: MgK_{α} : Energien und Intensitäten der Satelliten [17].

durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$I(Z) \sim \sigma(Z)(1 - P(Z)) \cdot \lambda_{tot} \cdot T \cdot n \tag{2.6}$$

 mit

Z	:	Element Z
$\sigma(Z)$:	Wirkungsquerschnitt der Photoionisation
P(Z)	:	Wahrscheinlichkeit für Konkurrenzprozesse (Satelliten)
λ_{tot}	:	effektive Ausdringtiefe
Г	:	Spektrometer-Transmission
n	:	Elementkonzentration

In der hier vorliegenden Arbeit werden, wie oben erwähnt, O 1s Niveaus von Adsorbaten untereinander, sowie 2p Niveaus von Metallen miteinander verglichen. Den Versuchsaufbau betreffende geometrische Parameter wie Einfalls- und Austrittswinkel werden nicht variiert. Auch die Anregungsenergie ist im jeweiligen Experiment festgelegt. Für die Untersuchungen zum Metallschichtsystem Kobalt/Nickel wurde Mg K_{α} -Strahlung verwendet; für die Adsorbatdetektion wie auch des Kupfer/Nickel Schichtsystems fand Al K_{α} -Strahlung ihre Anwendung. Somit sind zur Vergleichbarkeit der 2p-Niveaus von verschiedenen Metallen nur die Wirkungsquerschnitte der Photoionisation in Abhängigkeit des Metalls zu beachten und die effektive Ausdringtiefe der detektierten Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie sowie der zu durchquerenden Schicht. Die effektive Ausdringtiefe führt außerdem zu einer Abhängigkeit der Signalintensität nicht nur von der durchschnittlichen Konzentration des Elements, sondern auch von seiner vertikalen Verteilung.

2.3 Temperatur Programmierte Desorption

Eine einfache Methode um einen ersten Überblick über die Bindung und Zustände von Teilchen auf der Oberfläche zu erhalten ist die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Hierbei wird eine mit Adsorbaten bedeckte Oberfläche kontinuierlich aufgeheizt und die von der Oberfläche desorbierenden Teilchen mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert. Um die Desorptionsrate auf einfache Art zu beschreiben sind folgende Annahmen nötig:

- Die Readsorption von Teilchen auf die Probe wird vernachlässigt.
- Der Druckanstieg in der Kammer ist proportional der Desorptionsrate und damit der desorbierenden Teilchenzahl.

Beide Annahmen sind gerechtfertigt, wenn die Pumprate im Verhältnis zum Kammervolumen groß ist. Die Desorptionsrate kann man dann mit der Polanyi-Wigner-Gleichung phänomenologisch beschreiben [37, 38]:

$$r = \frac{d\Theta}{dt} = \Theta^m \nu \cdot \exp(-\frac{E_a}{kT})$$
(2.7)

 mit

r	:	Desorptionsrate
Θ	:	Bedeckung
m	:	Desorptionsordnung
E_a	:	Aktivierungsenergie
ν	:	Präexponentialfaktor

Der Boltzmannfaktor $\exp(-\frac{E_a}{kT})$ gibt die Wahrscheinlichkeit für die Überwindung der Aktivierungsenergie an. Streng genommen ist sowohl die Aktivierungsenergie als auch der präexponentielle Faktor von der Bedeckung und der Temperatur abhängig, was aber in den meisten Fällen vernachlässigt wird. Das Desorptionsverhalten wird dann im wesentlichen in drei Fälle eingeteilt:

- m = 0: Die Desorptionsrate ist unabhängig von der Bedeckung (nullte Ordnung). Die Anstiegsflanken der Desorptionraten von verschiedenen Anfangsbedeckungen fallen zusammen. Das Ratenmaximum verschiebt sich mit steigender Anfangsbedeckung zu höherer Temperatur.
- m = 1: Die Desorptionsrate ist proportional zur Bedeckung (erste Ordnung).
 Das Ratenmaxima findet man unabhängig von der Anfangsbedeckung bei gleicher Temperatur.

m = 2: Die Desorptionsrate ist proportional zum Quadrat der Bedeckung (zweite Ordnung). Das Ratenmaximum verschiebt sich mit steigender Anfangsbedeckung zu niedrigerer Temperatur.

Mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung können TPD-Spektren simuliert und analysiert werden. Man kann dadurch auf die Bindungsenergien der Adsorbate schließen und die Kinetik der Desorption genauer untersuchen. Basierend auf obiger Gleichung findet man in der Literatur mehrere verschieden Auswerteverfahren. Einen Überblick über die verschiedenen Verfahren und deren Anwendbarkeit findet in einer Arbeit von de Jong [39]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) nur eingesetzt, um die Bedeckungen von verschiedenen Adsorbaten zu bestimmen, die Anzahl der möglichen Spezies abzuschätzen und Änderungen im qualitativen Desorptionsverhalten zu erkennen, die durch Koadsorbate oder Belegung mit dünnen Metallfilmen hervorgerufen werden.

Kapitel 3

Experimentelles

Alle Experimente wurden an einer institutseigenen ortsfesten UHV-Apparatur durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei eine vorhandene ESCA-Apparatur modifiziert und mit zusätzlichen Komponenten für LEED und TPD Experimente bestückt. Eine genaue Beschreibung des Rezipienten sowie des ESCA-Systems findet man in der Arbeit von Krause [40].

3.1 Aufbau der Apparatur

Eine Schemazeichnung der Apparatur und die räumliche Anordnung der Messsysteme zeigt Abbildung 3.1. Der Rezipient, in dem sowohl die Präparation wie auch die Analyse stattfindet wird über eine Turbomolekularpumpe der Firma Balzers (TCP 330, Saugvermögen 330 l/s) gepumpt. Als Vorpumpe dient eine, über einen Bypass zuschaltbare, Öldiffusionspumpe (Edwards, 50 l/s) sowie eine zweistufige Drehschieberpumpe (Pfeiffer-Balzers, $4 \frac{m^3}{h}$). Man erreicht einen Enddruck von $5 \times 10^{-11} mbar$. Ein pneumatisches Ventil (VAT CF 100) sichert die Kammer bei einem Ausfall des Pumpsystems. Innerhalb dieser abgeschlossenen Einheit ist die Kammer noch mit einer Titansublimationspumpe und zwei Ionengetterpumpen (Varian StarCell, 50 l/s bzw 20 l/s) versehen. Eine der Getterpumpen dient als differenzielle Pumpe der Röntgenröhre und der zweiten Pumpstufe der differentiellen Drehdurchführung. Deswegen kann diese Pumpe über ein Eckventil von der Hauptkammer separiert werden. Bei Stromausfall schließen die Ventile zwischen Kammer und Turbopumpe, Öldiffusionspumpe und Turbopumpe sowie Vorpumpe und erster Pumpstufe der differentiellen Drehdurchführung. Diese Ventile müssen dann manuell wieder geöffnet werden. Zum Experimentieren mit verschieden Laborgasen verfügt die Anlage über ein separates Gasdosiersystem mit acht Dosierventilen. Dieses befindet sich auf einem Beistelltisch und wird mit



Abbildung 3.1: Schnitt durch die Apparatur. Alle Systeme zeigen auf die Probe. Die Sputtergun und der Verdampfer sind übereinander eingebaut. Ebenso schließen die Röntgenröhre und der Analysatoreintrittsspalt einen Winkel von 18.5° bzw. 15° mit der Probe ein.

einem eigenen Pumpsystem, bestehend aus einer Turbopumpe (Leibold Turbovac 150, 150 l/s) und einer einstufige Vorpumpe (Edwards E1M5, 5 $\frac{m^3}{h}$), auf einem Basisdruck von 6×10^{-9} gehalten. Der Einlass in die Hauptkammer erfolgt über ein Nadelventil (Nupro) und einer Mikrokannalplatte ('Gasdusche'), was einen gleichmäßigen auf die Probe gerichteten Gasfluss gewährleisten soll.

3.2 Kryostat und Probenheizung

Um die Probe vor den verschiedenen Analysegeräten zu justieren wurde der Kryostat mit Probenaufhängung an einer zweifach differentiell gepumpte Drehdurchführung befestigt (siehe Abbildung 3.2).



Abbildung 3.2: Kryostat mit Probenhalter.

Der Kryostat ist senkrecht von oben eingebaut. Die Probennormale zeigt in die Arbeitsebene. Ein Dewar Gefäß am oberen Ende des Kryostaten fasst ca. fünf Liter N_2 . Wegen des großen Rohrquerschnitts des Kryostaten (8 mm) braucht man den flüssige Stickstoff nicht zu pumpen. Das aus einem Kupferblock gedrehte Endstück des Kryostaten ist über massive Kupferbacken, Wolframbeinchen und letztendlich Tantaldrähten mit der Probe verbunden. Man erreicht so, bei einer Einkühlzeit von ca. 15 min, eine Probentemperatur von 84 K. Geheizt wird die Probe mithilfe einer Widerstandsheizung. Dabei wird eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 3 - 5 kHz, an die Probe angelegt. Ein Steuergerät (Eurotherm) regelt die Amplitude und somit die Heizleistung. Der Probenstromkreis ist vom äußeren Regelkreis über einen Transformator entkoppelt. Der Heizstrom fließt durch die vom Kryostaten elektrisch mittels Saphirplättchen isolierten Kupferbacken. Eine Konstruktionszeichnung findet man im Anhang B. Es werden Probentemperaturen bis zu 1500 K erreicht. Die

Effektivität der Heizung und vor allem der Kühlung erlaubt es, Proben in kurzer Zeit zu präparieren. Somit ist eine Adsorption aus dem Restgas zwischen der Präparation und der Messung vernachlässigbar.

3.3 ESCA

Alle zum ESCA-System gehörenden Komponenten, wie die Röntgenröhre (Typ VG XR2 A-173), der Analysator (CLAM 100, VG), die Elektronenkanone (VWS, EG 5) und die Gasentladungslampe sind in der Arbeit von Krause [40] genau spezifiziert. Hier werden nur die für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften kurz zusammengefasst. Die Röntgenröhre mit Zwillingsanode liefert wahlweise Röntgenstrahlung mit folgenden Energien:

Mg $K_{\alpha 1,2}$: 1253.6 eV Al $K_{\alpha 1,2}$: 1486.6 eV

Die Energien sind dem Übergang $2p_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}} \rightarrow 1$ s zuzuordnen. Die Strahlung wird nicht monochromatisiert, infolge dessen wird neben Hauptlinie und Bremsstrahlung eine Serie von intensitätsschwächeren Linien emittiert (Satelliten-Peaks mit konstanten Abständen z.B. Mg $K_{\alpha3}$: 8.4 eV, Al $K_{\alpha3}$: 9.8 eV [36]). Mittels eines Linear-Transfers kann der Abstand der Röhre zur Probe bestmöglich eingestellt werden (siehe Abbildung 3.3). Differentielles Pumpen der Röhre verringert einen durch Erwärmung bedingten Druckanstieg in der Kammer während der Messung. Die Röntgenröhre ist 18.5° gegen die horizontale Kammerebene, nach oben verkippt. Der Eintrittswinkel des Analysators beträgt 15° gegen die Kammerebene nach unten verkippt. Der Emissionswinkel, wichtig für eine quantitative Analyse der Spektren, beträgt somit ebenfalls 15°. Folgende Parametereinstellungen wurden für die verschiedenen spektroskopierten Niveaus gewählt:

Parameter	Co 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	C 1s	O 1s	
Anregungsstrahlung	Mg $K_{\alpha 1,2}$		Al $K_{\alpha 1,2}$		
Energiefenster [eV]	820-765	885-840	289-280	539-525	
E_{pass} [eV]	50		20		
Anzahl der Scans	3		40		
Schrittweite [eV]	0.1				
Dwelltime [ms]	200				
Dauer der Messung [min.sec]	5.30	4.30	12	18.36	

Tabelle 3.1: Wahl der Parametereinstellungen und Anregungsstrahlung bei Messung der XP-Spektren.

Die Daten werden vom Messprogramm binär abgelegt. Ein altes Konvertierungsprogramm erlaubte es nicht, Daten mit einem Produkt aus Anzahl der Scans und dwelltime von mehr als 10000 ($N_{Scans} \cdot t_{Dwell} > 10000$) in ein ASCII-Format



Abbildung 3.3: Oben: Überblick über die Anordnung von Röntgenröhre, Analysator, Gasdosiersystem und QMS. Unten: Anordnung der Systeme im Innern des Rezipienten.

zu schreiben. Ein im Rahmen dieser Arbeit neu entwickeltes Konvertierungsprogramm ermöglicht nun jede nur denkbare Datenaufnahme. Zusätzlich werden die Daten auf die Anzahl der Scans normiert und ein Shirley-Untergrund [41] abgezogen.

3.4 TPD

Für die Messungen von TPD-Spektren wurde ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Firma Balzers (Typ 112) in die Apparatur integriert. Ein vergoldetes, differentiell gepumptes Rohr, dass mithilfe eines z-Vorschubs bis auf ca. 2mm an die Probe herangefahren werden kann, soll das Signal/Rausch-Verhältnis entscheidend verbessern. Außerdem werden Signale, welche nicht von der Probe sondern von Probenhalter stammen, unterdrückt. Die Parametereinstellungen werden an der QMS-Versorgungseinheit vorgenommen, die Datenaufnahme erfolgt über eine analoge Schnittstelle mit Hilfe der Steuerungssoftware LabView. Die Heizrampe wurde über einen Eurotherm P818 Regler gesteuert. Für TPD-Messungen wurde ab einer Temperatur von T = 100 K mit einer Heizrampe von 2 K/s gearbeitet.

3.5 Die LEED-IV Datenaufnahme

Bei der LEED-Optik handelt es sich um ein aus Teilen eines älteren Front-View-LEED-Systems aufgebautes Back-View-LEED-System mit 3-Gitter-Optik (genauere Beschreibung siehe [42]). Eine vorhandene μ -Metall Abschirmung wurde ausgewechselt, da sie keinen ausreichenden Schutz vor aus dem Verdampfer austretenden Teilchen bot. Zusätzlich wurde zwischen der LEED-Optik und der Kammer ein Justierbalg angebracht, der die Einstellung eines senkrechten Elektroneneinfalls ermöglicht. Der Vorteil hierbei ist, dass die Probe nur um die Mittelachse der Kammer drehbar sein muss und somit starr am Kryostaten befestigt sein kann, was eine effiziente Kühlung ermöglicht. Eine einmalige Justage nach einem Probeneinbau genügt und man findet durch einfache Rotation (Markiert mit Spiegel und Laser) immer wieder in die ideale Position (perfekter senkrechter Einfall) zurück. Die Elektronenkanone ermöglicht kinetische Energien von 0-900 eV. Als Elektronenemitter dient ein LaB_6 -Filament. Ein Wechsel des Filaments gab Anlass, die Elektronenkanone mit einem neuen, besser ausgasbaren Wehneltzylinder zu bestücken [43], da die heutigen kommerziellen Filamente auf einer geschlossenen Teflon-Platte befestigt sind.

Die Beugungsbilder wurden mit einem Video-LEED-System (AutoLEED [44]), basierend auf ein Atari-Computersystem, aufgenommen, das uns von der Arbeitsgruppe von Prof. Heinz (Festkörperphysik) zur Verfügung gestellt wurde. Der senkrechte Einfall, welcher durch rotationssymmetrische LEED-Reflexe (d.h die IV-Kurven äquivalenter Reflexe sind identisch) gekennzeichnet wird, wurde als Voruntersuchung jeweils anhand der Reflexe integraler Ordnung überprüft. Dabei sollte der Pendry R-Faktor R_p (siehe Abschnitt 2.1.3) zwischen den Kurven im Mittel kleiner als 0.1 sein. Man kann bis zu 8 IV-Kurven gleichzeitig aufnehmen;

meist kann man jedoch nur Reflexe einer Ordnung aufgrund der verschiedenen Energieabhängigkeit gleichzeitig messen. Um einen ganzen Datensatz zu erhalten ist es somit nötig bis zu 7 verschiedene Scans (je 3 Minuten) durchzuführen. Je nach Strahlstrom und Stabilität der Adsorbatstruktur waren bis zu drei Scans pro präparierter Probe möglich. Danach musste neu präpariert werden, was als Nebeneffekt die Reproduzierbarkeit der Daten erhöht. Ein Konvertierungsprogramm schreibt die blockweise gespeicherten Daten der in einem Scan gemessenen Kurven in zweispaltige Dateien (Energie | Intensität) für jede einzelne Kurve. Im Weiteren wurden Kurven äquivalenter Reflexe (sowohl symmetriegleiche als auch Kurven aus verschiedenen Datensätzen) gewichtet addiert und anschließend geglättet. Diese aufbearbeiteten IV-Kurven standen dann dem Vergleich mit den berechneten zur Verfügung.

Im Laufe dieser Arbeit wurde ein Slow-Scan-CCD Kamera angeschafft, welche eine Datenaufnahme in einem einzigen Scan ermöglichen soll und so die Basis zur Gewinnung von LEED-IV-Kurven von schwer präparierbaren Systemen (Metallschichtsystemen mit Adsorbaten) mit einem einzelnen Scan darstellt.

3.6 Präparation der Schichtsysteme

Zum Aufdampfen ultradünner Co- und Cu-Schichten auf die saubere Ni(111) Oberfläche wurde ein Elektronenstoss-Verdampfer (Fokus EFM-3, siehe Abbildung 3.4) mit integriertem Flussmonitor verwendet. Die Parametereinstellungen des Verdampfers werden in folgender Tabelle zusammengestellt:

Parameter	Cu/Ni(111)	Co/Ni(111)
Material	Cu im Mo-Tiegel	2mm Co-Stab
Temperatur der Probe [K]	300	300
Ionenstrom [nA]	21	20
Filamentstrom [A]	2	2
Emissionsstrom [mA]	18	16
Hochspannung [V]	800	800

Tabelle 3.2: Verdampfereinstellungen für die verschiedenen Metalladsorbate.

Die Probe wurde vor dem Aufdampfen auf 1300 K geheizt und anschließend auf ihre Sauberkeit überprüft. Bei einer Probentemperatur von 300 K wurde das Metalladsorbat aufgebracht. Dabei wurde mittels eines Shutters, der durch eine entsprechende Vorlaufzeit bei konstanten Bedingungen arbeitende Verdampfer geöffnet und die Zeit mit einer Stoppuhr gemessen. Direkt im Anschluss wurde im Fall von Cu/Ni(111) die Schicht nach 600 K getempert. Sowohl für Cu als auch für Co musste die deponierte Metallschicht nach den Messungen durch Sputtern entfernt werden.



Abbildung 3.4: Überblick über die Anordnung von Verdampfer und Sputtergun mit Argonzuleitung.

Kapitel 4 Adsorption von CO auf Ni(111)

Grundsätzlich gibt es auf der Ni(111) Oberfläche vier verschiedene hoch-symmetrische Adsorptionsplätze von CO (siehe Abb. 4.1). Ontop, bridge, sowie die beiden zu unterscheidenden fcc- und hcp-hollow Plätze. CO ordnet auf Ni(111) in Abhängigkeit von der Bedeckung, in vier kommensurable Phasen. Bis auf die $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect-Phase mit der höchsten Bedeckung (0.62 ML) wurde von allen anderen in verschiedenen früheren Publikationen berichtet [45, 46, 47, 48, 49]. Die $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect-Struktur wurde als solche erstmals von Held et al. [50] erkannt und mit einer von Netzer et.al [51] beobachteten LEED-Struktur in Verbindung gebracht. In einer Arbeit von Davis et al. [52] wurden schwingungsspek-



Abbildung 4.1: Mögliche hoch-symmetrische Adsorptionsplätze von Kohlenmonoxid auf Ni(111).



(a) Die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur aufgenommen bei 119 eV.



(b) Die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19$ -Überstruktur aufgenommen bei 101 eV.

Bezeichnung	Bedeckung	Matrix	Temperaturbereich
$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$	$0.33 = \frac{1}{3}$	$\left(\begin{array}{cc} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{array}\right)$	< 270 K
$c(4 \times 2)$	$0.50 = \frac{2}{4}$	$\left(\begin{array}{cc} 2 & 2 \\ -1 & 1 \end{array}\right)$	= 320 K
$p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R±19.1°	$0.57 = \frac{4}{7}$	$\left(\begin{array}{cc} 3 & 2 \\ 1 & 3 \end{array}\right)$	$= 220 { m K}$
$c(2\sqrt{3}\times 4)rect$	$0.62 = \frac{5}{8}$	$\left(\begin{array}{cc} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{array}\right)$	$= 320 { m K}$

Abbildung 4.2: CO Überstrukturen auf Ni(111).

Tabelle 4.1: Die beobachteten Überstrukturen von CO auf Ni(111) in Abhängigkeit von der Bedeckung.

troskopische Messungen bei niedrigen Bedeckungen durchgeführt, wobei von einer (2×2) -Überstruktur berichtet wurde. Letztere, in der Literatur sonst unbekannte Überstruktur konnte auch in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Überstrukturen. Sehr scharfe LEED-Bilder (Abbildung 4.2) erhält man jedoch nur für die $c(4 \times 2)$ und die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R±19.1°-Strukturen, auf die sich die nachfolgenden Untersuchungen

beziehen. Das Verhältnis der Flächen der jeweiligen TPD-Spektren ermöglicht es, unter Einbeziehung der Größen der Einheitszellen auf die absolute Bedeckung zu schließen. Da die mit dem Massenspektrometer (QMS) gemessene Intensität proportional der Anzahl an desorbierenden CO Molekülen ist, sollte der Quotient der Flächen in Abbildung 4.3 gleich dem Quotienten der Bedeckung der jeweiligen Strukturen sein. Die Anzahl von CO Molekülen bezogen auf die Anzahl



Abbildung 4.3: TPD-Spektren der $c(4 \times 2)$ - und $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Überstruktur von CO auf Ni(111). Das Verhältnis der Flächen ergibt die angegebenen Bedeckungen von CO in beiden Strukturen.

von Substrat Ni-Atomen muss aufgrund der definierten Einheitszelle im Fall der $\sqrt{7}$ -Struktur ein Vielfaches von $\frac{1}{7}$, für die c(4 × 2) Phase ein Vielfaches von $\frac{1}{4}$ sein. Das Verhältnis der integrierten TPD-Spektren in Abbildung 4.3 ist 1.16. Es ergibt sich somit

$$V = \frac{n \cdot \frac{1}{7}}{m \cdot \frac{1}{4}} = 1.16$$

Eine Besetzung von n = 4 (4 CO Moleküle in der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur mit einer Bedeckung von $\Theta_{CO} = 0, 57$ ML), sowie m = 2 (2 CO Moleküle in der $c(4 \times 2)$ Phase, $\Theta_{CO} = 0, 5$ ML) erfüllt obige Gleichung im Rahmen des Messfehlers am besten (der Idealwert von V ist 1.14). Doch alle Werte mit 2 * n = mwürden die Gleichung ebenfalls lösen. Also auch n = 2 und m = 1, was wegen der Größe eines CO Moleküls die einzige noch offene Möglichkeit darstellt. Eine genauere Analyse des XP-Spektrums (Abb. 4.5) zeigt jedoch zwei verschiedene Adsorptionsplätze in der $\sqrt{7}$ -Struktur mit einem Besetzungsverhältnis von 3:1, was nur die erste Lösung, mit n = 4 und m = 2 zulässt [50]. Auch mittels XPS erhält man für das Verhältnis der O 1s Rumpfniveau Peaks von den verschiedenen Überstrukturen einen Wert von $\frac{A_{\sqrt{7}}}{A_{c4x2}} = 1,17$. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den TPD-Spektren und früheren Literaturwerten [51]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden alle CO-Bedeckungen durch Vergleich mit den eben gezeigten Überstrukturen sowohl mit XPS als auch mit TPD bestimmt.



Abbildung 4.4: Die Adsorptionsgeometrie von CO in der $c(4 \times 2)$ -Struktur aus LEED [53] und PED [54]. Die durchgezogene vertikale Linie stellt eine Spiegelebene der Struktur dar. Die Motivation zur Untersuchung dieser CO-Überstrukturen mittels LEED-IV entstand aus der nicht geklärten Frage nach den Adsorptionsplätzen von CO in diesen beiden geordneten Phasen. Erste schwingungsspektroskopische Messungen (HREELS [55, 56, 46] und RAIRS [57, 47, 48]) lieferten zwei markante Frequenzen, eine mit ca. 2050 $\frac{1}{cm}$ und eine, die mit steigender Bedeckung von 1650 $\frac{1}{cm}$ nach 1900 $\frac{1}{cm}$ schiebt. Beide Frequenzen können einer CO-Streckschwingung zugeordnet werden, wobei die höher frequente einem ontop gebundenen CO Molekül zugeschrieben wird (diese Frequenz tritt nicht bei einer Bedeckung von $\Theta_{CO} = 0.5$ ML auf) und die zwischen 1650 $\frac{1}{cm}$ und 1900 $\frac{1}{cm}$ liegende einem höher koordinierten (bridge oder hollow) CO Molekül zugeteilt werden muss. Die Autoren der genannten schwingungsspektroskopischen Messungen [55, 56, 46, 57, 47, 48] favorisierten ein Modell mit CO auf bridge

Positionen bis zu einer Bedeckung von 0,5 ML (c(4 × 2)), da man hierbei identische Nächste-Nachbar-Abstände zwischen den Molekülen vorfindet. Erhöht man die Bedeckung weiter kommt es zu einer Umordnung auf der Oberfläche, wobei dann auch ein ontop Platz besetzt wird. Das Besetzungsverhältnis bei einer Bedeckung von $\Theta_{CO} = 0,57$ ML ($\sqrt{7}$) zwischen ontop- und bridge Plätzen ist 1:3, was in Übereinstimmung mit den XPS-Daten [50] ist. Der Grund für die Wahl dieses Modells war einmal, dass man vergleichend mit der Metallkomplexchemie eine Schwingungsfrequenz von ca. 1850 $\frac{1}{cm}$ einer zweifach koordinierte CO-Metall-Bindung zuordnet, und dass man in beiden Überstrukturen eine



XPS:COonNi(111)

Abbildung 4.5: XP-Spektren der $c(4 \times 2)$ - und $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Überstruktur von CO auf Ni(111). Aus dem Verhältnis der Peak-Flächen erhält man Bedeckungen von 0.57 ML ($\sqrt{7}$) und 0.50 ML ($c(4 \times 2)$). Das Besetzungsverhältnis zwischen ontop- und hollow-Platz ergibt sich zu 1:3.

symmetrische Platzbesetzung mit identischen Nächste-Nachbar-Abstände erhält. Dieses Modell für die $c(4 \times 2)$ -Struktur enthält jedoch eine Gleitspiegelebene, die im LEED-Bild zum Verschwinden einiger Reflexe führen müsste. Dies wird aber nicht beobachtet. Später erfolgte Strukturuntersuchungen mittels SEXAFS (Surface extended X-ray adsorption fine structure) [58], der Photoelektronenbeugung (PED) [54, 59] und LEED-IV [53], deren Ergebnis ein Adsorptionsplatz von CO auf hollow-Plätzen in der $c(4 \times 2)$ -Phase war, hatten es schwer sich durchzusetzen. Das derzeitige akzeptierte Modell geht von einer Besetzung wie in Abbildung 4.4 gezeigt aus. Die Nächsten-Nachbar-Abstände liegen mit 2.87 Å noch im Bereich des Vertretbaren, vergleicht man sie mit einem Van der Waals Radius von ca. 3.0 Å für CO.

Nun stellte sich die Frage nach der Modellgeometrie der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19$ Phase von CO auf Ni(111). XPS-Messungen sowie die schon erwähnten schwingungsspektroskopischen Messungen weisen eindeutig darauf hin, dass in der $\sqrt{7}$ Phase CO teilweise auf einem ontop Platz adsorbiert. Eine genaue Betrachtung von hochaufgelösten XP-Spektren [50] zeigte eine kleine Verschiebung (ca. 150 meV) in der Bindungsenergie des O 1s Rumpfniveaus von nicht ontop gebundenen CO beim Übergang von der $c(4 \times 2)$ zur $\sqrt{7}$ Phase [50]. Dies könnte als Änderung des Adsorptionsplatzes interpretiert werden, wobei CO von einem hollow Platz in der $c(4 \times 2)$ auf einen bridge Platz in der $\sqrt{7}$ Phase wechselt. Dieser Übergang geht in HREELS Messungen [56] jedoch mit einer kontinuierlich steigenden Frequenz der CO-Streckschwingung einher, welche man Dipol-Dipol Wechselwirkungen zuschreibt. Diese verstärken sich mit wachsender Bedeckung aufgrund des kleiner werden Abstands zwischen den CO-Molekülen. Deshalb bevorzugte man ein Modell mit nur zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen über den gesamten Bedeckungsbereich.

Hier setzen die LEED-IV Untersuchungen dieser Arbeit an. Eine LEED-IV Analyse der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19$ Phase war bis zum heutigen Zeitpunkt nicht bekannt. Ebenso standen keine Ergebnisse aus anderen Strukturmethoden zur Verfügung. Um einen direkten Vergleich zwischen den Ergebnissen zu beiden Überstrukturen zu ermöglichen wurde in dieser Arbeit die schon bekannte $c(4 \times 2)$ -Überstruktur [53] nochmals gemessen und analysiert.
4.1 Die $c(4 \times 2)$ Überstruktur

Zur Präparation der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur wurden 5 L CO bei 85 K dosiert und anschließend nach 320 K getempert. Es wurden die Intensitäts-Kurven von 11 unabhängigen Reflexen über die Energie aufgezeichnet (siehe Abb. 4.6 und Tab. 4.2), was einen totalen Energieüberlapp von 1694 eV ergab.



Abbildung 4.6: Reflexe der $c(4 \times 2)$.

Als Startgeometrie der Simplex-Suche diente die von Mapledoram et al. [53] gefundene Geometrie. Es wurden alle unabhängigen Parameter bei Beachtung einer Spiegelebene (wie in Abb. 4.4 dargestellt) variiert, inklusive der 2-ten Ni-Lage. Der Pendry R-Faktor konnte dabei auf einen Wert von 0.17 verbessert werden (verglichen mit 0.24 [53]) was unter Umständen an einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis der hier gemessenen Daten liegt. Die optimierte Geometrie ist bis auf die CO-Bindungslängen im Rahmen der Fehlergenauigkeit identisch. Markante Eigenschaften wie der Adsorptionsplatz und das 'buckling' in den obersten Ni-

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(0,1)	$183,5 {\rm eV}$	0.112
(1,0)	$197,5~\mathrm{eV}$	0.128
(1,1)	$41.5 \mathrm{eV}$	0.024
$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	$157,5~\mathrm{eV}$	0.187
$\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$193,5~{\rm eV}$	0.206
$(\frac{5}{4}, -\frac{3}{4})$	$99,0 \ \mathrm{eV}$	0.236
$\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)$	$162,0~{\rm eV}$	0.242
$(-\frac{3}{4},\frac{1}{4})$	$201,5~{\rm eV}$	0.173
$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$157,5~\mathrm{eV}$	0.130
$(\frac{5}{4}, \frac{1}{4})$	$99,0 \ \mathrm{eV}$	0.141
$\left(\frac{1}{4},-\frac{3}{4}\right)$	$201,5~{\rm eV}$	0.222
	1694,0 eV	0.172

Tabelle 4.2: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe.

Lagen sind nahezu identisch. Zusätzlich zu den längeren Bindungsabständen findet man in entgegengesetzte Richtungen, gegen die Oberflächennormale geneigte CO Moleküle. Diese Neigung wird durch laterale Verschiebungen der O-Atome verursacht und ist mit einem großen Fehler behaftet (siehe Tabelle 4.3). Die Bindungslängen von 1.22 Å sind konform mit Schwingungsfrequenzen kleiner als 1950 $\frac{1}{cm}$. Die Bindungslänge für eine CO-Doppelbindung beträgt 1.19 Å für eine Einfachbindung 1.37 Å [60]. Für eine Adsorption auf einem Lochplatz kann man durchaus eine Schwächung des π -Charakters dieser Bindung, einhergehend mit einem größeren CO-Bindungsabstand, erwarten. In unserer Analyse wurden zusätzlich nichtgeometrische Parameter wie Schwingungsamplituden und Streupotentiale optimiert, die im weiteren auch für die Bestimmung der $\sqrt{7}$ -Phase verwendet wurden. In den folgenden Abbildungen 4.7 und 4.8 ist die von Mapledoram et al. [53] gefundenen Modellgeometrie der in dieser Arbeit bestimmten gegenübergestellt. Die gemessenen IV-Kurven der $c(4 \times 2)$ -Struktur von CO auf Ni(111), sowie die gerechneten der besten Geometrie, sind in den Abbildungen 4.9 - 4.11 auf Seite 37-39 dargestellt.



Abbildung 4.7: Die ermittelte Geometrie der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur von CO auf Ni(111) nach Mapledoram et al. [53].



Abbildung 4.8: Die in dieser Arbeit ermittelte Geometrie der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur von CO auf Ni(111).

Atom	x [Å]	y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA} ight]$	$\mathbf{z}_{average}[\mathrm{\AA}]$	
CO Molekül								
01	0.000	-0.047	(± 0.214)	6.633	(± 0.036)	0.104		
O_2	2.490	1.512	(± 0.151)	6.631	(± 0.037)	0.104	$d_{A1} =$	
C_1	0.000	-0.219	(± 0.128)	5.423	(± 0.061)	0.087	1.28	
C_2	2.490	1.557	(± 0.184)	5.408	(± 0.043)	0.087		
		C ₁ -O ₁ (a)	1.21 Å					
		C_2-O_2 (b)	$1.22~{ m \AA}$					
		1st]	Ni layer				4.134	
Ni ₁	1.215	(± 0.059) 0.663	(± 0.081)	4.172	(± 0.043)	0.043		
Ni_1	-1.215	(± 0.059) 0.663	(± 0.081)	4.172	(± 0.043)	0.043	$d_{12} =$	
Ni_2	0.000	2.933	(± 0.090)	4.097	(± 0.027)	0.043	2.08	
Ni_2	2.490	2.808	(± 0.089)	4.095	(± 0.028)	0.043		
		2nd	Ni layer				2.058	
Ni ₃	0.000	0.000		2.052	(± 0.038)	0.043		
Ni ₃	1.245	2.156		2.052	(± 0.033)	0.043	$d_{23} =$	
Ni_4	-1.245	2.156		2.052	(± 0.033)	0.043	2.05	
Ni_4	2.490	0.000		2.076	(± 0.039)	0.043		
		3rd	Ni layer				0.000	
Ni	0.000	1.438		0.000		0.043		

 a isotropic root mean square displacements

Tabelle 4.3: Geometrieparameter der favorisierten $c(4 \times 2)$ -(2CO) Struktur auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen gewonnen.



Abbildung 4.9: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven der Substratreflexe von CO auf Ni(111) in der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.10: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven einiger Überstruktur Reflexe von CO auf Ni(111) in der $c(4 \times 2)$ -Struktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.11: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven einiger Überstruktur Reflexe von CO auf Ni(111) in der $c(4 \times 2)$ -Struktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.

4.2 Die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur

Zur Präparation der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur wurden 5 L CO bei 85 K dosiert und anschließend nach 220 K getempert. Es wurden die IV-Kurven von 11 unabhängigen Reflexen aufgezeichnet (siehe Abb. 4.12 und Tab. 4.4), was einen totalen Energieüberlapp von 1698 eV ergab. Bei der Suche nach einer geeigneten Modellgeometrie für die Adsorption von CO in der $\sqrt{7}$ -Struktur auf Ni(111) gilt es folgende Rahmenbedingungen zu beachten.

- CO sitzt annähernd senkrecht auf der Ni-Oberfläche. Dies wurde in vielen Untersuchungen wie SEXAFS [58], LEED [61], STM [62], HREELS [55], ISS [63], ESDIAD [51] und FTRAIRS [64] gezeigt.
- Es gibt 2 verschiedene Adsorptionsplätze mit einem Bedeckungsverhältnis von 3:1 [50].
- Es befinden sich 4 CO-Moleküle in der Einheitszelle (Dies wurde im vorherigen Abschnitt gezeigt).
- Da der Van der Waals Radius ca. 3 Å beträgt, sollte der Abstand zwischen zwei benachbarten CO-Molekülen nicht kleiner als dieser Wert sein. Da in der $\sqrt{7}$ -Struktur keine Anordnung mit vier CO Molekülen diese Bedingung erfüllt wurde ein minimaler Abstand von 2.49 Å erlaubt. Durch laterale Verschiebungen aus den exakten hochsymmetrischen Plätzen kann sich dieser Abstand im Laufe der Geometrie-Suche noch vergrößern. Einen CO-Abstand von 2.77 Å findet man in der $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ - $(C_6H_6 + 2 \text{ CO})$ Struktur auf Pt(111) [65].

Eine Simplex-Suche mit Variation der z-Positionen der auf hochsymmetrischen Plätzen adsorbierten CO-Molekülen, soll eine erste Vorauswahl der noch zuverfeinerten Geometrien ermöglichen. Die Ergebnisse dieser ersten Rechnungen sind in den nachstehenden zwei Abbildungen sowie in Tabelle 4.5 dargestellt. Abbildung 4.13 zeigt alle 3-fach rotationssymmetrischen Anordnungen und die dazugehörenden R-Faktoren. Abbildung 4.14 fasst alle Geometrien und deren Ergebnisse von nicht symmetrisch in der Einheitszelle angeordneten CO-Molekülen zusammen.



Abbildung 4.12:Die Reflexe der $p(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R\pm19.1^\circ.$

Reflex	Energieüberlapp
(0,1)	$204.5~{\rm eV}$
$(1,\!0)$	$204.5~{\rm eV}$
(1,1)	$58.5 \mathrm{eV}$
$(-\frac{4}{7},\frac{6}{7})$	$127,0~{\rm eV}$
$\left(\frac{3}{7},-\frac{1}{7}\right)$	$111,0~{\rm eV}$
$(\frac{1}{7}, \frac{2}{7})$	$119,0~{\rm eV}$
$\left(-\frac{4}{7},-\frac{1}{7}\right)$	$127,0~{\rm eV}$
$(-\frac{6}{7},\frac{2}{7})$	$98,0~{ m eV}$
$(\frac{8}{7}, -\frac{5}{7})$	$72,0~{ m eV}$
$(-\frac{4}{7},\frac{6}{7})$	$127,0~{\rm eV}$
$(\frac{1}{7}, -\frac{5}{7})$	$124.0~{\rm eV}$
$(\frac{3}{7}, -\frac{8}{7})$	$72,0~{ m eV}$
$\left(-\frac{6}{7},-\frac{9}{7}\right)$	$109,0~{ m eV}$
$(\frac{3}{7}, \frac{6}{7})$	$102,0~{\rm eV}$
$(\frac{1}{7}, \frac{9}{7})$	$92,0~{ m eV}$
$(\frac{10}{7}, -\frac{8}{7})$	$73,0~{ m eV}$
	$1693,5 {\rm eV}$

Tabelle 4.4: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe.





(c) ontop + fcc Position.

Abbildung 4.13: Verschiedene prinzipiell mögliche Strukturmodelle mit einer symmetrischen Besetzung der Einheitszelle.



(a) ontop + fcc Position.



(c) ontop + 2 hcp + fcc-Position.



(b) ontop + hcp Position.



(d) ontop + 2 fcc + hcp-Position.



(e) bridge + 2 hcp + fcc-Position. (f) bridge + 2 hcp + fcc-Position.

Abbildung 4.14: Verschiedene prinzipiell mögliche Strukturmodelle mit einer nicht symmetrischen Besetzung der Einheitszelle.

Variation der z-Komponente									
Adsorptions Platz	$N_{Parameter}$	N _{Parameter} N _{Geometrien} R _{Startge}		R_p	Abbildung				
symmetrische Verteilung									
top + 3 bridge	7	105	0.54	0.46	4.13(a)				
top + 3 fcc	7	193	0.74	0.55	4.13(c)				
$\mathrm{top}+3~\mathrm{hcp}$	7	184	0.99	0.66	4.13(b)				
nicht symmetrische Verteilung									
top + 3 m fcc	15	346	0.89	0.73	4.14(a)				
$\mathrm{top}+3~\mathrm{hcp}$	15	566	0.86	0.46	4.14(b)				
$top + 2 \ fcc + hcp$	15	155	0.56	0.38	4.14(d)				
$\mathrm{top}+2~\mathrm{fcc}+\mathrm{hcp}$	15	161	0.37	0.34	4.14(d)				
$\mathrm{top}+2~\mathrm{fcc}+\mathrm{hcp}$	22	257	0.39	0.31	4.14(d)				
$\mathrm{top}+\mathrm{2}\ \mathrm{hcp}+\mathrm{fcc}$	15	349	0.465	0.38	4.14(c)				
$\mathrm{top}+2~\mathrm{hcp}+\mathrm{fcc}$	15	119	0.350	0.33	4.14(c)				
bridge + 2 hcp + fcc	15	257	0.602	0.32	4.14(e)				
bridge $+ 2 hcp + fcc$	15	326	0.610	0.30	4.14(f)				

Tabelle 4.5: Ergebnisse zu verschiedenen getesteten Geometrien bei Variation der z-Koordinaten aller nicht äquivalenten Atome.

Diese ersten Rechnungen zeigen, dass die Bestimmung einer Modellgeometrie aufgrund der großen Anzahl von möglichen Verteilungen der CO-Moleküle mit ähnlich guten R-Faktoren nicht einfach ist. Die offensichtlich bevorzugte, nicht symmetrische Verteilung von CO-Molekülen in der Einheitszelle, lässt Spielraum für viele ähnliche Besetzungen der Einheitszelle. Zusätzlich wird die Anzahl der freien Parameter wegen der fehlenden Symmetrie beträchtlich erhöht, was den direkten Vergleich zwischen den erreichten R-Faktoren etwas erschwert. Denn mit der Anzahl der Variationsmöglichkeiten erhöht sich auch die Möglichkeit, die experimentellen Daten besser zu simulieren. Die in der Literatur bevorzugte Geometrie mit ontop und bridge Positionen muss wegen des deutlich schlechteren R-Faktors von $R_p = 0.45$ (verglichen mit $R_p = 0.30$ für die Modellgeometrie aus Abbildung 4.14(f)) ausgeschlossen werden. Doch trotz der deutlich schlechteren Übereinstimmung dieser Geometrie mit gleichen CO-CO Abständen¹ wurde auch eine laterale Verschiebung der CO-Moleküle aus den idealen Positionen erlaubt. Somit wird auch der Nachteil der verminderten Anzahl an freien Parametern egalisiert, da sich die Zahl dieser durch zusätzliche laterale Freiheitsgrade erhöht.

¹gleiche CO-CO Abstände für alle Moleküle ermöglicht nur eine Besetzung mit einem CO_{top} und drei auf Brückenpositionen gebundenen CO-Molekülen (siehe Abb. 4.13(a)).

Diese weiteren Rechnungen führten jedoch zu keiner Verbesserung des R-Faktors. Im Weiteren werden nur noch die nach z-Variation deutlich favorisierten Geometrien mit R-Faktoren unter $R_p = 0.35$ Betrachtung finden.



Abbildung 4.15: CO auf den bevorzugten hollow Plätzen

Eine Gemeinsamkeit dieser Modelle ist eine bestimmte Anordnung der auf hollow Plätzen adsorbierten CO-Moleküle, die unabhängig der Position des vierten Moleküls ähnlich gute R-Faktoren liefern. Die lokale Geometrie dieser in der nebenstehenden Abbildung 4.15 dargestellten Anordnung bleibt für die verschiedenen Modelle erhalten. Man kann daraus schließen, dass die ontop Position (bzw. bridge) mit einem relativ großen Fehler behaftet ist. Im weiteren Verlauf der Struktursuche wird sich zeigen, dass die Auslenkung aus den exakten Positionen (laterale Verschiebung) für die-

sen Adsorptionsplatz am größten ist und somit die ontop und bridge Position sich einander nähern. Um die These der bevorzugten Adsorption in der gezeigten Loch-Platz Anordnung zu untermauern wurde als Ausgangspunkt für die Struktursuche eine symmetrische ontop-bridge Besetzung (siehe Abb. 4.13(a)) gewählt, wobei jedoch die Symmetrie dem Optimierungsprozess nicht aufgezwungen wurde, und somit eine beliebige laterale Verschiebung möglich war. Im Verlauf dieser Suche näherten sich die auf Brückenplätze gesetzten CO-Moleküle den umgebenden Lochplätzen. Zwei von drei Molekülen konnte man eindeutig einem Lochplatz zuordnen, wobei das dritte CO-Molekül auf einem Platz nahe der bridge Position verharrte. Die relativ großen lateralen Verschiebungen von ca. 0.35 Å, die nötig sind, um vom Ausgangsmodell beginnend in einer Konfiguration mit hollow Positionen zu gelangen, bedingen mit großer Wahrscheinlichkeit die Konvergenz der Suche in einem lokalen Minimum. Somit war nicht zu erwarten, dass ein exakter Ubergang vom Ausgangsmodell in das Favorisierte mit ontop und hollow Positionen vollzogen werden kann. Die tendenzielle Bevorzugung des Loch-Platzes konnte jedoch bestätigt werden.

Im Folgenden wurden die Geometrien aus Abbildung 4.14(c) - 4.14(f) weiter verfeinert. Wegen der relativ großen vertikalen Verschiebungen in der obersten Ni-Lage wurde die darunterliegende bezüglich der z-Koordinate frei variiert. Dies erhöhte die Parameterzahl auf 22: Jeweils 7 für die erste und die zweite Nickellage, sowie 8 für die vier unabhängigen CO-Moleküle. Im nächsten Schritt wurden auch Verschiebungen parallel zu Oberfläche für die CO-Atome zugelassen. Da beide Atome, welche das Molekül bildenden (C + O), unabhängig voneinander variiert werden, erhöht sich die Zahl der Parameter auf 38. Eine zu große Zahl an freien Parametern erhöht das Risiko lokaler R-Faktor Minima und sollte deshalb vermieden werden. Da die Intensität der Reflexe viel stärker auf vertikale Verschiebungen reagiert als auf Verschiebungen parallel zur Oberfläche, wurden die Ergebnisse aus den Rechnungen mit 22 Parametern (Z-Variation der ersten beiden Nickellagen sowie von CO) als entscheidend angesehen. Die XY-Koordinaten der CO Moleküle wurden dann in einer erneuten Suche zusammen mit den Z-Koordinaten dieser Moleküle variiert.

	1.Schritt	2.Schritt	3. Schritt				
Variation von	Z	XYZ	XYZ				
Variiert	CO	CO	1 Ni				
wird	1 Ni						
	2 Ni						
freie Parameter	22	24	21				
$N_{Parameter} = 22 \times Z + 16 \times XY_{CO} + 14 \times XY_{1Ni} = 52$							

Dabei blieben die zuvor gefundenen Z-Koordinaten der beiden obersten Nickellagen unverändert, was die Zahl der Parameter von 38 auf 24 reduziert. In diesem Schritt erhält man für alle vier Geometrien R-Faktoren von ca. 0.24 (R_n). Eine Variation von XYZ ausschließlich in der obersten Nickellage führt zu einer weiteren Minderung des R-Faktors auf ca. 0.21 (R_p). Letztendlich wurden für eine Geometrie bis zu 52 Parameter variiert. Eine zuverlässige Strukturanalyse verlangt hierfür einen Energieüberlapp von mindestens 2600 eV (50 eV pro Parameter). Auch die hier vorgenommene separate Variation von kleineren Parametersätzen kann dieses Problem (bedingt durch die nichtsymmetrische Besetzung der Einheitszelle) nicht beseitigen. Pro Besetzungsverteilung wurden mehr als 2000 Variationen getestet. Wie schon erwähnt sind sich die Geometrien 4.14(c) - 4.14(f) sehr ähnlich. Alle vier Verteilungen führen zu einem R-Faktor im Bereich von $R_p = 0.21$. Zwei dieser Geometrien muss man wegen sehr großen CO-Bindungsabständen von mehr als 1.35 Å für das auf ontop bzw. bridge sitzende Molekül ausschließen (Geometrie aus Abb. 4.14(d) und 4.14(e)), da dieser Befund sowohl mit HREELS [55, 56, 46] Messungen sowie DFT Rechnungen [66] nicht vereinbar ist. Diese große Bindungslänge kann das Ergebnis eines lokalen Minimums sein. Eine erneute Variation, ausschließlich der z-Koordinaten dieses CO Moleküls, brachte kein anderes Ergebnis. Die anderen beiden Geometrien (Abb. 4.14(c) und 4.14(f)) deren Parameter im Einklang mit dem Gesamtbild von CO auf Ni(111) sind, sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 dargestellt. Tabelle 4.6 und 4.7 zeigen alle variierten Parameter und die dazugehörigen individuellen Fehler.

Geometrieparameter der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -4CO Struktur CO auf drei hollow (2 hcp 1 fcc) und einem ontop Platz (siehe Abb. 4.14(c))

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA}\right]$	$z_{average}$ [Å]
			CO	Molekül				
01	-1.310	(± 0.472)	1.057	(± 0.960)	6.579	(± 0.085)	0.109	
O_2	1.291	(± 0.308)	0.693	(± 0.250)	6.634	(± 0.083)	0.109	
O_3	-1.176	(± 0.248)	-2.026	(± 0.226)	6.653	(± 0.065)	0.109	
O_4	1.085	(± 0.675)	3.306	(± 0.393)	6.951	(± 0.141)	0.149	
C_1	-1.271	(± 0.370)	0.778	(± 0.238)	5.406	(± 0.083)	0.076	
C_2	1.352	(± 0.239)	0.637	(± 0.284)	5.401	(± 0.077)	0.076	
C_3	-1.332	(± 0.251)	-2.186	(± 0.260)	5.381	(± 0.078)	0.076	
C_4	1.463	(± 0.276)	3.825	(± 0.351)	5.780	(± 0.099)	0.076	
	C ₁ -0	O ₁ (a)	1.17 Å(_	$(L)^{b}$	1.32 Å	$(exakt)^c$		
	C ₂ -0	O_2 (a)	$1.25 { m ~\AA}($	L)	1.25 Å	(exakt)		
	C ₃ -(O_3 (a)	1.27 Å(1)	L)	1.29 Å	(exakt)		
	C4-0	O_4 (b)	1.17 Å(_	L)	1.21 Å	(exakt)		
	1st Ni layer						4.122	
Ni ₁	0.022	(± 0.111)	1.486	(± 0.116)	4.158	(± 0.054)	0.043	
Ni_2	1.233	(± 0.137)	-0.782	(± 0.167)	4.106	(± 0.048)	0.043	
Ni_3	-1.234	(± 0.134)	-0.834	(± 0.143)	4.087	(± 0.053)	0.043	$d_{12} =$
Ni ₄	-2.453	(± 0.138)	1.442	(± 0.113)	4.099	(± 0.048)	0.043	2.07
Ni_5	-1.267	(± 0.126)	3.592	(± 0.113)	4.125	(± 0.053)	0.043	
Ni ₆	2.395	(± 0.141)	1.439	(± 0.132)	4.144	(± 0.052)	0.043	
Ni_7	1.212	(± 0.139)	3.630	(± 0.113)	4.136	(± 0.043)	0.043	
			2nd	Ni layer				2.049
Ni ₈	0.000		-1.438		2.078	(± 0.078)	0.043	
Ni_9	1.245		0.719		2.003	(± 0.066)	0.043	
Ni ₁₀	-1.245		0.719		2.041	(± 0.064)	0.043	$d_{23} =$
Ni ₁₁	-2.490		-1.438		2.072	(± 0.095)	0.043	2.05
Ni ₁₂	0.000		2.875		2.064	(± 0.090)	0.043	
Ni ₁₃	2.490		-1.438		2.023	(± 0.060)	0.043	
Ni_{14}	-2.490		2.875		2.063	(± 0.070)	0.043	
			3rd	Ni layer				0.000
Ni	0.000		0.0000		0.000			

^{*a*}isotropic root mean square displacements

^baus den z-Koordinaten ermittelter CO Abstand

^caus den xyz-Koordinaten ermittelter CO Abstand

Tabelle 4.6: Die optimierten Parameter der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -4CO Struktur. Drei CO Moleküle (1-3) besetzen die favorisierte Loch-Platz Konfiguration. Das vierte CO Molekül (4) sitzt auf einem Platz ontop Platz. Für die optimierten Parameter wurde der Fehler mit Hilfe der Fehlerabschätzung des Pendry R-Faktors angegeben.



Abbildung 4.16: Seitenansicht der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -4CO Struktur. Die Draufsicht (links) verdeutlicht die Schnittebene. Das 'buckling' in den Nickellagen ist nicht maßstabsgetreu. Die starke Verkippung des CO_{ontop} ist stark fehlerbehaftet (siehe Parametertabelle).

In obiger Abbildung 4.16 kann man eine starke Verzerrung des ontop gebundenen CO-Moleküls erkennen. Wegen den sehr großen Unsicherheiten bezüglich der lateralen Parameter X und Y ist gerade dieser Adsorptionsplatz nicht genau spezifizierbar, d.h. die großen Fehler würden auch für ein exakt senkrecht gebundenes CO Molekül zu einem nicht wesentlich schlechteren R-Faktor führen. Der senkrechte Abstand zwischen C und O beträgt 1.17 Å und würde dem erwarteten Wert für ein ontop gebundenes CO Molekül entsprechen. Auch die Bindungslängen der anderen CO Moleküle mit Werten zwischen 1.17 Å und 1.27 Å sind innerhalb des Bereichs möglicher CO-Bindungsabstände von 1.13 Å in der Gasphase (Dreifachbindung) bis 1.37 Å für eine Einfachbindung [60]. Weiterhin beobachtet man in den ersten beiden Nickellagen ein 'buckling' von 0.07 Å, wobei die Lagenabstände im Vergleich zum Kristall (2.033 Å) etwas expandiert sind (2.03 \rightarrow 2.07 Å Abb. 4.16 bzw. 2.09 Å Abb. 4.17).

Geometrieparameter der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -4CO Struktur CO auf drei hollow (2 hcp 1 fcc) und einem bridge Platz (siehe Abb. 4.14(e))

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA}\right]$	$z_{average}$ [Å]
	CO Molekül							-
01	-0.039	(± 0.259)	-0.035	(± 0.284)	6.655	(± 0.061)	0.109	
O_2	0.017	(± 0.281)	2.982	(± 0.395)	6.691	(± 0.075)	0.109	
O_3	2.464	(± 0.287)	3.026	(± 0.410)	6.635	(± 0.069)	0.109	
O_4	3.305	(± 0.461)	0.038	(± 0.526)	6.899	(± 0.183)	0.149	
C_1	-0.021	(± 0.258)	-0.002	(± 0.280)	5.381	(± 0.082)	0.076	
C_2	0.270	(± 0.288)	3.168	(± 0.307)	5.477	(± 0.111)	0.076	
C_3	2.376	(± 0.250)	2.932	(± 0.263)	5.413	(± 0.087)	0.076	
C_4	3.312	(± 0.289)	0.036	(± 0.312)	5.736	(± 0.090)	0.076	
	C ₁ -0	O ₁ (a)	1.27 Å(_	$(L)^{b}$	1.27 Å	$(exakt)^c$		
	C ₂ -0	O_2 (a)	1.21 Å(_	L)	1.25 Å	(exakt)		
	С3-(O_3 (a)	1.22 Å(_	L)	1.23 Å	(exakt)		
	C4-0	O_4 (b)	1.16 Å(_	L)	1.16 Å	(exakt)		
	1st Ni layer						4.122	
Ni ₁	0.022	(± 0.111)	1.397	(± 0.116)	4.065	(± 0.054)	0.043	
Ni_2	1.237	(± 0.137)	-0.761	(± 0.167)	4.157	(± 0.048)	0.043	
Ni_3	-1.254	(± 0.134)	-0.715	(± 0.143)	4.171	(± 0.053)	0.043	$d_{12} =$
Ni_4	-2.460	(± 0.138)	1.449	(± 0.113)	4.089	(± 0.048)	0.043	2.09
Ni_5	-1.152	(± 0.126)	3.545	(± 0.113)	4.093	(± 0.053)	0.043	
Ni_6	2.505	(± 0.141)	1.465	(± 0.132)	4.113	(± 0.052)	0.043	
Ni_7	1.237	(± 0.139)	3.602	(± 0.113)	4.172	(± 0.043)	0.043	
			2nd	Ni layer				2.034
Ni ₈	0.000		-1.438		2.036	(± 0.078)	0.043	
Ni_9	1.245		0.719		2.044	(± 0.066)	0.043	
Ni ₁₀	-1.245		0.719		2.069	(± 0.064)	0.043	$d_{23} =$
Ni ₁₁	-2.490		-1.438		2.008	(± 0.095)	0.043	2.03
Ni ₁₂	-1.245		-3.594		2.016	(± 0.090)	0.043	
Ni ₁₃	2.490		-1.438		1.994	(± 0.060)	0.043	
Ni_{14}	1.245		-3.594		2.070	(± 0.070)	0.043	
			3 rd	Ni layer				0.000
Ni	0.000		0.0000		0.000		0.043	

^{*a*}isotropic root mean square displacements

^baus den z-Koordinaten ermittelter CO Abstand

^caus den xyz-Koordinaten ermittelter CO Abstand

Tabelle 4.7: Die optimierten Parameter der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -4CO Struktur. Drei CO Moleküle (1-3) besetzen die favorisierte Loch-Platz Konfiguration. Das vierte CO Molekül (4) sitzt auf einem Platz zwischen ontop und bridge. Für die optimierten Parameter wurde der Fehler mit Hilfe der Fehlerabschätzung des Pendry R-Faktors angegeben.



Abbildung 4.17: Seitenansicht der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -4CO Struktur. Die Draufsicht (links) verdeutlicht die Schnittebene. Das 'buckling' in den Nickellagen ist nicht maßstabsgetreu.

Abbildung 4.17 zeigt eine Verteilung mit dem vierten CO Molekül auf einem Platz zwischen bridge und ontop. Hier sind nur geringe Verkippungen der Moleküle beobachtbar. Die Bindungslänge der CO Moleküle passt sehr gut zu anderen experimentellen Befunden (HREELS [55, 56, 46], DFT [66]). CO auf hollow Plätzen zeigt einen geringfügig längeren Bindungsabstand als in der $c(2 \times 4)$ Struktur auf (im Mittel 1.24 Å statt 1.22 Å siehe Abschnitt 4.1). Die beiden CO Moleküle mit dem geringsten Nächste-Nachbar-Abstand (2 und 3 in Abbildung 4.17) sind vertikal gegeneinander verschoben. Laterale Wechselwirkungen könnten ein Grund für diese Verschiebung sein. Das 'buckling' in den obersten Nickellagen ist mit 0.09 Å und 0.08 Å etwas größer als in der Geometrie zuvor. Der mittlere Lagenabstand ist nur zwischen der 1-ten und 2-ten Nickellage expandiert (2.09 \dot{A}) und entspricht zwischen 2-ter und 3-ter Lage exakt dem bulk Lagenabstand von 2.033 Å. Betrachtet man die Höhenverteilung in der obersten Ni-Lage kann man ein Reihenmuster von abgesenkten und erhöhten Atomen erkennen. In allen Geometrien findet man unterhalb von erhöhten Atomen in der ersten Lage, die abgesenkten Atome der zweiten Lage. Vergleicht man beide Geometrien findet man viele Gemeinsamkeiten. So ist das 'buckling' in den Nickellagen nicht nur in der Größenordnung gleich sondern auch die einzelne Atome sind gleichermaßen vertikal Verschoben. Auch zwei von drei auf hollow Plätzen adsorbierten CO Moleküle haben fast identische z-Werte.

An dieser Stelle lohnt sich ein Vergleich der hier gefundenen Geometrien mit den Ergebnissen einer aktuellen DFT Rechnung [66]. Für drei verschiede-

ne Adsorptionsgeometrien wurden lokale Energieminima gefunden. Eine dieser Geometrien entspricht der Besetzung von 'ontop' und Brückenplätzen im Verhältnis 1:3. Für diese Besetzung passen die ebenfalls berechneten Rumpfniveau-Bindungsenergie und Schwingungsfrequenzen von CO gut mit den experimentell beobachteten Werten [50, 55, 56] zusammen. Bei den anderen beiden Geometrien handelt es sich um eine Besetzung von ausschließlich Lochplätzen, wobei ein CO_{fcc} von auf hcp-Plätzen sitzenden CO Molekülen umgeben ist bzw. ein CO_{hcp} von CO Molekülen auf fcc-Plätzen umgeben ist. Ein Teil der Moleküle nimmt dabei keine exakte hochsymmetrische Position ein, sondern sitzt zwischen einem Loch und Brückenplatz. Diese Geometrien, die eine Konfiguration von 2 hcp-Plätzen und einem fcc-Platz, wie in der Abbildung 4.15 gezeigt, einnehmen, weisen eine etwas größere Adsorptionsenergie auf. Die Schwingungsfrequenzen stimmen in diesem Fall jedoch nicht mit den experimentellen Werten überein. Für die in dieser Arbeit bestimmten Geometrie aus Abbildung 4.17 findet man ein CO Molekül auf einem Platz zwischen 'ontop' und Brücke mit einer Bindungslänge von 1.16 Å. Für das CO_{top} der DFT-Rechnung, mit ebenfalls dieser Bindungslänge wurde die Schwingungsmode mit $2057\frac{1}{cm}$ bestimmt. Auch der Lagenabstand in der obersten Ni-Lage mit 2.09 Å, was einer Expansion um 2.9% gegenüber dem 'bulk'-Abstand entspricht, wurde gleichermaßen in der DFT-Rechnung für die beiden Geometrien mit ausschließlich Lochplatzbesetzung gefunden. Des Weiteren ergibt sich der mittlere Abstand der C-Atome von auf Lochplätzen gebundenen Molekülen in dieser Arbeit zu ca. 1.30 Å, was vergleichbar mit den Werten aus der DFT-Rechnung von 1.36 Å bis 1.39 Å ist. Für 'bridge' und 'ontop' Besetzung in der entsprechenden Adsorptiongeometrie ergeben sich aus der DFT-Rechnung Werte von 1.42 Å und 1.73 Å. Für das CO Molekül, dass einen Adsorptionsplatz zwischen 'bridge' und 'ontop' in der hier bestimmten Geometrie einnimmt, findet man einen Abstand von $d_{C-Ni} = 1.61$ Å. Dieser Wert liegt zwischen den in der DFT-Rechnung für 'bridge' und 'ontop' gefundenen Werten. Es gibt somit einige Übereinstimmungen zwischen der DFT-Rechnung und der hier durchgeführten Analyse, aber weiterhin auch Unstimmigkeiten. Übereinstimmend ist die Konfiguration der drei auf Lochplätzen gefundenen CO Moleküle, wie in Abbildung 4.15 dargestellt. Auch die Bindungslängen der hier durchgeführten IV-Analyse würden einem entsprechenden DFT-Modell nicht widersprechen. Das CO Molekül mit der kurzen Bindungslänge von 1.16 Å könnte ebenso die Schwingungsmode mit $2057\frac{1}{cm}$ induzieren. Die Frage, die sich stellt ist, ob eine der hier gefundenen Adsorptionsgeometrien ebenfalls hohe Adsorptionsenergien in den DFT-Rechnungen liefern würde.

Auf den folgenden Seiten sind einige der experimentellen IV-Kurven denen der Geometrie aus Abb. 4.17 gegenübergestellt.



Abbildung 4.18: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven der Substratreflexe von CO auf Ni(111) in der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19^{\circ}$ -Überstruktur mit CO auf hollow und bridge Plätzen. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.19: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven einiger Überstruktur-Reflexe von CO auf Ni(111) in der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19^{\circ}$ -Struktur mit CO auf hollow und bridge Plätzen. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.20: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven einiger Überstruktur-Reflexe von CO auf Ni(111) in der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19^{\circ}$ -Struktur mit CO auf hollow und bridge Plätzen. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.21: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven einiger Überstruktur-Reflexe von CO auf Ni(111) in der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19^{\circ}$ -Struktur mit CO auf hollow und bridge Plätzen. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.

4.3 Koadsorption von CO mit Sauerstoff

Sauerstoff bildet auf der Ni(111) Oberfläche bei einer Bedeckung von 0.25 ML eine (2×2) -Überstruktur aus. Der Adsorptionsplatz des atomar gebundenen Sauerstoffs ist der fcc-hollow Platz [67, 68]. Sauerstoff ist elektronegativ. Der Einfluss von koadsorbierten elektronegativen bzw. elektropositiven Molekülen (z.B. Kalium [69, 70, 71, 72, 73]) auf die Bindung von CO auf Übergangsmetalloberflächen wurde beispielsweise von Paola et al. [74] beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die Adsorption von CO durch einen Ladungstransfer in das anti-bindende $2\pi^*$ Molekülorbital dominiert wird.

In einer stark vereinfachten Form wird die Chemiesorption von CO auf Übergangsmetallen durch das Blyholder Modell [75] erklärt. Das 5 σ -CO Molekülorbital tritt mit den Metallbändern, hier speziell dem d_{σ} Band, in Wechselwirkung wobei ein Elektronentransfer vom 5 σ -CO Molekülorbital in das Metall stattfindet. Den Gegenprozess zu dieser σ -Donation beschreibt die Rückdonation (back donation) von Ladungen in das anti-bindende $2\pi^*$ -CO Molekülorbital aus dem d_{π} -Band vom Metall. Letzterer Prozess stärkt die Metall-CO-Bindung und schwächt gleichzeitig die C-O Molekülbindung. Der Überlapp des CO $2\pi^*$ -Orbitals mit dem d-Band ist stärker für CO auf dreifach koordinierten Plätzen (hollow) während der Überlapp zwischen dem 5 σ -CO Molekülorbital mit den d_{σ} -Band für terminal gebundenen CO maximal wird. Je nachdem welcher dieser beiden Prozesse die Wechselwirkung zwischen CO und dem Metall dominiert, sollte nach diesem einfachen Modell CO auf ontop bzw. hollow adsorbieren.

In einer Arbeit von Nørskov [76] wird gezeigt, dass die elektronische Situation, auch beeinflusst durch Adsorbate bzw. Koadsorbate, direkt mit der Adsorptionsgeometrie korreliert ist. D.h. eine Anderung der Ladungsverteilung hervorgerufen durch ein Koadsorbat kann durchaus einen Wechsel des Adsorptionsplatzes zur Folge haben. Darüber hinaus kann auch die Reaktivität eines Adsorbats stark durch Koadsorbate beeinflusst werden, was in der heterogenen Katalyse als Promotereffekt [77] beschrieben wird. Ein Beispiel ist die Koadsorption von Cs und CO auf Ru(0001) [78]. Durch die Koadsorption von Cs ändert sich der Adsorptionsplatz des CO Moleküls von ontop (auf der sauberen Oberfläche) in einen Lochplatz. Cs als Elektronendonator erhöht die Ladungsdichte an der Oberfläche und verstärkt somit die back donation von Elektronen in das $2\pi^*$ -CO Molekülorbital von CO was eine Adsorption auf einem hoch koordinierten Platz unterstützt. Die Koadsorption von CO mit Sauerstoff auf der Ru(0001) Oberfläche führt zu keiner Anderung des Adsorptionsplatzes von CO [79], da der elektronegative Sauerstoff die 'back donation' abschwächt und damit die Adsorption auf einem ontop Platz beibehält. Im Fall von Ni(111) findet man die umgekehrte Situation vor.



Abbildung 4.22: Reflexe der $p(2 \times 2)$.

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(0,1)	$216,5~{\rm eV}$	0.093
(1,0)	$216,5~{\rm eV}$	0.117
(1,1)	$61.5~{ m eV}$	0.105
$(0, \frac{1}{2})$	$216,5~{\rm eV}$	0.107
$(1, \frac{1}{2})$	$156,5~{\rm eV}$	0.158
$(\frac{1}{2}, 0)$	$224.5~{\rm eV}$	0.214
$(\frac{1}{2}, 1)$	$132,5~{\rm eV}$	0.074
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$209.5~{\rm eV}$	0.127
$(\frac{3}{2}, 0)$	$50,0~{ m eV}$	0.257
$(0, \frac{3}{2})$	$140.5~{\rm eV}$	0.114
	$1624,5 {\rm eV}$	0.131

Tabelle 4.8: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe der $p(2 \times 2)$ -O Struktur.

CO sitzt im Falle kleiner Bedeckungen auf der sauberen Oberfläche (siehe Abschnitt 4.1) auf einem dreifach koordinierten Platz. Eine weitere Motivation für vorliegende LEED-IV Analyse war eine Publikation von Fernandez et al. [80]. Mittels PED (Photoelectron Diffraction) wurde der Adsorptionsplatz von CO in der Koadsorptionsphase mit Sauerstoff bestimmt. Man vermutete eine Adsorption von CO auf dreifach koordinierten Plätzen. Eine spektroskopische Arbeit von Held et al. [50] kam aufgrund von XPS-Messungen des O 1s Rumpfniveaus mit einer Bindungsenergie, die einem ontop gebundenen CO Molekül zugeordnet werden muss, zu einem gegensätzlichen Ergebnis. Noch während der Auswertung der hiesigen Arbeit konnte jedoch eine nochmalige Untersuchung der Photoelektronenbeugungs-Kurven von Kang et al. [81] die Diskrepanz beilegen. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Vorbelegung mit Sauerstoff zu einer Adsorption von CO auf ontop Plätzen führt. Um auf einer gemeinsamen Basis den Vergleich zwischen der $p(2 \times 2)$ -O und der $p(2 \times 2)$ -(O+CO) Phase ziehen zu können, wurden auch IV-Kurven der erstgenannten Überstruktur aufgenommen. In Tabelle 4.8 sind die zur Strukturbestimmung herangezogenen LEED-Reflexe (siehe auch Abb. 4.22) und deren individuellen R-Faktoren aufgelistet. Die erhaltene Geometrie ist in Abb. 4.26 auf Seite 63 dargestellt.



Abbildung 4.23: Vergleich der CO TPD-Spektren von reinem CO in der $c(4 \times 2)$ -2CO Struktur und der Koadsorbat Phase mit Sauerstoff.

Bietet man nach Einstellung der $p(2 \times 2)$ -O Überstruktur CO an, bleibt die Überstruktur erhalten. Das in Abb. 4.24 (oben) gezeigte XP-Spektrum weist sowohl einen Peak für atomaren Sauerstoff als auch einen CO zuzuordnenden Peak auf. Die Bindungsenergie von 529.74 eV und die asymmetrische Peakform sind



XPS:CO+OonNi(111)

Abbildung 4.24: XP-Spektrum des O 1s Rumpfniveaus für verschiedene CO, O und Koadsorbat Phasen. Oben: CO+O Koadsorption. Mitte: reine Sauerstoff Belegung auf Ni(111). Unten: $c(4 \times 2)$ Überstruktur von CO. Alle Bedeckungen wurden durch Vergleich der Peakflächen mit der $c(4 \times 2)$ -2CO Struktur ($\Theta = 0.5$ ML) bestimmt.

typisch für atomar gebundenen Sauerstoff. Die Position, wie auch die Asymmetrie des atomar gebundenen Sauerstoffs ist in beiden Phasen $(p(2 \times 2)$ -O sowie der $p(2 \times 2)$ -(O+CO)) nahezu identisch. Die Peakflächen deuten auf eine Be-

deckung von 0.25 ML in beiden Überstrukturen hin. Vergleicht man jedoch den dem CO Molekül zugeordneten Peak bei ca. 532.72 eV mit dem von CO in der reinen $c(4 \times 2)$ Phase erkennt man eine deutliche Verschiebung. Die Bindungsenergie von 532.72 eV wird einem ontop Adsorptionsplatz zugeordnet, wie schon bei Held et al. [50] gezeigt. Die Bedeckung von CO bestimmt sich über einen Vergleich der Peakflächen ebenfalls zu 0.25 ML (vergl. Spektrum 4.24 unten). TPD-Messungen an diesem System bestätigen diesen Sachverhalt, wie in Abb. 4.23 gezeigt. Darüber hinaus ergibt sich für die Desorptionstemperatur von CO in der $p(2 \times 2)$ -(O+CO) Struktur ein Wert zwischen 320 K und 410 K. Im Vergleich zur Desorption von auf Lochplätzen gebundenen Molekülen $(T_D = 424K)$ in der reinen CO-Phase ist der Wert zu niedrigeren Temperaturen verschoben, aber deutlich höher als der zweite Adsorptionsplatz (CO_{bridge} oder CO_{top}) in der $\sqrt{7}$ -Struktur mit Werten um die 250 K (siehe Abb. 4.3 auf Seite 29). Für die Sättigungsbedeckung von CO auf Ni(111) war zu beobachten, dass die geordnete $\sqrt{7}$ -Struktur in einem Bereich von 230 K bis 290 K verschwindet. In diesem Temperaturbereich desorbieren CO Moleküle von ontop (bridge) Plätzen und eine $c(4 \times 2)$ -Phase, mit ausschließlich auf Lochplätzen adsorbierten CO Molekülen bildet sich aus. Ein möglicher ontop Platz in der Koadsorptionsphase müsste durch den Sauerstoff also stabilisiert sein. Unabhängig dieser vorausgehenden Untersuchungen wurden ausgehend von einer $p(2 \times 2)$ -O Phase mit O-Atomen auf fcc



Abbildung 4.25: Mögliche symmetrische Adsorptionsplätze von CO auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Ni(111) Oberfläche.

Reflex	Energieüberlapp	R_p			
			CO auf		
		ontop	hcp	fcc	
(0,1)	$212.5~{\rm eV}$	0.087	0.203	0.173	
(1,0)	$216.5~{\rm eV}$	0.128	0.128	0.349	
(1,1)	$61.5~{ m eV}$	0.289	0.190	0.547	
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$209.5~{\rm eV}$	0.204	0.813	0.868	
$(\frac{1}{2}, 0)$	$224.5~{\rm eV}$	0.231	0.524	0.467	
$(0, \frac{1}{2})$	$216.5~{\rm eV}$	0.283	0.420	0.762	
$(\frac{1}{2}, 1)$	$132.5~{\rm eV}$	0.140	0.780	0.772	
$(\bar{1}, \frac{1}{2})$	$140.0~{\rm eV}$	0.119	0.754	0.910	
$(0, \frac{3}{2})$	$121.0 \ \mathrm{eV}$	0.328	0.720	0.361	
	$1534.5 \mathrm{eV}$	0.192	0.494	0.585	

Tabelle 4.9: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe der $p(2 \times 2)$ -O+CO Struktur mit dazugehörenden R-Faktoren in Abhängigkeit des CO-Platzes in der Einheitszelle.

Plätzen (vgl. Grimsby et al. [67]), im Rahmen der LEED-IV Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit, drei verschiedene Adsorptionsplätze von CO in der Einheitszelle (siehe Abb. 4.25) getestet. Die Ergebnisse sind aufgeschlüsselt nach den zur Geometriebestimmung berücksichtigten IV-Kurven in Tabelle 4.9 aufgezeigt. Der totale R-Faktor ist im Vergleich mit dem für die reine $p(2 \times 2)$ -O Struktur $(R_p = 0.13)$ zwar etwas schlechter, aber es zeigt sich in deutlicher Weise, dass nur eine Adsorption auf einem ontop Platz eine Simulation der experimentellen Daten zulässt. Die exakten Strukturdaten der beiden $p(2 \times 2)$ -Phasen (O / CO + O) sind in Tabelle 4.10 und 4.11 aufgelistet. Abbildung 4.27 auf Seite 63 zeigt eine Gegenüberstellung beider Überstrukturen und veranschaulicht die Veränderungen, die durch die zusätzliche Adsorption von CO hervorgerufenen werden.

Vergleicht man die Sauerstoff Phase in Abbildung 4.26 mit derjenigen der Koadsorptionsphase in Abbildung 4.27 erkennt man, dass die lokale Geometrie des Sauerstoffatoms und den drei an der Bindung beteiligten nächsten Nickelatomen nahezu identisch ist. Die Koadsorption von CO nimmt somit keinen Einfluss auf die Bindung des stärker gebundenen Sauerstoff's. Der Einfluss des CO Moleküls beschränkt sich weitgehend auf das direkt darunterliegende Ni-Atom. Dieses wird etwas angehoben wodurch sich das 'buckling' in der obersten Nickellage

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA} ight]$	$z_{average}[A]$
oxygen atom								
01	0.000		0.000		5.170	(± 0.036)	0.106	
			Ni-O	$1.80 { m ~\AA}$				
			$1 { m st}$]	Ni layer				4.101
Ni ₁	1.273	(± 0.032)	-0.723	(± 0.036)	4.116	(± 0.024)	0.043	
Ni_1	-1.262	(± 0.032)	-0.741	(± 0.036)	4.116	(± 0.024)	0.043	$d_{12} =$
Ni_1	-0.010	(± 0.032)	1.464	(± 0.036)	4.116	(± 0.024)	0.043	2.06
Ni_2	2.490		1.438		4.055	(± 0.017)	0.043	
			2nd	Ni layer				2.043
Ni ₃	1.240	(± 0.032)	0.744	(± 0.044)	2.033	(± 0.019)	0.043	
Ni ₃	-1.264	(± 0.032)	0.702	(± 0.044)	2.033	(± 0.019)	0.043	$d_{23} =$
Ni ₃	0.024	(± 0.032)	-1.446	(± 0.044)	2.033	(± 0.019)	0.043	2.04
Ni_4	-2.490		-1.438		2.074	(± 0.027)	0.043	
3rd Ni layer								0.000
Ni	0.000		0.0000		0.000			

^aisotropic root mean square displacements

Tabelle 4.10: Geometrieparameter der favorisierten $p(2 \times 2)$ -O Struktur auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen gewonnen.

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA}\right]$	$z_{average}$ [Å]
CO Molekül und Sauerstoff Atom								
01	0.000		0.000		5.184	(± 0.057)	0.106	
O_2	-2.490		1.471	(± 0.194)	6.943	(± 0.050)	0.145	
C_2	-2.490		1.366	(± 0.204)	5.752	(± 0.058)	0.076	
		C_2-O_2	(b) 1	.19 Å ($\alpha =$	5.0°)			
			Ni-O	$1.78~{ m \AA}$				
			Ni-C	1.68 Å				
			$1 { m st}$]	Ni layer				4.106
Ni ₁	1.232	(± 0.082)	-0.703	(± 0.064)	4.115	(± 0.032)	0.043	
Ni ₁	-1.232	(± 0.082)	-0.703	(± 0.064)	4.115	(± 0.032)	0.043	$d_{12} =$
Ni ₁	0.000		1.498	(± 0.103)	4.118	(± 0.042)	0.043	2.07
Ni_2	2.490		1.414	(± 0.087)	4.077	(± 0.026)	0.043	
			2nd	Ni layer				2.037
Ni ₃	1.225	(± 0.099)	0.747	(± 0.101)	2.029	(± 0.036)	0.043	
Ni ₃	-1.225	(± 0.099)	0.747	(± 0.101)	2.029	(± 0.036)	0.043	$d_{23} =$
Ni ₃	0.000		-1.401	(± 0.152)	2.021	(± 0.055)	0.043	2.04
Ni ₄	-2.490		-1.404	(± 0.142)	2.069	(± 0.034)	0.043	
			3 rd	Ni layer				0.000
Ni	0.000		0.0000		0.000		0.043	

^{*a*}isotropic root mean square displacements

Tabelle 4.11: Geometrieparameter der favorisierten $p(2 \times 2)$ -(CO+O) Struktur auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen gewonnen.



Abbildung 4.26: Adsorptionsgeometrie von Sauerstoff auf Ni(111) in der $p(2 \times 2)$ Phase.



Abbildung 4.27: Adsorptionsgeometrie von Kohlenmonoxid koadsorbiert mit Sauerstoff auf Ni(111).

verringert (0.06 Å \rightarrow 0.04 Å), und die gesamte Ni-Lage im Mittel etwas weiter angehoben wird. Die vertikale Verteilung der Atome in der zweiten Lage bleibt unbeeinflusst. Die Bindungslänge im CO Molekül liegt mit 1.19 Å im Bereich des Erwarteten. Aufgrund der schwächeren Bindung zum Substrat sollte der CO Bindungsabstand etwas kleiner dem von auf hollow Plätzen gebundenen sein. Auf den anschließenden Seiten sind die IV-Kurven der Koadsorptionsphase den Kurven der reinen Phase gegenübergestellt.



Abbildung 4.28: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven der Substratreflexe der $p(2 \times 2)$ -O-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -O+CO-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.29: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven von Überstruktur Reflexen der $p(2 \times 2)$ -O-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -O+CO-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.30: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven von Überstruktur Reflexen der $p(2 \times 2)$ -O-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -O+CO-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.31: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven von Überstruktur Reflexen der $p(2 \times 2)$ -O-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -O+CO-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.
4.4 Koadsorption von CO mit Wasserstoff

Im vorherigen Abschnitt hat man gesehen, dass eine Veränderung der elektronischen Struktur an der Oberfläche, induziert durch das Koadsorbat Sauerstoff einen Wechsel des CO-Platzes auf Ni(111) zur Folge hat. Da sowohl ontop als auch hollow Plätze auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche aus geometrischen Aspekten möglich waren, kann man den Effekt des Platzwechsels alleine der veränderten elektronischen Struktur zuordnen. Im nun folgenden Fall der Koadsorption von CO auf einer mit Wasserstoff vorbelegten Oberfläche sind aus geometrischer Sicht alle hollow Plätze blockiert. Nach Christmann et al. [82, 83] hat die Metall-Wasserstoff Bindung kovalenten Charakter, ein Netto-Ladungstransfer kann also weitgehend ausgeschlossen werden. Doch im Gegensatz zur früheren Annahme einer nichtrekonstruierten Ni(111) Substratoberfläche nach Adsorption von Wasserstoff [84, 85, 86, 87] konnten Hammer et al. [88] mittels einer LEED-IV Analyse die Rekonstruktion der Oberfläche nachweisen. Erst unter Berücksichtigung dieser Rekonstruktion konnte der Pendry R-Faktor von Werten um 0.5 auf 0.19, für die schon in anderen Arbeiten vorgeschlagene 'Honeycomb'-Geometrie mit Wasserstoff auf fcc und hcp Lochplätzen, verbessert werden. Die These der durch Wasserstoff induzierten Rekonstruktion wurde des Weiteren unterstützt durch das Verhältnis der Intensitäten von integralen und fraktalen (Überstruktur) Reflexen. Erst mit der Rekonstruktion entsprach das Verhältnis der Signalintensitäten der theoretischen Kurven dem der experimentellen Daten, d.h. fraktale Reflexe, die nur auf die Periodizität der H-Atome zurückzuführen wären, müssten eine deutlich geringere Intensität aufweisen. Dies ist eine Folge des sehr kleinen Streuquerschnitts von Wasserstoff, weshalb die H-Atome in LEED-IV Strukturanalysen oftmals vernachlässigt werden. Auch in der hier vorgestellten IV-Analyse erhält man bei Vernachlässigung der H-Atome mit der richtigen Wahl des CO-Platzes Pendry R-Faktoren im Bereich von 0.2. Eine anschließende Berücksichtigung des Wasserstoffs verbessert den R-Faktor nur geringfügig (jedoch außerhalb der Fehlergrenzen). Die Motivation dieser LEED-IV Analyse resultiert aus der Frage ob auch das Blockieren der in der reinen CO Phase favorisierten hollow Plätze zu einem CO-Platzwechsel auf ontop führen kann. Um einen direkten Vergleich der durch die Koadsorption hervorgerufenen geometrischen Veränderungen zu ermöglichen wurde die von Hammer et al. [88] gefundene (2×2) -2H Phase auf Ni(111) nochmals gemessen und die Geometrie bestimmt.

Nach Einlass von ca. 3 L (1L = 1 Langmuir) Wasserstoff bei einer Probentemperatur von 260 K konnte eine scharfe (2 × 2)-Überstruktur mit einer Bedeckung von $\Theta_H = 0.5$ ML [89, 90, 91, 87] beobachtet werden. Es wurden die in Tabelle 4.12 aufgelisteten LEED-Reflexe zur Strukturanalyse herangezogen. Die von

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(0,1)	$199,0 \ eV$	0.128
(1,0)	$199,0~{\rm eV}$	0.087
(1,1)	$66.0~{ m eV}$	0.179
$(-1,\frac{1}{2})$	$195,0~{\rm eV}$	0.209
$(0, -\frac{1}{2})$	$205,0~{\rm eV}$	0.348
$(0, \frac{1}{2})$	$205,0~{\rm eV}$	0.254
$(-1, -\frac{1}{2})$	$116,0~{\rm eV}$	0.094
$(-1, \frac{3}{2})$	$109,0~{\rm eV}$	0.217
	1294,0 eV	0.196

Tabelle 4.12: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe der $p(2 \times 2)$ -2H Struktur.

Hammer et al. [88] gefundene 'Honeycomb'-Struktur mit H-Atomen auf beiden Lochplätzen (siehe Abb. 4.32) diente als Startgeometrie der Simplex-Suche.



Abbildung 4.32: Die Adsorptionsgeometrie von Wasserstoff in der $p(2 \times 2)$ -Struktur aus LEED [88].

Die in dieser Arbeit mit Hilfe des Simplex Suchalgorithmus gefundene Geometrie ist mit der aus der Literatur bekannten [88] im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.37 sowie in Tabelle 4.14 auf Seite 77 dargestellt. Ausgehend von dieser bekannten Wasserstoff Überstruktur wurden 3L CO bei einer Proben-Temperatur von 90 K angeboten. Erst nach Heizen auf 320 K konnte ein scharfes (2×2) LEED-Bild der koadsorbierten Phase beobachtet werden, was ein Hinweis auf eine temperaturabhängige Umstrukturierung auf der

Oberfläche sein kann. Vergleicht man diese Temperatur mit derjenigen zur Einstellung der $c(4 \times 2)$ -(2CO) Struktur, die ebenfalls 320 K betrug (siehe Absatz 4.1) könnte dies ein Hinweis auf CO in Lochplätzen sein, falls keine Stabilisierung von anderen möglichen Adsorptionsplätzen durch das Koadsorbat erfolgt. Ein XP-Spektrum (siehe Abbildung 4.33) des O 1s Rumpfniveaus, nach Einstellung der geordneten Koadsorptionsphase bestätigt diese Vermutung. Die Bindungsenergie von 531.23 eV ist fast identisch mit der, von auf hollow Plätzen adsorbierten CO-Molekülen in der $c(4 \times 2)$ -2CO Phase. Durch Vergleich der Signalflächen erhält



XPS:COreinePhase//Koad.mitH

Abbildung 4.33: Vergleich der XP-Spektren zwischen der $c(4 \times 2)$ -(2CO) und der $p(2 \times 2)$ -(CO + H) Überstruktur auf Ni(111).

man eine CO Bedeckung von 0.27 ML für die $p(2 \times 2)$ -(CO + H) Überstruktur. Diese Bedeckung ist innerhalb der Fehlergrenzen vereinbar mit einer Besetzung von einem CO Molekül in der (2×2) Einheitszelle, dass aufgrund der gefundenen Bindungsenergie einem Lochplatz zuzuordnen wäre. Ein TPD-Spektrum



Abbildung 4.34: CO-TPD: Ein Vergleich zwischen der reinen $c(4 \times 2)$ -2CO Phase mit der $p(2 \times 2)$ -(CO+H) Mischphase. Die Heizrate betrug 2 K/s.

von CO koadsorbiert mit Wasserstoff (siehe Abbildung 4.34) liefert ebenfalls eine Bedeckung von ungefähr einer viertel Monolage im direkten Vergleich mit der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur von CO auf Ni(111). Es wurde bereits erwähnt, dass aus geometrischen Gründen, ausgehend von der Wasserstoff 'honeycomb' Struktur, alle möglichen Lochplätze blockiert sind. Durch Tempern der Probe auf 320 K muss ein Austausch zwischen Wasserstoff und CO bzw. eine teilweise Desorption von Wasserstoff stattfinden. In Abbildung 4.35 sind Wasserstoff TPD-Spektren gezeigt die es ermöglichen die Bedeckung an Wasserstoff in der koadsorbierten Phase über die bekannte Bedeckung von 0.5 ML in der reinen Wasserstoff Phase zu bestimmen. Man erhält eine Bedeckung von $\Theta_H = 0.25$ ML in der Mischphase. Ein weiteres TPD-Spektrum, dass vor Einstellung der Überstruktur entstand zeigt deutlich eine teilweise Desorption von Wasserstoff unterhalb von 320 K. Trotz den vorangegangenen Voruntersuchungen am System CO + H auf Ni(111) werden in der nun folgenden Strukturbestimmung mittels LEED-IV alle möglichen CO Plätze (siehe Abbildung 4.36) in einer ersten Suche berücksichtigt. Die



Abbildung 4.35: H_2 -TPD-Spektren folgender Strukturen auf Ni(111): (oben) $p(2 \times 2)$ -2H; (mitte) nicht geordnete Mischphase von CO+H; (unten) $p(2 \times 2)$ -(CO + H). Die Heizrate betrug 2 K/s.



Startgeometrien für die Bestimmung der (2x2)–(CO+H) auf Ni(111)

Abbildung 4.36: Verschiedene denkbare CO Adsorptionsplätze in der bekannten Wasserstoff 'Honeycomb' Struktur. Für die ersten Strukturanalysen wurden die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt. In einem zweiten Schritt wurden dann auch die Wasserstoff Atome hinzugefügt. Der R-Faktor verbesserte sich für die unten links gezeigte Anordnung. Für Wasserstoffreihen (unten rechts) bzw. anderen Verteilungen mit höheren Bedeckungen an Wasserstoff (sind hier nicht dargestellt) verschlechtert sich der R-Faktor.

zur Strukturanalyse herangezogenen LEED-Reflexe sind in Tabelle 4.13 dargestellt.

Diese erste Suche liefert eindeutig CO auf einem hcp Lochplatz. Da CO das dominierende Streuzentrum in der Adsorbatlage bildet, erreicht man auch unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ($R_p = 0.22$). In einem zweiten Schritt wurden dann, ausgehend von der besten Geometrie, Wasserstoffatome hinzugefügt (siehe Abbildung 4.36). Vier verschiedene Möglichkeiten der Wasserstoff-Verteilung wurden getestet. Zwei davon, welche in Abbildung 4.36 nicht dargestellt werden, haben eine Wasserstoffbedeckung von $\Theta_H = 0.5$ ML. Diese wäre nicht vereinbar mit den Resultaten aus TPD-Messungen, welche eine Bedeckung von $\Theta_H = 0.25$ ML ergeben. Die R-Faktoren dieser Konfigurationen lagen mit $R_p = 0.25$ eben-

Reflex	EÜberlapp	R_p
(0,1)	$199,0~{\rm eV}$	0.110
$(1,\!0)$	$199,0~{\rm eV}$	0.147
(1,1)	$66.0~{ m eV}$	0.099
$(-1, \frac{1}{2})$	$195,0~{\rm eV}$	0.436
$(0,-rac{1}{2})$	$205,0~{\rm eV}$	0.208
$(0, \frac{1}{2})$	$205,0~{\rm eV}$	0.172
$(-1, -\frac{1}{2})$	$99,0~{\rm eV}$	0.167
$(-1, \frac{3}{2})$	$109,0~{\rm eV}$	0.170
$(0, -\frac{3}{2})$	74,0 eV	0.148
$(0, \frac{3}{2})$	75,0 eV	0.289
	$1426,0 {\rm ~eV}$	0.202

Tabelle 4.13: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe der $p(2 \times 2)$ -(CO + H) Struktur.

so außerhalb der Fehlergrenze von ca. 15% bezogen auf den besten Wert mit $R_p = 0.20$ wie die in Abbildung 4.36 unten rechts dargestellte Geometrie mit einer Bedeckung von $\Theta_H = 0.25$ ML. Die CO Adsorption auf einer mit Wasserstoff vorbelegten Ni(111)-Oberfläche führt somit zu einer teilweisen Desorption von Wasserstoff, dessen Plätze von CO Molekülen eingenommen werden (Austausch). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den LEED-IV und TPD Messungen. Das Verschwinden des (2x2)-LEED Bildes nach Aufbringen von CO bei 90 K ist damit eine Folge der noch ungeordneten Besetzung mit CO Molekülen da die Wasserstoffatome die Lochplätze blockieren. Erst Heizen auf ca. 270 K führt zu einer erneuten Bildung einer (2x2)-Überstruktur. Somit ist offenbar eine Aktivierungsenergie nötig, um den Austausch zwischen auf hcp Lochplätzen adsorbierten H-Atomen mit den CO-Molekülen zu ermöglichen. Im Folgenden sind die gefundenen Geometrieparameter der beiden Strukturen (2x2)-2H und (2x2)-(CO+H) in Tabelle 4.14 und 4.15 aufgelistet, sowie in den Abbildung 4.37 und 4.38 dargestellt.



Abbildung 4.37: Adsorptionsgeometrie von Wasserstoff auf Ni(111) in der $p(2 \times 2)$ Phase.



Abbildung 4.38: Adsorptionsgeometrie von Kohlenmonoxid koadsorbiert mit Wasserstoff auf Ni(111).

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA}\right]$	$z_{average}[A]$
	Wasserstoff Atom							
H_1	0.000		0.000		5.104	(± 0.158)	0.106	
H_2	0.000		2.875		5.098	(± 0.111)	0.106	
			Ni-H ₁	1.75 Å				
			$Ni-H_2$	$1.75~{ m \AA}$				
			$1 { m st}$]	Ni layer				4.107
Ni ₁	1.254	(± 0.034)	-0.706	(± 0.043)	4.117	(± 0.031)	0.043	
Ni_1	-1.239	(± 0.034)	-0.733	(± 0.043)	4.117	(± 0.031)	0.043	$d_{12} =$
Ni_1	-0.016	(± 0.034)	1.439	(± 0.043)	4.117	(± 0.031)	0.043	2.07
Ni_2	2.490		1.438		4.077	(± 0.026)	0.043	
			2nd	Ni layer				2.055
Ni ₃	1.235	(± 0.037)	0.731	(± 0.045)	2.054	(± 0.024)	0.043	
Ni ₃	-1.251	(± 0.037)	0.704	(± 0.045)	2.054	(± 0.024)	0.043	$d_{23} =$
Ni ₃	0.016	(± 0.037)	-1.436	(± 0.045)	2.054	(± 0.024)	0.043	2.05
Ni ₄	-2.490		-1.438		2.057	(± 0.028)	0.043	
			3rd	Ni layer				0.000
Ni	0.000		0.0000		0.000			

^aisotropic root mean square displacements

Tabelle 4.14: Geometrieparameter der favorisierten $p(2 \times 2)$ -2H Struktur auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen gewonnen.

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA} ight]$	$z_{average}$ [Å]
0	0.000	2.875	6.620	(± 0.044)	0.140	
С	0.000	2.875	5.417	(± 0.058)	0.076	
Н	0.000	0.000	5.105	(± 0.241)	0.106	
		C-0	1.20 Å			
		Ni-C	$1.91~{ m \AA}$			
		Ni-H	$1.72 \ { m \AA}$			
		$1 { m st}$]	Ni layer			4.137
Ni ₁	1.245	-0.719	4.153	(± 0.035)	0.043	
Ni_1	-1.245	-0.719	4.153	(± 0.035)	0.043	$d_{12} =$
Ni ₂	0.000	1.438	4.153	(± 0.035)	0.043	2.08
Ni_2	2.490	1.438	4.090	(± 0.028)	0.043	
		2nd 1	Ni layer			2.054
Ni ₃	1.245	0.719	2.059	(± 0.031)	0.043	
Ni ₃	-1.245	0.719	2.059	(± 0.031)	0.043	$d_{23} =$
Ni ₄	0.000	-1.438	2.059	(± 0.031)	0.043	2.05
Ni ₄	-2.490	-1.438	2.037	(± 0.033)	0.043	
		3 rd]	Ni layer			0.000
Ni	0.000	0.0000	0.000		0.043	

^{*a*}isotropic root mean square displacements

Tabelle 4.15: Geometrieparameter der favorisierten $p(2 \times 2)$ -(CO+H) Struktur auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen gewonnen. Vergleicht man die beiden Adsorptionsgeometrien aus den Abbildungen 4.37 und 4.38 erkennt man, dass die Adsorption von CO in diesem Fall zu einer Expansion des Lagenabstandes der obersten Ni-Lage um 0.03 Å führt. Diese Anhebung betrifft nur die Atome, die mit dem CO Molekül eine Bindung eingehen. Das Atom in der 'Wabenmitte' bleibt weitgehend unbeeinflusst. Dadurch verstärkt sich das 'buckling' in der obersten Ni-Lage. Der CO Bindungsabstand fällt für das auf hcp Lochplätzen gebundene Molekül mit 1.20 Å im Vergleich zu den zuvor gefundenen Bindungslängen etwas kleiner aus. Die Bindungslängen der Ni-H und der Ni-C Bindung in der Koadsorptionsphase sind nur geringfügig länger als in den reinen Phasen. Das Phänomen, dass unter den am stärksten angehobenen Ni-Atomen der ersten Lage das am tiefsten liegende der zweiten Lage sitzt, findet man auch hier wieder. In Abbildung 4.39 - 4.42 sind die IV-Kurven beider Strukturen gegenübergestellt. Man kann gut erkennen, dass die IV-Kurven der reinen Wasserstoff Überstruktur eine wesentlich kleinere Intensität aufweisen. Dies gilt allerdings nur für die Überstrukturreflexe.



Abbildung 4.39: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven der Substratreflexe der $p(2 \times 2)$ -2H-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -CO+H-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben.



Abbildung 4.40: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven von Überstruktur Reflexen der $p(2 \times 2)$ -2H-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -CO+H-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben. Durch Verwendung der gleichen Skala erkennt man deutlich die Intensitätsunterschiede aufgrund der schwachen Streueigenschaften von Wasserstoff.



Abbildung 4.41: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven von Überstruktur Reflexen der $p(2 \times 2)$ -2H-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -CO+H-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben. Durch Verwendung der gleichen Skala erkennt man deutlich die Intensitätsunterschiede aufgrund der schwachen Streueigenschaften von Wasserstoff.



Abbildung 4.42: Experimentelle und gerechnete IV-Kurven von Überstruktur Reflexen der $p(2 \times 2)$ -2H-Überstruktur im Vergleich mit den jeweiligen Reflexen der $p(2 \times 2)$ -CO+H-Überstruktur. Neben den Indizes sind die individuellen R-Faktoren (R_p) angegeben. Durch Verwendung der gleichen Skala erkennt man deutlich die Intensitätsunterschiede aufgrund der schwachen Streueigenschaften von Wasserstoff.

4.5 Zusammenfassung

- **CO in der reinen Phase:** Für die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -Struktur ergab sich unerwartet eine nichtsymmetrische Verteilung der vier CO Moleküle in der Einheitszelle. Das nicht auf einem Lochplatz adsorbierte Atom ließ sich nur schwer lokalisieren. Sowohl auf einem ontop Platz als auch auf einem Platz zwischen ontop und bridge konnte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt werden. Um einen R-Faktor kleiner als 0.35 zu erreichen, müssen die auf Lochplätzen sitzenden Moleküle eine bestimmte Konfiguration einnehmen (siehe Abbildung 4.15). Diese bleibt für alle Geometrien der engeren Auswahl erhalten. Vergleicht man die $\sqrt{7}$ -Struktur mit der wohlbekannten $c(4 \times 2)$ -Struktur erkennt man eine etwas stärkere Expansion der obersten Ni-Lage durch die zusätzliche Adsorption von CO. Die Bindungslängen der CO Moleküle auf Lochplätzen werden etwas gestreckt. Für das auf ontop bzw. bridge adsorbierte Molekül findet man Bindungslängen von 1.17 Å was mit einer Streckfrequenz von 2053 $\frac{1}{cm}$, wie für den zusätzlichen Zustand in schwingungsspektroskopischen Messungen gefunden, vereinbar wäre.
- CO koadsorbiert mit O: Sauerstoff besetzt einen fcc Lochplatz. Die Koadsorption von CO hat keinen Einfluss auf die lokale Adsorptionsgeometrie von Sauerstoff. Die in direkter Bindung mit O stehenden Ni-Atome bleiben ebenfalls unverändert. Obwohl auch eine Besetzung eines hcp Lochplatz aus geometrischen Überlegungen möglich wäre, adsorbiert CO auf einem ontop Platz. Dieser Platzwechsel ist vermutlich auf eine durch den Sauerstoff veränderte elektronische Struktur zurückzuführen. Der elektronegative Sauerstoff erniedrigt die Ladung auf der Oberfläche und schwächt somit die 'back donation' von Elektronen in das $2\pi^*$ -CO Molekülorbital. Dies unterstützt eine Adsorption auf einem ontop Platz. Die Koadsorption von CO mit O bildet somit das Pendant zur Koadsorption von Cs und CO auf Ru(0001) [78]. Dort unterstützt der Elektronendonator Cs die Adsorption auf einem Lochplatz. Die Adsorption auf einem ontop Platz hat wiederum eine Anhebung des an der Bindung beteiligten Ni-Atoms zur Folge. Der CO Bindungsabstand liegt mit 1.19 Å etwas höher als in der $\sqrt{7}$ -Struktur.
- CO koadsorbiert mit H: CO verdrängt die auf hcp Lochplätzen sitzenden Wasserstoffatome. Dazu ist jedoch eine gewisse Aktivierungsenergie nötig. Erst nach Heizen auf 270 K ist eine (2x2)-Überstruktur beobachtbar. Der verdrängte Wasserstoff desorbiert. Dies wird durch TPD Messungen bestätigt. Die Desorptionstemperatur von CO verschiebt sich um 10 K auf 427

K (reine Phase $T_D = 417$ K). Eine Adsorption auf einem ontop Platz wäre durch die Vorbelegung mit Wasserstoff nicht behindert. Doch der Einfluss von Wasserstoff auf die elektronische Umgebung scheint die Besetzung des ontop Platzes nicht zu unterstützen. Die Koadsorption mit CO verschiebt die Desorptionsmaxima von Wasserstoff zu niedrigeren Temperaturen, wie in Abbildung 4.35 dargestellt. Eine Expansion des obersten Lagenabstandes unter Einfluss der Koadsorption ist zu beobachten. Die an der CO Bindung beteiligten Ni-Atome werden angehoben. Die Bindungslänge im CO Molekül ist mit 1.20 Å etwas kleiner als für auf Lochplatz sitzende Moleküle in der reinen Phase von CO (1.22 Å) in dieser Arbeit. Die höhere Desorptionstemperatur sowie die kleinere Bindungslänge von CO in der Koadsorptionsphase mit Wasserstoff, verglichen mit der $c(4 \times 2)$ -Struktur einerseits und die größeren Bindungslänge in der $\sqrt{7}$ -Struktur verglichen mit der $c(4 \times 2)$ andererseits, zeigen, dass die CO-Bindungslänge von auf Lochplätzen sitzenden Molekülen mit der Bindungsstärke des Moleküls an die Oberfläche abnimmt.

Kapitel 5 Adsorption von Benzol

Benzol stellt ein Modellsystem für zyklische Kohlenwasserstoffe dar. Um an Metalloberflächen katalysierte Reaktionen dieser Moleküle bzw. ihre Dissoziation zu verstehen, ist es unter anderem auch wichtig, den Einfluss der jeweiligen Oberfläche auf die genaue Geometrie der Moleküle zu kennen. Vertikale Verzerrungen der Benzol Moleküle einhergehend mit einer Expansion der C-C Bindung sind ein Hinweis auf eine veränderte Elektronenkonfiguration ($sp^2 \rightarrow sp^3$ -Hybridisierung). Die Bindung von Benzol auf Übergangsmetalloberflächen wird gemeinhin als Elektronentransfer zwischen den π -Orbitalen des Benzols und dem d-Band des Substrats erklärt [92]. Auf der in dieser Arbeit untersuchten Ru(0001) Oberfläche lassen sich je nach Bedeckung drei verschiedene kommensurable und zwei inkommensurable Überstrukturen einstellen. Somit ist es möglich, die Bedeckungsabhängigkeit der lokalen Geometrie zu untersuchen. Auf der Ni(111) Oberfläche, welche in Abschnitt 5.2 behandelt wird, gibt es nur eine geordnete Phase bei einer Bedeckung von $\Theta_{Benzol} = 0.143$ ML. Hierbei handelt es sich um eine $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19$ Überstruktur. Ein direkter Vergleich der Adsorptionsgeometrien auf beiden Oberflächen wird damit erleichtert. Eine zweite geordnete Phase auf Ni(111) erhält man für die Koadsorption mit CO. In Abschnitt 5.2.4 wird der Einfluss von koadsorbiertem CO auf die lokale Adsorptionsgeometrie von Benzol untersucht. Auf vielen anderen Übergangsmetalloberflächen findet man in der reinen Phase von Benzol keine geordneten Strukturen (z.B. Pd(111) [93] und Pt(111) [94]). In der folgenden Tabelle 5.1 sind einige Veröffentlichungen zu Benzol auf dichtgepackten Übergangsmetalloberflächen, geordnet nach den Bedingungen zur Ausbildung von Überstrukturen, aufgelistet.

		Benzol	auf						
$\operatorname{Ru}(0001)$	Pd(111)	Ni(111)	Pt(111)	Rh(111)	Co(0001)				
	ungeordnete Adsorption								
	ARUPS, EELS[93]	PED[95]	HREELS[94]						
			DLEED[96]						
		geordnet bei hoh	er Bedeckung						
$p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°		$p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°		$c(2\sqrt{3}\times 3)rect$	$p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°				
$c(2\sqrt{3} \times 4)rect$		LEED [97]		HREELS, LEED [94]	$c(2\sqrt{3}\times 4)rect$				
LEED $[98, 99, 100]$		ARUPS [101]			LEED, TPD [102]				
		Benzol –	+ CO						
$p(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ R 3 .9°	p(3 imes 3)	$p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$	$c(2\sqrt{3}\times 4)rect$	$p(3 \times 3)$					
UPS [103]	LEED [104]	ARUPS [101, 105]	$c(2\sqrt{3}\times5)rect$	$c(2\sqrt{3} \times 4)rect$					
HREELS[92]	HREELS [106]		LEED [65]	STM [107]					
			LEED [94, 108]	LEED [104, 109, 108]					
		Benzol +	- NO						
p(3 imes 3)		$p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$							
HREELS [110, 111]		p(3 imes 3)							
LEED $[112, 103]$		$c(2\sqrt{3}\times 4)rect$							
		TPD [113]							
		ARUPS [105]							
		Benzol	+ 0						
p(3 imes 3)		$p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$							
HREELS [114]		ARUPS [105]							
LEED [112]									

Tabelle 5.1: Benzol auf dichtgepackten Übergangsmetalloberflächen.

98

5 Adsorption von Benzol

5.1 Benzol auf Ruthenium(0001)

Die Messdaten, die den Strukturbestimmungen zugrunde liegen, stammen aus der Arbeit von Stellwag et al. [115, 98]. Eine durch Koadsorption von Restgasen bedingte Ausbildung der Überstrukturen wurde ausgeschlossen. Ein Indiz hierfür ist die sofortige Einstellung der Überstrukturen, was eine Ausbildung unter Nachadsorption von CO ausschließt. Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Benzol Überstrukturen auf Ru(0001). Im Gegensatz zu Nickel kri-

Bezeichnung	Bedeckung	Matrix	Temperaturbereich
$(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})$ R30°	$0.083 = \frac{1}{12}$	$\left(\begin{array}{cc}4&2\\2&4\end{array}\right)$	$< 270~{\rm K}$
$c(2\sqrt{3}\times 4)$ rect	$0.125 = \frac{1}{8}$	$\left(\begin{array}{rrr}3&1\\1&3\end{array}\right)$	$< 230 \ \mathrm{K}$
γ_1	0.134	$\left(\begin{array}{rrr} 3.15 & 1.57 \\ 1.57 & 3.15 \end{array}\right)$	$< 270 {\rm ~K}$
$(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ R±19.1°	$0.143 = \frac{1}{7}$	$\left(\begin{array}{cc} 3 & 2 \\ 1 & 3 \end{array}\right)$	$< 270 { m K}$
γ_2	≥ 0.166	$\left(\begin{array}{rrr} 2.69 & 0.57 \\ 2.12 & 2.69 \end{array}\right)$	$< 270 {\rm ~K}$

Tabelle 5.2: Die beobachteten Überstrukturen in Abhängigkeit von der Bedeckung

stallisiert Ruthenium in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (auch hcp = hexagonal close-packed) mit der Gitterkonstanten a = 2.705Å und c = 4.281Å. Die Basisvektoren ergeben sich zu

$$\vec{a}_{1} = a \cdot \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{a}_{2} = a \cdot \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} \\ +\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{a}_{3} = c \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$
(5.1)

Stellt man sich den Aufbau des Kristalls als Stapelung einzelner hexagonaler Netze vor, ergibt sich bei Betrachtung der Ru(0001) Oberfläche die Stapelfolge *ABAB* anstatt *ABCABC*, wie im Falle einer Ni(111) Oberfläche. Die Atome der folgenden Lage liegen dabei jeweils auf den Lochplätzen der vorhergehenden Lage, wobei zu beachten ist, dass die dritte Lage wieder identisch zur ersten ist. Aufgrund dieser Stapelfolge enthält die Volumeneinheitszelle mit einem Gittervektor senkrecht zur Oberfläche zwei Atome. Der Abstand zwischen den Lagen

beträgt 2.14 Å. Die Gittervektoren der Ru(0001)-Oberfläche sind identisch den obigen Vektoren $\vec{a_1}$ und $\vec{a_2}$. Die Oberfläche ist hexagonal. Abhängig davon, ob sich die Lage a oder b an der Oberfläche befindet, kann man zwischen zwei durch eine Rotation um 60° auseinander hervorgehenden Terrassen unterscheiden. Eine reale Kristalloberfläche enthält beide Terrassen in gleicher Häufigkeit [116]. Daher findet man eine Superposition von hexagonalen LEED-Bildern beider Terrassen, was eine 6-fache Rotationssymmetrie des beobachteten LEED-Bildes zur Folge hat. Die Ruthenium(0001)-Oberfläche hat die in Abbildung 5.8 auf Seite 98 dargestellten hochsymmetrischen Adsorptionsplätze (hcp, fcc, top und bridge in jeweils 2 Orientierungen). Da verschiedene spektroskopische Untersuchungen wie High Resolution Electron Energy Loss Specroscopy (HREELS) [117], Angle Resolved Ultraviolett Photoelectron Specroscopy (ARUPS) [118, 103] und Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) [119] ein flach auf der Oberfläche liegendes Benzol Molekül in allen drei Überstrukturen vorschlagen, wurden in den Strukturbestimmungen mittels LEED-IV keine gewinkelten Geometrien berücksichtigt. Man kann auch davon ausgehen, dass die Einheitszelle jeweils nur mit einem Benzolmolekül besetzt ist. Die einzige Überstruktur, in der aus Platzgründen zwei Moleküle pro Einheitszelle möglich wären, ist die $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$. Diese Struktur bildet sich allerdings bei wesentlich geringerere Benzol Dosierung aus als die Sättigungsbedeckung, was eine geringere Flächendichte von Benzolmolekülen impliziert. Zwei Moleküle pro Einheitszelle hätten aber eine größere Flächendichte als die Sättigungsbedeckung $(\frac{1}{6}vs,\frac{1}{7})$. Unter Beachtung dieser Annahmen wurden für jede Überstruktur die acht symmetrischen Adsorptionsplätze getestet. Für die $\sqrt{7}$ - sowie für die $2\sqrt{3}$ -Struktur wurde eine dreifache Rotationssymmetrie angenommen (außer für eine 'bridge' Besetzung). Der Parameterraum der $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ Phase wurde durch die Berücksichtigung einer Spiegelebene entlang der [1120] Richtung eingeschränkt.

5.1.1 Die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur

Da diese Struktur bereits in der Arbeit von Stellwag [115] bestimmt wurde, werden hier nur kurz die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Stellwag et al. verglichen. Die Rechnung wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit den anderen Überstrukturen nochmals durchgeführt. Dabei wurde lediglich die hcp[11 $\overline{2}1$] Geometrie optimiert. Die anderen Adsorptionsplätze wurden nicht berücksichtigt. Statt einer Rastersuche wurde in dieser Arbeit der Simplex Such-Algorithmus angewandt sowie optimierte Atompotentiale. Die Fläche der Einheitszelle der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Phase entspricht dem 7-fachen der Substrat-Einheitszelle. Sie hat somit die höchste Bedeckung im Vergleich mit den anderen beiden kommensurablen Phasen. Abbildung 5.1 zeigt eine Schemazeichnung der $\sqrt{7}$ -Struktur, wobei



Abbildung 5.1: Die LEED-Reflexe und ihre Indizierung der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur. Es sind beide Domänen berücksichtigt.

Quadrate und Kreise zwischen den beiden Domänen $(\pm 19.1^{\circ})$ unterscheiden. Die R-Faktoren für das Ergebnis der in dieser Arbeit durchgeführten Simplex Suche sind in Tabelle 5.3 nach den einzelnen Reflexen aufgegliedert. Benzol adsorbiert auf einem hcp-Platz wie in Abbildung 5.2 dargestellt. Beide Domänen, die sich durch eine Spiegelung an der $[11\overline{2}0]$ Ebene unterscheiden, sind eingezeichnet. Die Struktur hat aber keine Spiegelebene sondern ist dreifach rotationssymmetrisch. Die hier gefundene Adsorptionsgeometrie ist der von Stellwag et al. [115] auf den

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(1,0)	$183 { m eV}$	0.17
(1,1)	$72 \mathrm{eV}$	0.26
(0,2)	$20 \ \mathrm{eV}$	0.39
$(\frac{2}{7}, \frac{1}{7})$	$219~{\rm eV}$	0.27
$(\frac{4}{7}, \frac{1}{7})$	$217~{\rm eV}$	0.35
$(\frac{4}{7},\frac{2}{7})$	$208 \ \mathrm{eV}$	0.22
$(\frac{5}{7},\frac{3}{7})$	$183 \ \mathrm{eV}$	0.24
$(\frac{6}{7}, \frac{3}{7})$	$168 \ \mathrm{eV}$	0.20
$(\frac{2}{7}, \frac{8}{7})$	$144 \mathrm{eV}$	0.19
$(\frac{6}{7}, \frac{5}{7})$	$133 \ \mathrm{eV}$	0.15
$(\frac{8}{7}, \frac{4}{7})$	$111 {\rm ~eV}$	0.22
$(\frac{1}{7}, \frac{11}{7})$	$85~{ m eV}$	0.89
$(\frac{4}{7}, \frac{9}{7})$	$89~{ m eV}$	0.40
$\left(\frac{11}{7}, \frac{2}{7}\right)$	$73~{ m eV}$	0.35
	$1905~{\rm eV}$	0.27

Tabelle 5.3: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe

nächsten Seiten gegenübergestellt. Laterale Auslenkungen in den Ru-Lagen wurden in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt, da die von Stellwag gefundenen Verschiebungen klein waren und innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Eine vertikale Verschiebung von Ru-Atomen wurde bis in die zweite Ru-Lage berücksichtigt. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Daten, beschrieben durch den Pendry R-Faktor, beträgt 0.28, was deutlich besser als das aus der Literatur bekannte Ergebnis ist ($R_p = 0.34$). Der Adsorptionskomplex Benzol inklusive der drei darunterliegenden Rutheniumatome, ist in beiden Analysen nahezu identisch. Einen Unterschied beobachtet man in der vertikalen Komprimierung des Abstandes der obersten Rutheniumlagen. Der Lagenabstand im Substrat beträgt 2.14 Å. In dieser Arbeit ist der mittlere Abstand zwischen den obersten Lagen mit 2.07 Å deutlich größer als der bei Stellwag et al. [115] mit 2.03 Å. In der früheren Struktursuche wurde auf vertikale Variationen in der zweiten Rutheniumlage verzichtet, was ein Grund für die obengenannte Diskrepanz sein könnte. Die hier gefundene Geometrie weist eine leichte Expansion des Abstandes zwischen der zweiten und dritten Rutheniumlage auf $(d_{23} = 2.16 \text{ Å})$. Dieser Effekt ist der Kontraktion zwischen den beiden obersten Lagen entgegengerichtet.



Abbildung 5.2: Die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur. Beide Domänen, die aus einer Spiegelung an der eingezeichneten Ebene auseinander hervorgehen, sind dargestellt.



Abbildung 5.3: Die ermittelte Geometrie der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur nach Stellwag [115].



Abbildung 5.4: Die in dieser Arbeit ermittelte Geometrie der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur.

Ergebnisse der IV-Analyse zur $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R - 19.1^{\circ}$ [115]					
'buckling' von Benzol	0.07 Å				
Bindungslängen im Benzol	1.46 Å, 1.41 Å				
Bindungslänge zwischen	on top: 2.17 Å				
den Kohlenstoffatomen und	fcc : 2.39 Å, 2.55 Å, 2.72 Å				
Rutheniumatomen					
Lagenabstand Benzol	2.10 Å				
zu Ruthenium					
Lagenabstand der obersten	2.03 Å				
Rutheniumlage zur					
darunterliegenden					
vertikale Verschiebungen	ca. 0.03 Å				
der Rutheniumatome					
der obersten Lage					

Tabelle 5.4: Ergebnisse der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur nach Stellwag [115].

Atom	x [Å]	y [Å]		z [Å]		average z [Å]
		benzene la	yer			6.314
C_1	1.253	$(\pm 0.115) -0.691$	(± 0.119)	6.352	(± 0.062)	
C_1	-0.028	1.431		6.352		
C_1	-1.225	-0.740		6.352		$d_{A1} =$
C_2	1.267	(± 0.143) 0.789	(± 0.132)	6.276	(± 0.057)	2.09
C_2	-1.317	0.703		6.276		
C_2	0.050	-1.492		6.276		
		C–C (a)	$1.45~{ m \AA}$			
		C-C (b)	1.48 Å			
		1st Ru lay	er			4.229
Ru_1	1.353	-0.781		4.246	(± 0.035)	
Ru_1	5.410	1.562		4.246		
Ru_1	5.410	-3.123		4.246		$d_{12} =$
Ru_2	9.468	-0.781		4.221	(± 0.042)	2.07
Ru_2	6.763	-0.781		4.221		
Ru_2	8.115	-3.123		4.221		
Ru_3	4.058	-0.781		4.204	(± 0.065)	
		2nd Ru lay	ver			2.162
Ru_4	9.468	-2.342		2.179	(± 0.061)	
Ru_4	8.115	0.000		2.179		
Ru_4	6.763	-2.342		2.179		$d_{23} =$
Ru_5	5.410	0.000		2.156	(± 0.055)	2.16
Ru_5	2.705	0.000		2.156		
Ru_5	4.058	-2.342		2.156		
Ru_6	0.000	0.000		2.132	(± 0.135)	
		3rd Ru lay	ver			0.000
Ru	0.000	1.5617		0.000		

Tabelle 5.5: Geometrieparameter der favorisierten $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°-Struktur von Benzol auf Ru(0001). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

5.1.2 Die $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ Überstruktur

Eine genaue IV-Analyse dieser Überstruktur findet man in der Diplomarbeit von Braun [26]. Daher wird hier nur kurz das Ergebnis dargestellt, um einen abschließenden Vergleich zwischen den drei Überstrukturen zu ermöglichen. Die Adsorptionsgeometrie ist ebenfalls hcp/ σ_v , wie in der $\sqrt{7}$ -Struktur. Die Einheitszelle der $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ -Struktur entspricht dem 8-fachen der Substrat-Einheitszelle. Die Bedeckung ist mit $\Theta = 0.125$ ML daher nur wenig geringer als für die $\sqrt{7}$ -Struktur ($\Theta = 0.143$ ML). Die Abbildung 5.5 zeigt alle auftretenden Reflexe. Da



Abbildung 5.5: Die LEED-Reflexe und ihre Indizierung der $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ -Struktur. Es sind alle drei Domänen angezeigt.

die Überstruktur-Vektoren eine rechtwinklige Einheitszelle auf einem hexagonalen Substrat definieren erhält man drei Domänen, die durch Rotation um $\pm 120^{\circ}$ auseinander hervorgehen. Die daraus entstehenden LEED-Reflexe sind durch verschiedene Symbole gekennzeichnet. Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen Modelle der gefundenen Struktur. Rutheniumatome, die in der Überstruktur-Einheitszelle liegen, sind durch einen etwas dunkleren Farbton gekennzeichnet. Der Benzol-Rutheniumkomplex ist dem in der $\sqrt{7}$ -Struktur gefundenen gleich. Wiederum ist die oberste Lage komprimiert, wohingegen der Lagenabstand zwischen der zweiten und dritten Rutheniumlage dem Substratabstand entspricht. Die vertikalen Verschiebungen im Benzol sind mit 0.08 Å identisch den zuvor bestimmten. Ebenfalls sind die lateralen Verschiebungen im Benzol, einhergehend mit einem größeren C-C Bindungsabstand, vergleichbar mit den in der $\sqrt{7}$ -Struktur gefundenen. Die einzelnen Geometrieparameter sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(1,0)	$182.5~{\rm eV}$	0.16
$\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$219.5~{\rm eV}$	0.22
$\left(-\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$	$213.5~{\rm eV}$	0.34
$(\frac{5}{8}, \frac{1}{8})$	$213.5~{\rm eV}$	0.38
$\left(-\frac{7}{8},\frac{5}{8}\right)$	$206.5~{\rm eV}$	0.30
$\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)$	$197.5~{\rm eV}$	0.21
$(\frac{9}{8}, -\frac{3}{8})$	$183.5~{\rm eV}$	0.23
$\left(-\frac{7}{8},-\frac{3}{8}\right)$	$169.5~{\rm eV}$	0.18
$(\frac{9}{8}, -\frac{11}{8})$	$146.5~{\rm eV}$	0.26
$(\frac{1}{8}, -\frac{11}{8})$	$139.5~{\rm eV}$	0.17
$\left(-\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$139.5~{\rm eV}$	0.31
	$2011.5 \ eV$	0.25

Tabelle 5.6: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		average z [Å]
		b	enzene la	yer			6.302
C_1	1.264	(± 0.130)	-0.731	(± 0.123)	6.347	(± 0.046)	
C_1	-1.264		-0.731		6.347		
C_2	0.000		1.584	(± 0.158)	6.360	(± 0.066)	$d_{A1} =$
C_3	0.000		-1.394	(± 0.175)	6.262	(± 0.061)	2.09
C_4	-1.170	(± 0.180)	0.799	(± 0.159)	6.249	(± 0.045)	
C_4	1.170		0.799		6.249		
			C–C (a)	$1.41~{ m \AA}$			
			C-C (b)	$1.53~{ m \AA}$			
			С–С (с)	1.43 Å			
			1st Ru lay	rer			4.213
Ru ₁	5.410		-3.123		4.245	(± 0.048)	
Ru_2	1.353		-0.781		4.235	(± 0.033)	
Ru_2	9.468		-0.781		4.235		
Ru_3	5.410		1.562		4.213	(± 0.046)	$d_{12} =$
Ru_4	4.058		-0.781		4.195	(± 0.038)	2.07
Ru_4	6.763		-0.781		4.195		
Ru_5	2.705		1.562		4.193	(± 0.044)	
Ru_5	8.115		1.562		4.193		
		6 4	2nd Ru lay	ver			2.144
Ru_6	5.410		0.000		2.160	(± 0.058)	
Ru_7	4.058		2.343		2.159	(± 0.046)	
Ru_7	6.763		2.343		2.159		
Ru_8	2.705		0.000		2.152	(± 0.050)	$d_{23} =$
Ru_8	8.115		0.000		2.152		2.14
Ru_9	4.058		-2.343		2.140	(± 0.047)	
Ru_9	6.763		-2.343		2.140		
Ru_0	0.000		0.000		2.089	(± 0.071)	
			3rd Ru lay	ver			0.000
Ru	0.000		1.5617		0.000		

Tabelle 5.7: Geometrieparameter der favorisierten $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect Struktur von Benzol auf Ru(0001). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen gewonnen.



Abbildung 5.6: Die Struktur $c(2\sqrt{3}\times 4)$ rect. Die gestrichelte Linie zeigt die $(2\sqrt{3}\times 4)$ rect Einheitszelle, die ausgezogene Linie die $c(2\sqrt{3}\times 4)$ rect Einheitszelle. Außerdem ist die Spiegelebene entlang der [1100]-Richtung eingezeichnet.



Abbildung 5.7: Die in der Diplomarbeit von Braun [26] ermittelte Geometrie der $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ Überstruktur.

5.1.3 Die $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Überstruktur

Die Adsorptionsgeometrie der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Überstruktur wurde erstmals in dieser Arbeit bestimmt. Dazu wurden alle acht möglichen Adsorptionsplätze getestet.

Adsorptions	$p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$			
Platz	N _{Parameter}	N _{geo}	Rp	
on top ♂ _d C–C [1100]	8	105	0.69	
on top σ _v C–C [112̄0]	8	93	0.71	
fcc	6	50	0.66	
fcc σ _v C–C [112̄0]	6	107	0.66	
hср σ _d С–С∥ [1120]	6	58	0.57	
hcp σ _v C–C [1120]	6	109	<u>0.36</u>	
bridge	10	204	0.53	
bridge σ _v _ C-C [1120]	11	200	0.60	

Abbildung 5.8: Die getesteten Adsorptionsplätze und Orientierungen von Benzol auf Ru(0001) in der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Struktur. Es wurden nur vertikale Verschiebungen im Benzol und in der ersten Ni-Lage unter Berücksichtigung der Symmetrie zugelassen. Der hcp Platz mit einer σ_v -Orientierung liefert die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven.

In diesen zur Bestimmung des Platzes durchgeführten Struktursuchen mittels des Simplex Such-Algorithmus wurden nur vertikale Verschiebungen der unabhängigen Parameter erlaubt, da LEED Intensitäten aufgrund der Winkelverteilung des Streuquerschnitts weit sensitiver auf vertikale Abstandsänderungen sind. Die Anzahl der freien Parameter wird dadurch erheblich reduziert, was wiederum die Anzahl der gerechneten Geometrien deutlich mindert. Die Ergebnisse dieser ersten Rechnungen sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Die $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Überstruktur ist die Struktur mit der weitaus geringsten Bedeckung ($\Theta = 0.083$ ML). Die Überstruktur-Einheitszelle entspricht dem 12-fachen der Substrat Einheitszelle. In Abbildung 5.9 ist ein Struktur-Modell mit Benzol auf einem hcp-Platz dargestellt. Rutheniumatome, die in der Überstruktur-Einheitszelle liegen, sind durch einen dunkleren Farbton gekennzeichnet. Das Überstruktur-Gitter be-



Abbildung 5.9: Die Struktur $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$

sitzt eine 3-fache Rotationssymmetrie und drei Spiegelebenen, also die gleichen Symmetrieelemente wie das Substrat. Deshalb liegt hier nur eine Domäne vor. Für LEED Rechnungen ist solch eine große Einheitszelle mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Variationen in den obersten Ni-Lagen heben die Substratperiodizität dieser Lagen auf. Dies erfordert dann einen großen Speicherbedarf und einen erheblichen Rechenaufwand, da es sich um eine Lage mit 12 Atomen pro Einheitszelle handelt (zur Berechnung der Lagenstreumatrix müssen alle Streupfade innerhalb der Lage berücksichtigt werden). Die Rechenleistungen waren zum Zeitpunkt der Datenaufnahme (1993) noch zu gering, um eine solche Struktur zu lösen.



Abbildung 5.10: Die LEED-Reflexe der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Struktur und ihre Indizierung.

Im weiteren Verlauf der Geometriebestimmung wurden auch laterale Variationen im Benzolmolekül sowie vertikale Verschiebungen in der zweiten Ru-Lage zugelassen. Die dreifache Rotationssymmetrie wurde beibehalten. 15 IV-Kurven (2 integrale, 13 fraktionale) wurden zum Vergleich herangezogen. Die R-Faktoren der Ergebnisse sind in Tabelle 5.8, nach den einzelnen IV-Kurven aufgeschlüsselt, dargestellt. Der Adsorptionskomplex, bestehend aus dem Benzol und den darunterliegenden drei Rutheniumatomen, ist wieder unverändert, also unabhängig von der Bedeckung. Vergleicht man Abbildung 5.11 mit den Adsorptionsgeometrien der anderen beiden Phasen, erkennt man einen mit abnehmender Benzol Bedeckung schwindenden Einfluss des Moleküls auf die obersten Rutheniumlagen

Reflex	EÜberlapp	R_p
(0,1)	$178.5~\mathrm{eV}$	0.13
$(1,\!1)$	$64.5 \mathrm{eV}$	0.08
$(0, -\frac{1}{2})$	$199.5~{\rm eV}$	0.36
$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$	$219.5~{\rm eV}$	0.65
$\left(-\frac{5}{6},\frac{1}{6}\right)$	$206.5~{\rm eV}$	0.34
$(-1, \frac{1}{2})$	$196.5~{\rm eV}$	0.29
$(-\frac{5}{6},\frac{7}{6})$	$177.5~\mathrm{eV}$	0.20
$(\frac{8}{6}, -\frac{2}{3})$	$168.5 \ \mathrm{eV}$	0.58
$(\frac{1}{6}, \frac{7}{6})$	$149.5~{\rm eV}$	0.21
$(-1, -\frac{1}{2})$	$137.5~\mathrm{eV}$	0.24
$\left(-\frac{5}{6},-\frac{5}{6}\right)$	$117.5~{\rm eV}$	0.31
$(-\frac{11}{6},\frac{7}{6})$	$89.5 \ \mathrm{eV}$	0.19
$\left(-\frac{11}{6},\frac{1}{6}\right)$	$71.5 \ \mathrm{eV}$	0.23
$\left(-\frac{5}{6},\frac{13}{6}\right)$	$31.5 \mathrm{eV}$	0.36
$(-\frac{11}{6},\frac{13}{6})$	$20.5 \ \mathrm{eV}$	0.28
	$2028.5 \mathrm{eV}$	0.32

Tabelle 5.8: Die zur Strukturfindung der $2\sqrt{3}$ -Struktur von Benzol auf Ruthenium herangezogenen LEED-Reflexe.

(siehe Abbildung 5.12). Dies äußert sich in einer zunehmenden Annäherung des d_{12} Lagenabstandes an den Volumenwert von 2.14 Å. Betrachtet man die Abstände der obersten Rutheniumlagen findet man eine weniger komprimierte oberste Lage und einen Lagenabstand zwischen zweiter und dritter Lage, der weitgehend dem des Substrats entspricht. Der abnehmende Lagenabstand mit zunehmender Benzolbedeckung könnte seinen Grund in der Elektropositivität von Benzol haben. Benzol wirkt als Elektronendonator, erhöht die Ladungsdichte an der Oberfläche und führt somit zu einem kleineren Lagenabstand zwischen den obersten Rutheniumlagen. Für die elektronegativen Adsorbate Sauerstoff und Kohlenmon-oxid fand man auf Ni(111) (siehe Kapitel 4) expandierte Lagenabstände.



Abbildung 5.11: Die ermittelte Geometrie der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$ -Überstruktur.



Abbildung 5.12: Lagenabstand zwischen der obersten und der darunterliegenden Rutheniumlage in Abhängigkeit der Benzol Bedeckung.

Atom	x [Å]	y [Å] z [Å]				average z [Å]	
	6.291						
C_1	-0.082	(± 0.256)	-1.511	(± 0.123)	6.334	(± 0.078)	
C_1	1.349		0.684		6.334		
C_1	-1.267		0.827		6.334		$d_{A1} =$
C_2	0.045	(± 0.213)	1.327	(± 0.189)	6.249	(± 0.079)	2.07
C_2	1.127		-0.702		6.249		
C_2	-1.172		-0.625		6.249		
			C–C (a)	1.46 Å			
			C–C (b)	1.41 Å			
	4.218						
Ru_1	0.000		7.809		4.223	(± 0.045)	
Ru_1	1.353		0.781		4.223		
Ru_1	6.763		5.466		4.223		
Ru_2	5.410		7.809		4.219	(± 0.056)	
Ru_2	4.058		10.151		4.219		
Ru_2	6.763		10.151		4.219		$d_{12} =$
Ru ₃	4.058		5.466		4.218	(± 0.059)	2.09
Ru ₃	2.705		3.123		4.218		
Ru ₃	1.353		5.466		4.218		
Ru_4	2.705		7.809		4.211	(± 0.051)	
Ru_4	5.410		3.123		4.211		
Ru4	0.000		3.123		4.211		
	2.126						
Ru_5	5.410		9.370		2.137	(± 0.074)	
Ru_5	2.705		4.685		2.137		
Ru_6	1.353		2.343		2.131	(± 0.050)	
Ru_6	1.353		7.029		2.131		
Ru_6	2.705		9.370		2.131		
Ru_6	5.410		4.685		2.131		$d_{23} =$
Ru_6	6.763		7.029		2.131		2.13
Ru_6	6.763		11.713		2.131		
Ru7	0.000		4.685		2.125	(± 0.070)	
Ru7	4.058		2.343		2.125		
Ru7	4.058		7.029		2.125		
Ru ₈	0.000		0.000		2.075	(± 0.130)	
	0.000						
Ru	0.000		-1.5617		0.000		

Tabelle 5.9: Geometrieparameter der favorisierten $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° Struktur von Benzol auf Ru(0001). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

5.1.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome

Die Lokalisierung der leichten Atome (hier: Deuterium) in adsorbierten Kohlenwasserstoffen war lange Zeit einen Herausforderung sowohl für experimentelle als auch theoretische Methoden. Aufgrund des geringen Streuquerschnitts werden die Wasserstoffatome (Deuteriumatome) in LEED-Rechnungen gewöhnlich vernachlässigt. Informationen über die Bindung erhielt man hauptsächlich aus indirekten spektroskopischen Methoden. Diese beschränkten sich auf die Orientierungen der C-H Bindungen, auf welche durch das Auftreten von bestimmten Schwingungsmoden geschlossen wurde. Eine Bestimmung der genauen Positionen der Atome konnte nicht durchgeführt werden. Somit konnten theoretische Vorhersagen nicht verifiziert werden. Eine NEXAFS Studie [119] postuliert eine um 20° - 25° nach oben gewinkelte C-H Bindung für adsorbiertes Benzol auf Ru(0001). Wie im Abschnitt 5.1.1 gezeigt, weist das adsorbierte Benzol eine leichte Sesselform auf und hat daher nur noch eine C_{3v} Rotationsachse. Die Struktursuche wurde unter Berücksichtigung der folgenden Punkte durchgeführt:

- Als Startgeometrien dienten die in Abschnitt 5.1.1 und 5.1.3 bestimmten Adsorptionsgeometrien der $\sqrt{7}$ und $2\sqrt{3}$ -Strukturen.
- Die isotropen Schwingungsamplituden der Deuteriumatome (die experimentellen Daten wurden unter Einsatz von deuteriertem Benzol gewonnen) wurden denen von Kohlenstoff (0.15 Å) gleichgesetzt. Die Schwingungsamplituden von Kohlenstoff und Ruthenium wurden in den zuvor durchgeführten Strukturanalysen optimiert und übernommen.
- Als C-D Bindungslänge wurde der Gasphasenabstand von 1.09 Å eingesetzt.
- Der Startpunkt der ersten Struktursuche war eine Geometrie mit den Deuteriumatomen in der gleichen Ebene wie die Kohlenstoffatome. In einer zweiten Suche diente eine um 30° nach oben gewinkelte C-D Bindung als Ausgangspunkt.
- Sowohl laterale als auch vertikale Verschiebungen im Benzol unter Beibehaltung einer C_{3v} Rotationssymmetrie wurden erlaubt. In den beiden obersten Rutheniumlagen wurden nur vertikale Parameter optimiert.

Es wurden somit 18 ($\sqrt{7}$) bzw. 20 ($2\sqrt{3}$) Parameter unabhängig voneinander variiert. Bei einem totalen Energieüberlapp von 1905 eV bzw. 2021 eV entspricht dies der Bedingung für einen zuverlässige Strukturanalyse. Unabhängig vom Ausgangspunkt (C-D in der Ebene oder 30° gewinkelt) endeten die Strukturbestimmungen mittels des Simplex Such Algorithmus in identischen Geometrien. Im
Reflex	EÜberlapp	R_p	Reflex	EÜberlapp	R_p
(0,1)	178 eV	0.15	(1,0)	$183 { m eV}$	0.16
(1,1)	$64 \mathrm{eV}$	0.08	(1,1)	$72 \mathrm{eV}$	0.22
$(0, -\frac{1}{2})$	$199 \ \mathrm{eV}$	0.32	(0,2)	$20 \ \mathrm{eV}$	0.34
$\left(\frac{1}{3}, \frac{\overline{1}}{3}\right)$	$219~{\rm eV}$	0.53	$(\frac{2}{7}, \frac{1}{7})$	$219~{\rm eV}$	0.27
$(-\frac{5}{6},\frac{1}{6})$	$206~{\rm eV}$	0.30	$(\frac{\dot{4}}{7},\frac{\dot{1}}{7})$	$217 \ \mathrm{eV}$	0.35
$(-1, \frac{1}{2})$	$196~{\rm eV}$	0.24	$(\frac{\dot{4}}{7},\frac{\dot{2}}{7})$	$208~{\rm eV}$	0.19
$(-\frac{5}{6},\frac{7}{6})$	$177 \ \mathrm{eV}$	0.21	$(\frac{5}{7}, \frac{3}{7})$	$183 \ \mathrm{eV}$	0.15
$(\frac{8}{6}, -\frac{2}{3})$	$168 \ \mathrm{eV}$	0.34	$\left(\frac{\dot{6}}{7},\frac{\dot{3}}{7}\right)$	$168 \ \mathrm{eV}$	0.18
$(\frac{1}{6}, \frac{7}{6})$	$149~{\rm eV}$	0.25	$(\frac{2}{7}, \frac{8}{7})$	$144 \mathrm{eV}$	0.17
$(-1, -\frac{1}{2})$	$137~{ m eV}$	0.21	$(\frac{6}{7}, \frac{5}{7})$	$133 \ \mathrm{eV}$	0.16
$\left(-\frac{5}{6},-\frac{5}{6}\right)$	$117 \ \mathrm{eV}$	0.31	$\left(\frac{\dot{8}}{7},\frac{\dot{4}}{7}\right)$	$111 \mathrm{eV}$	0.30
$(-\frac{11}{6},\frac{7}{6})$	$89 \mathrm{eV}$	0.15	$(\frac{1}{7}, \frac{11}{7})$	$85 \mathrm{eV}$	0.71
$(-\frac{11}{6},\frac{1}{6})$	$71 \mathrm{eV}$	0.21	$(\frac{4}{7}, \frac{9}{7})$	$89 \mathrm{eV}$	0.32
$\left(-\frac{5}{6},\frac{13}{6}\right)$	$31 \mathrm{eV}$	0.44	$(\frac{11}{7}, \frac{2}{7})$	$73~{ m eV}$	0.37
$\left(-\frac{11}{6},\frac{13}{6}\right)$	$20 \ \mathrm{eV}$	0.35			
	$2021~{\rm eV}$	0.28		$1905~{\rm eV}$	0.25

Tabelle 5.10: C_6D_6 auf Ru(0001).

(a) $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$.

(b)
$$p(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R 19^{\circ}$$
.

Falle der $2\sqrt{3}$ -Struktur konnte der R-Faktor deutlich von $R_p = 0.32$ (ohne D) auf 0.28 ± 0.04 (mit D) verbessert werden. Diese Verbesserung liegt in der Größe des statistischen Fehlers des Pendry R-Faktors. Für einen Energieüberlapp von 2021 eV ergibt sich dieser, nach Pendry's Abschätzung [29], zu 12.7%. Der R-Faktor der Startgeometrie, d.h. die 'bestfit'-Geometrie aus Abschnitt 5.1.3 inklusive Deuteriumatome¹, betrug $R_p = 0.33 \pm 0.04$ ('bestfit' + D, nicht optimiert).

Für die $\sqrt{7}$ -Überstruktur konnte der R-Faktor lediglich um 0.02 auf $R_p = 0.25 \pm 0.03$ verkleinert werden. Der Fehler des Pendry R-Faktors beträgt hierbei 13.0%. Die R-Faktoren von verschiedenen Startgeometrien, basierend auf den in Abschnitt 5.1.1 gefundenen Geometrien, lagen jeweils zwischen 0.28 und 0.29, also geringfügig oberhalb der Fehlergrenze des erreichten R-Faktors. Die theoretischen IV-Kurven der 'bestfit'-Geometrie unter Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung der Deuteriumatome unterscheiden sich am deutlichsten in den relativen Intensi-

 $^{^1 \}rm{Die}$ Deuteriumatome wurden mit einem C-D Abstand von 1.09 Å in gleicher vertikaler Höhe wie der Kohlenstoff eingefügt.

täten der Überstrukturreflexe. Dadurch sind Peaks, die bei Vernachlässigung von Deuterium nur als Schulter auftreten, stärker ausgeprägt (z.B. (2/7,8/7) 160 eV und (5/7,3/7) 100 eV in Abb. 5.16; oder (1/3,1/3) 75 eV in Abb. 5.17). Ein Vergleich zwischen den theoretischen IV-Kurven mit und ohne Deuterium liefert einen R-Faktor von 0.12. Die R-Faktoren der Grundstrukturreflexe liegen dabei zwischen 0.03 und 0.06, die IV-Kurven integraler Ordnung weisen somit kaum Unterschiede auf. Im Energiebereich größer 200 eV findet man auch in den IV-Kurven der Überstrukturreflexe kaum noch Unterschiede.

Vergleicht man die Geometrie inklusive D-Atome mit denen aus den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.3 stellt man fest, dass die Positionen der Rutheniumatome innerhalb 0.02 Å identisch sind. Einzig das Atom unter dem hcp Adsorptionsplatz in der zweiten Rutheniumlage ist merklich erhöht. Die vertikalen und lateralen Verschiebungen der Kohlenstoffatome entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls den zuvor gefundenen Werten (vergleiche Tabelle 5.11 mit 5.5 und Tabelle 5.12 mit 5.9). Die Orientierung der beiden voneinander unabhängigen C-D Bindungen ist deutlich unterschiedlich. Sowohl in der $\sqrt{7}$ als auch in der $2\sqrt{3}$ Struktur findet man eine C-D Bindung, die mit 23.5° bzw. 27.2° nach oben zeigt. Die zweite C-D Bindung ist mit 8.9° bzw. 5.2° weit weniger gewinkelt. Für die Bindungslängen findet man Werte nahe dem Gasphasenabstand von 1.09 Å (1.09 Å für $\sqrt{7}$ und 1.13 Å für $2\sqrt{3}$) für die stärker gewinkelte Bindung, und deutlich längere Bindungen um ca. 1.25 Å für die weniger erhöhten D-Atome. Man findet demnach auch für die Deuteriumatome eine Art Kronenform, jedoch stärker ausgeprägt als für die Kohlenstoffatome. Die vertikale Distanz zwischen zwei verschiedenen D-Atomen beträgt 0.31 Å ($\sqrt{7}$) bzw. 0.47 Å ($2\sqrt{3}$). In beiden Überstrukturen beobachtet man ein laterale Verschiebung eines der unabhängigen D-Atome aus der idealen Position, was einer Paarbildung von jeweils zwei Atomen gleichkommt (siehe Abbildung 5.15(a) und 5.15(b)). Letztere Beobachtung ist jedoch mit einem sehr großen Fehler behaftet (± 0.5 Å, siehe Ergebnistabellen 5.11 und 5.12 auf Seite 109 und 110).

Im Folgenden wird die Struktur der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ dem Ergebnis einer DFT Rechnung [100] zur selbigen gegenübergestellt. Die Positionen der Ru-Atome und der C-Atome in den einzelnen Lagen sind innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Untersuchungen nahezu gleich. Differenzen findet man bei Betrachtung des Lagenabstandes zwischen der obersten Ru-Lage und Benzol. Während dieser hier bei 2.04 Å liegt ist er nach dem DFT Ergebnis mit 2.10 Å deutlich größer. In der DFT Rechnung ermittelte man des Weiteren eine C-D Bindungslänge von 1.08 Å bzw. 1.09 Å, was nur in einem Wert in guter Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Ergebnis ist. Die C-C Abstände sind mit 1.43 Å und 1.42 Å zwar ebenso expandiert, jedoch fast identisch für beide symmetrieunabhängigen



Abbildung 5.13: Die ermittelte Geometrie der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ} - (C_6D_6)$ Überstruktur



Abbildung 5.14: Die ermittelte Geometrie der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30 - (C_6D_6)$ Überstruktur

Bindungen. Die LEED Ergebnisse zeigen im Mittel zwar den gleichen Wert auf, jedoch ist hier ein Abstand stärker expandiert (1.46 Å) wobei der andere dem Gasphasenabstand (1.39 Å) entspricht. Die DFT Rechnung gibt auch die stärker ausgeprägte Sesselform der D-Atome wieder, mit einem vertikalen Abstand von



Abbildung 5.15: Verzerrung der Benzol Moleküle in der $\sqrt{7}$ und $2\sqrt{3}$ -Struktur auf der Ruthenium(0001) Oberfläche. Jeweils drei der C-C Bindungen entsprechen annähernd dem Gasphase Abstand mit 1.39 Å, wohingegen die anderen leicht expandiert sind (1.46 Å bzw. 1.47 Å).

0.20 Å (0.31 Å LEED). Der C-D Bindungswinkel ist mit 22° und 9° ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der LEED Strukturanalyse. Jedoch findet man keine laterale Verschiebung der D-Atome, also keine Paarbildung von jeweils zwei Atomen.

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]		average z [Å]
	•	benzene layer			6.325
D_1	2.140	(± 0.5) -1.162 (± 0.5)	6.792	(± 0.17)	
D_1	-0.064	2.435	6.792		
D_1	-2.076	-1.273	6.792		
D_2	1.888	(± 0.5) 1.777 (± 0.5)	6.484	(± 0.18)	
D_2	-2.483	0.746	6.484		
D_2	0.595	-2.523	6.484		
		C–H (a) 1.25 Å	8.9°		
		C–H (b) 1.09 Å	23.5°		
C_1	1.260	(± 0.5) -0.697 (± 0.5)	6.359	(± 0.06)	
C_1	-0.026	1.440	6.359		
C_1	-1.234	-0.743	6.359		$d_{A1} =$
C_2	1.189	(± 0.5) 0.763 (± 0.5)	6.292	(± 0.06)	2.09
C_2	-1.255	0.649	6.292		
C_2	0.066	-1.411	6.292		
		C–C (a) 1.39 Å	2.8°		
		C–C (b) 1.46 Å	2.6°		
	•	1st Ru layer			4.233
Ru ₁	1.353	-0.781	4.250	(± 0.035)	
Ru_1	5.410	1.562	4.250		
Ru_1	5.410	-3.123	4.250		$d_{12} =$
Ru_2	9.468	-0.781	4.229	(± 0.042)	2.05
Ru_2	6.763	-0.781	4.229		
Ru_2	8.115	-3.123	4.229		
Ru_3	4.058	-0.781	4.193	(± 0.065)	
	•	2nd Ru layer			2.178
Ru_4	9.468	-2.342	2.193	(± 0.061)	
Ru_4	8.115	0.000	2.193		
Ru_4	6.763	-2.342	2.193		$d_{23} =$
Ru_5	5.410	0.000	2.166	(± 0.055)	2.18
Ru_5	2.705	0.000	2.166		
Ru_5	4.058	-2.342	2.166		
Ru_6	0.000	0.000	2.171	(± 0.135)	
		3rd Ru layer		,	0.000
Ru	0.000	1.5617	0.000		

Tabelle 5.11: Geometrieparameter der favorisierten $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19° Struktur von Benzol auf Ru(0001). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

Atom	x [Å]	у	[Å]		z [Å]		average z [Å]
		benzene	e laye	r			6.314
H_1	-0.156	(± 0.5) 2.	606	(± 0.5)	6.399	(± 0.2)	
H_1	2.335	-1.	168		6.399		
H_1	-2.179	-1.	438		6.399		
H_2	-0.342	(± 0.5) -2.	370	(± 0.5)	6.869	(± 0.2)	
H_2	2.223	0.	889	. ,	6.869	. ,	
H_2	-1.881	1.	481		6.869		
		С–Н (а)	1.08	8 Å	28.6°		
		C–H (b)	1.2	24 Å	5.4°		
C_1	0.014	(± 0.2) -1.	489	(± 0.2)	6.350	(± 0.07)	
C_1	1.282	0.	757		6.350		
C_1	-1.297	0.	732		6.350		$d_{A1} =$
C_2	-0.077	(± 0.2) 1.	370	(± 0.2)	6.279	(± 0.07)	2.08
C_2	1.122	-0.	618		6.279		
C_2	-1.148	-0.	752		6.279		
		C–C (a)	1.4	1 Å	2.8°		
		C-C (b)	1.4	49 Å	2.7°		
		$1 { m st} { m Ru}$	layer				4.231
		$1 { m st} \ { m Ru}$	layer				4.231
Ru ₁	0.000	7.	809		4.239	(± 0.05)	
Ru_1	1.353	0.	781		4.239		
Ru_1	6.763	5.	466		4.239		
Ru_2	5.410	7.	809		4.224	(± 0.05)	
Ru_2	4.058	10.	151		4.224		
Ru_2	6.763	10.	151		4.224		$d_{12} =$
Ru_3	4.058	5.	466		4.231	(± 0.05)	2.10
Ru_3	2.705	3.	123		4.231		
Ru_3	1.353	5.	466		4.231		
Ru_4	2.705	7.	809		4.228	(± 0.05)	
Ru_4	5.410	3.	123		4.228		
Ru_4	0.000	3.	123		4.228		
		2nd Ru	ı layer	r			2.132
Ru_5	5.410	9.	370		2.139	(± 0.07)	
Ru_5	2.705	4.	685		2.139		
Ru_6	1.353	2.	343		2.134	(± 0.07)	
Ru_6	1.353	7.	029		2.134		
Ru_6	2.705	9.	370		2.134		
Ru_6	5.410	4.	685		2.134		$d_{23} =$
Ru_6	6.763	7.	029		2.134		2.13
Ru_6	6.763	11.	713		2.134		
Ru_7	0.000	4.	685		2.135	(± 0.07)	
Ru_7	4.058	2.	343		2.135		
Ru_7	4.058	7.	029		2.135		
Ru_8	0.000	0.	000		2.094	(± 0.13)	
		3rd Ru	layer	•			0.000
Ru	0.000	-1.5	617		0.000		

Tabelle 5.12: Geometrieparameter der favorisierten $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur von Benzol auf Ru(0001). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.



Abbildung 5.16: Eine Auswahl an experimentellen IV-Kurven der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ} - (C_6D_6)$ Überstruktur mit den zugehörenden theoretischen Kurven der bestimmten Adsorptionsgeometrien. Unter den einzelnen Indizes ist die durch Berücksichtigung der D-Atome erzielte Verbesserung im spezifischen R-Faktor angegeben.



Abbildung 5.17: Eine Auswahl an experimentellen IV-Kurven der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30 - (C_6D_6)$ Überstruktur mit den zugehörenden theoretischen Kurven der bestimmten Adsorptionsgeometrien. Unter den einzelnen Indizes ist die durch Berücksichtigung der D-Atome erzielte Verbesserung im spezifischen R-Faktor angegeben.

5.2 Benzol auf Nickel(111)

Benzol auf Ni(111) war Bestandteil vieler vorangegangener Untersuchungen. Demuth et al. [12, 13] berichteten erstmals von einer nicht dissoziativen Adsorption von Benzol auf Ubergangsmetalloberflächen. Erste energetische Betrachtungen mittels der 'extended Hückel theory' ergaben eine Bindungsenergie von 44 kJ/mol auf Ni(111). Das Modell favorisierte eine Adsorption auf einem hcp Platz [120]. Schwingungsspektroskopische Messungen unter Anwendung der Symmetrieauswahlregeln zeigen, dass Benzol auf den dicht gepackten Übergangsmetalloberflächen planar adsorbiert ist [121, 122]. Erst Steinrück et al. [101, 105, 123, 124] konnten zusätzlich die azimutale Orientierung von Benzol (C_6D_6) mittels ARUPS bestimmen. Des weiteren konnte gezeigt werden, dass die Moleküle ihre azimutale Orientierung beim Übergang zu einer weniger dichtgepackten Schicht ändern. Unter Einsatz von strukturbestimmenden Beugungsmethoden wie PED [95] und LEED-IV [97] fand man eine Adsorption auf einem hcp Platz in der Sättigungsbedeckung ($\sqrt{7}$, $\Theta = 0.143$ ML). Bei niedrigeren Bedeckungen adsorbiert Benzol dagegen auf einem 'bridge' Platz dessen Orientierung um 30° gedreht gegenüber der Adsorption in der $\sqrt{7}$ Phase ist [95]. Neuere Rechnungen am System $C_6H_6/Ni(111)$ mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) favorisieren jedoch eine Adsorption auf einem Brückenplatz mit Orientierung in [112]-Richtung [125, 126]. Die DFT Ergebnisse und die Resultate der früheren LEED Rechnungen [97], welche eine 'bridge' Adsorptionsgeometrie aufgrund der starken Verzerrung des Moleküls ausschlossen, gaben Anlass, die Adsorptionsgeometrie nochmals zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird daher die Adsorption auf bridge[112] sowie hcp[110] untersucht, die in der LEED-IV-Analyse von Held et al. [97] einen in den Fehlergrenzen identischen R-Faktor liefern. Aus sterischen Gründen (weniger Überlapp zwischen den Benzol Molekülen) und wegen der starken Verzerrung der Moleküle in der gefundenen 'bridge' Geometrie, wurde eine Adsorption auf einem hcp Platz favorisiert. Alle anderen möglichen Adsorptionsplätze (es gibt acht hochsymmetrische Adsorptionsplätze auf der Ni(111) Oberfläche; siehe Seite 98 Abb. 5.8) wurden schon in den früher durchgeführten Strukturanalysen ausgeschlossen und daher in dieser Arbeit nicht mehr berücksichtigt. Die erwähnten DFT Rechnungen [125, 126] erhalten im Widerspruch zu den LEED-IV [97] und PED [95] Untersuchungen ein Energie Minimum für 'bridge' Adsorption. Das besondere in dieser Arbeit ist, dass einmal C_6H_6 dann C_6D_6 adsorbiert und gemessen wurde. In den experimentellen Arbeiten [97, 105, 123] wurde das deuterierte Molekül verwendet. Eine experimentelle Untersuchung beider Moleküle könnte zu Klärung von Unterschieden hilfreich sein. Ein weiterer Vorteil dieser Arbeit ist der für eine IV-Analyse dieser Art relative große Datensatz von ca. 2800 eV Energieüberlapp in den IV-Kurven. Diesen Datensatz ermöglichte der Umstand, dass bei den präparierten Überstrukturen meist ein Besetzungsverhältnis zwischen den beiden verschiedenen Domänen der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -Struktur von 80:20 bzw. 90:10 vorlag. Eine Grund für diese Beobachtung könnte ein nicht exakt geschnittener Kristall sein, der Terrassen einer bestimmten Breite aufweist. Sind die Stufen auf dem Kristall hauptsächlich in eine Richtung orientiert, kann bei Annahme einer bestimmten Orientierung des Moleküls bezüglich dieser Stufenkanten eine Domäne bevorzugt besetzt werden. Dies erleichterte die Datenaufnahme erheblich, da die LEED-Reflexe der schwach besetzten Domäne kaum beobachtbar waren und somit

- sich die Anzahl der Reflexe fast halbierte
- man keine sich sehr nahe kommenden Reflexe zu beachten hatte
- ein wesentlich besseres Signal-zu-Untergrund Verhältnis vorlag.

Ein weiterer Unterschied zur früheren IV-Analyse ist die Temperatur während der Datenaufnahme. In dieser Arbeit wurden die Daten bei einer Probentemperatur von 85 K gewonnen, im Gegensatz zu ca. 160 K in der Arbeit von Held et al. [97]. Das Signal zu Untergrund Verhältnis sollte daher in der hier vorliegenden Arbeit etwas besser sein, da die Benzolmoleküle bei 85 K weniger beweglich sind. Der Debye-Waller-Faktor der Schwingungen, welche zu einer schlechteren Lokalisation des eigentlichen Streuzentrums führen, berücksichtigt, wird mit zunehmender Temperatur größer und mindert die Interferenz.

Am Ende dieses Kapitels werden entgegen der sonst üblichen Vorgehensweise auch die Wasserstoff-Atome in der IV-Analyse berücksichtigt. Wie schon im Abschnitt 5.1.4 bei der Analyse von Benzol auf Ru(0001) [100] gesehen, ist es möglich, den R-Faktor signifikant, d.h. außerhalb der Fehlergrenzen zu verkleinern und somit die Position der Wasserstoffatome (Bindungswinkel, Bindungslänge) zu bestimmen.

5.2.1 C_6D_6 auf Nickel(111)

Viele experimentellen Arbeiten von Benzol auf Ni(111) wurden mit deuteriertem Benzol (C_6D_6) durchgeführt. Dabei konnte man die Dissoziation von Benzol über die begleitende Desorption von Deuterium mit einem Massenspektrometer untergrundfrei beobachten. Auch in der Schwingungsspektroskopie ist es üblich deuterierte Moleküle zu verwenden, da über die Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen Moden mit starker Beteiligung der Wasserstoffatome (z.B. C-H Streckschwingung) einfach identifiziert werden können [127].

Zur Präparation der $\sqrt{7}$ -Überstruktur wurden etwa 2.4 L deuteriertes Benzol bei 85 K Probentemperatur dosiert. Wie aus anderen Arbeiten bekannt, bildet Benzol dicke Multilagen aus [101]. Diese Lagen desorbieren vollständig bei ca. 150 K. Nach Tempern auf 220 K erhält man eine scharfe $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -Überstruktur, deren Bedeckung mit 0.143 ML der Sättigungsbedeckung von Benzol auf Ni(111) entspricht. Ein typisches TPD-Spektrum von Benzol auf Ni(111) ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Der scharfe Desorptionspeak von Benzol bei ca. 290



Abbildung 5.18: Vergleich zwischen den TPD-Spektren von C_6D_6 und C_6H_6 auf Ni(111). Ausgangspunkt war jeweils eine $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Überstruktur.

K wurde mit der Desorption der überschüssigen Moleküle aus der Komprimierten $\sqrt{7}$ Phase erklärt. Im überhitzten Zustand desorbieren ca. 0.04 ML aus dieser Lage explosionsartig und erlauben den anderen Molekülen eine energetisch günstigere Anordnung [101, 128]. Das anschließende Plateau im TPD zeigt eine langsame Desorption von Benzol auf einer nun wenig bedeckten Oberfläche, wobei ein Teil des chemisch über die π -Bindungen stark haftenden Benzols dissoziiert und carbidischer Kohlenstoff auf der Oberfläche zurück bleibt. Letztere Tatsache wurde anhand von begleitenden D_2 -Desorptionsspektren, die ihren Desorptionspeak bei 430 K aufweisen, gezeigt. In dieser Arbeit wurden TPD-Spektren beider Spezi-

es $(C_6D_6 \text{ und } C_6H_6)$ aufgezeichnet. Da die Messvorrichtung identisch ist lassen sich die Spektren sehr einfach miteinander vergleichen. Das Plateau von C_6D_6 ist eindeutig länger (bis 450 K) als das von C_6H_6 (bis 430 K) wie in Abbildung 5.18 zusehen ist. Da sich die die markanten Desorptionspeaks bei 290 K nicht unterscheiden, kann man von einer nahezu identischen Detektionswahrscheinlichkeit im Massenspektrometer ausgehen. In beiden Fällen war der Ausgangspunkt der Messung eine scharfe p $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ -Überstruktur. Man kann den Unterschied in den Flächen der beiden Spektren erklären mit einer erst bei höheren Temperaturen einsetzenden Dissoziation von C_6D_6 aufgrund der höheren Stabilität der C-D-Bindung im Vergleich zur C-H-Bindung. Diese Beobachtung nennt man einen kinetischen Isotopeneffekt [127]. Durch die Deuterierung konnte aufgrund der Veränderung der Nullpunktsschwingungsenergie der C-D Bindung die Energie des Eduktes einer chemischen Reaktion herabgesetzt werden. Für den Bruch der C-D Bindung erhält man danach eine um den Faktor $\approx \frac{1}{7}$ erniedrigte Geschwindigkeitskonstante, wenn alle anderen Bedingungen (Zustandssummen, Temperatur) konstant gehalten werden [127]. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Desorptionsmaxima von H_2 bzw. D_2 wider. Das Maximum der H-Desorption liegt aufgrund der früher einsetzenden Dissoziation bei 430 K (siehe Abbildung 5.18), das der D-Desorption ist hingegen um ca. 25 K nach 455 K [128, 129] verschoben.

Wie schon bemerkt, wurden in den LEED-IV Untersuchungen von C_6D_6 nur die beiden zur Diskussion stehenden Adsorptionsplätze hcp[110] (siehe Abb. 5.20) und bridge $[11\overline{2}]$ getestet. Als Startgeometrie diente eine der Arbeit von Held et al. [97] entliehene Struktur für die Besetzung von hcp[110]. Als Startgeometrie für den bridge[112] Adsorptionsplatz wurde die selbige nur geringfügig modifiziert. da die aus obiger Veröffentlichung [97] stark verzerrt war. Für die erste Suche wurden die C-Atome des Benzols und den ersten beiden Ni-Lagen nur in z. d.h. senkrecht zur Oberfläche variiert. Für die hcp-Adsorption konnte eine 3-fache Rotationssymmetrie angenommen werden, was die Anzahl der freien Parameter erheblich reduziert. Alle nicht geometrischen Parameter, wie die Streupotentiale und die Schwingungsamplituden waren in beiden Rechnungen identisch. Nachfolgende Tabelle 5.13 gibt eine Übersicht auf die Resultate dieser Rechnungen. Nach dieser ersten Suche wurde die Geometrie des favorisierten hcp Adsorptionsplatzes nochmals verfeinert indem auch eine Relaxation parallel zur Oberfläche für Benzol sowie der obersten Ni-Lage erlaubt wurde. Die Optimierung dieser 20 freien Parameter ergab unter Anwendung des Simplex-Such-Algorithmus einen R-Faktor von $R_p = 0.22$ (Pendry R-Faktor) Tabelle 5.14 listet die R-Faktoren der Struktursuche aufgeschlüsselt nach den einzelnen IV-Kurven auf. Es ergab sich ein Energieüberlapp von 2789 eV was einen RR-Faktor von 10.7 % zur Fol-

A ds or ption splatz	Energieüberlapp	freie Parameter	R_p
$\mathrm{hcp}[ar{1}10]$	$2790~{\rm eV}$	8	0.281
$\mathrm{bridge}[11ar{2}]$	$2790~{\rm eV}$	20	0.380

Tabelle 5.13: Ergebnisse der z-Variation von C_6D_6 auf Ni(111).

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(1,0)	$182.5 \mathrm{eV}$	0.24
(0,1)	$182.5~{\rm eV}$	0.12
(1,1)	$22.5 \mathrm{eV}$	0.20
$(\frac{2}{7},\frac{1}{7})$	$140.0~{\rm eV}$	0.20
$(\frac{1}{7}, \frac{2}{7})$	$140.0~{\rm eV}$	0.24
$(\frac{4}{7},\frac{1}{7})$	$217.0~{\rm eV}$	0.37
$(\frac{1}{7}, \frac{4}{7})$	$217.0~{\rm eV}$	0.17
$(\frac{2}{7},\frac{4}{7})$	$207.0~{\rm eV}$	0.15
$(\frac{4}{7},\frac{2}{7})$	$207.0~{\rm eV}$	0.20
$(\frac{3}{7},\frac{5}{7})$	$177.0~{\rm eV}$	0.28
$(\frac{5}{7},\frac{3}{7})$	$177.0~{\rm eV}$	0.25
$(\frac{3}{7},\frac{6}{7})$	$154.0~{\rm eV}$	0.19
$(\frac{6}{7},\frac{3}{7})$	$154.0~{\rm eV}$	0.18
$(\frac{5}{7},\frac{6}{7})$	$97.0 \ \mathrm{eV}$	0.17
$\left(\frac{\dot{6}}{7},\frac{\dot{5}}{7}\right)$	$97.0 \ \mathrm{eV}$	0.22
$(\frac{8}{7},\frac{2}{7})$	$113.0 \ \mathrm{eV}$	0.18
$(\frac{2}{7},\frac{8}{7})$	$96.0 \mathrm{eV}$	0.43
$\left(\frac{\dot{9}}{7},\frac{\dot{1}}{7}\right)$	$113.0~{\rm eV}$	0.30
$\left(\frac{\dot{1}}{7},\frac{\dot{9}}{7}\right)$	$96.0 \mathrm{eV}$	0.11
	$2789.5 \mathrm{eV}$	0.22

Tabelle 5.14: Die zur Strukturfindung von C_6D_6 auf Ni(111) in der $\sqrt{7}$ -Struktur herangezogenen LEED-Reflexe.

ge hat. Die dabei ermittelte Geometrie ist in Abbildung 5.19 dargestellt und die genauen Ergebnisse in Tabelle 5.15 aufgelistet. Im Vergleich zu Benzol auf Ru(0001) findet man hier ein um 30° gedrehtes Molekül. Dieser Effekt könnte eine Folge der kleineren Gitterkonstante von Ni(111) in Verhältnis zu Ru(0001) sein. Durch eine Drehung um 30° erhöht sich das Platzangebot des Moleküls, da in dieser Orientierung die Deuteriumatome wie die Zähne von Zahnrädern in die Lücken zwischen den Deuteriumatomen der Nachbarmoleküle einrasten. Dadurch wird die repulsive Wechselwirkung abgeschwächt und die Adsorption stabilisiert.

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA}\right]$	$\mathbf{z}_{average}[\text{\AA}]$
			benze	ene layer				6.133
C1	0.724	(± 0.060)	1.258	(± 0.052)	6.139	(± 0.033)	0.060	
C_1	0.727	(± 0.060)	-1.256	(± 0.052)	6.139	(± 0.033)	0.060	
C_1	-1.451	(± 0.060)	-0.001	(± 0.052)	6.139	(± 0.033)	0.060	$d_{A1} =$
C_2	1.449	(± 0.064)	-0.005	(± 0.069)	6.126	(± 0.032)	0.060	2.06
C_2	-0.728	(± 0.064)	-1.252	(± 0.069)	6.126	(± 0.032)	0.060	
C_2	-0.720	(± 0.064)	1.257	(± 0.069)	6.126	(± 0.032)	0.060	
			C-C (a)	$1.44~{ m \AA}$				
			C-C (b)	$1.45~{ m \AA}$				
			$1 { m st}$]	Ni layer				4.076
Ni ₁	0.006	(± 0.046)	-1.487	(± 0.056)	4.162	(± 0.035)	0.043	
Ni_1	1.285	(± 0.046)	0.749	(± 0.056)	4.162	(± 0.035)	0.043	
Ni_1	-1.291	(± 0.046)	-0.738	(± 0.056)	4.162	(± 0.035)	0.043	$d_{12} =$
Ni_2	0.003	(± 0.050)	2.886	(± 0.057)	4.021	(± 0.024)	0.043	2.03
Ni_2	2.498	(± 0.050)	-1.445	(± 0.057)	4.021	(± 0.024)	0.043	
Ni_2	-2.501	(± 0.050)	-1.441	(± 0.057)	4.021	(± 0.024)	0.043	
Ni ₃	-2.490		2.875		3.980	(± 0.033)	0.043	
			2nd	Ni layer				2.047
Ni_4	2.538	(± 0.067)	0.008	(± 0.061)	2.032	(± 0.029)	0.043	
Ni_4	-1.262	(± 0.067)	-2.202	(± 0.061)	2.032	(± 0.029)	0.043	
Ni_4	-1.275	(± 0.067)	2.194	(± 0.061)	2.032	(± 0.029)	0.043	$d_{23} =$
Ni_5	-2.500	(± 0.070)	-0.002	(± 0.069)	2.046	(± 0.033)	0.043	2.05
Ni_5	1.248	(± 0.070)	2.166	(± 0.069)	2.046	(± 0.033)	0.043	
Ni_5	1.252	(± 0.070)	-2.164	(± 0.069)	2.046	(± 0.033)	0.043	
Ni_6	0.000		0.000		2.091	(± 0.095)	0.043	
			3rd	Ni layer				0.000
Ni	0.000		1.4376		0.000		0.043	

^aisotropic root mean square displacements

Tabelle 5.15: Geometrieparameter der favorisierten $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19^{\circ}$ -Struktur von $C_6 D_6$ auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

Durch die Drehung um 30° ändert sich die Koordination der Moleküle in Relation zum Substrat gegenüber der Adsorption auf Ru(0001). Im Fall von C_6D_6 auf Ni(111) wird die Position der Kohlenstoffatome in Bezug auf die Unterlage identisch. Dies spiegelt sich direkt in den LEED-Ergebnissen wider. Die vertikalen Verschiebungen im Molekül sind vernachlässigbar klein, d.h. der aromatische Charakter bleibt vollständig erhalten [105, 123]. Die vertikalen Verschiebungen in den obersten Nickellagen sind jedoch mit 0.18 Å deutlich größer als im Falle von Ru(0001). Nickelatome direkt unterhalb des Benzol Moleküls werden stark angehoben bzw. die nicht direkt mit dem Molekül in Verbindung stehenden



Abbildung 5.19: Die ermittelte Geometrie der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur von C_6D_6 auf Ni(111).



Abbildung 5.20: Die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur. von C_6D_6 auf der Ni(111) Ober-fläche.

abgesenkt. Im Gegensatz zum oft beobachteten Phänomen, dass Atome in der zweiten Lage eine umgekehrte vertikale Verschiebung aufweisen, als die direkt darüberliegenden, kommt es hier zu einer gleichartigen Korrugation in der zweiten Nickellage. Die Lagenschwerpunkte sind im Vergleich zum Substrat Lagenabstand von 2.033 Å kaum verändert. Ein verminderter Ladungstransfer vom elektropositiven Benzol zum Ni-Substrat könnte ein Grund hierfür sein. Der laterale Abstand der Kohlenstoffatome im Benzol ist mit 1.44 Å bzw. 1.45 Å für die beiden symmetrieunabhängigen C-C Bindungen etwas expandiert (Gasphase 1.39 Å).

5.2.2 C_6H_6 auf Nickel(111)

Wie im vorherigen Abschnitt geschen, adsorbiert C_6D_6 auf einem hcp[$\bar{1}10$] Platz. Dies ist in Übereinstimmung mit einem der Ergebnisse der LEED-IV Rechnungen von Held et al. [97] für C_6H_6 , aber konträr zu den beiden DFT-Rechnungen von Yamagishi et al. [125] und Mittendorfer et al. [126]. Diese finden übereinstimmend eine bridge[11 $\bar{2}$] Geometrie als die stabilste Adsorptionsgeometrie. Wie schon in den TPD-Spektren (siehe Abb. 5.18) gezeigt, kann man kleine Unterschiede zwischen den beiden Molekülen ($C_6D_6 \Leftrightarrow C_6H_6$) erkennen. Eine Vorab-Rechnung mit eingeschränktem Parametersatz (Variation senkrecht zur Oberfläche) für die beiden zur Diskussion stehenden Adsorptionsplätze wurde durchgeführt. Alle nichtgeometrischen Parameter, sowie die jeweiligen Startgeometrien sind identisch den Rechnungen für C_6D_6 . Überraschenderweise zeigt für C_6H_6 jedoch die bridge Struktur eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen IV-Kurven. Die er-

Adsorptionsplatz	Energieüberlapp	freie Parameter	R_p					
	erster Datensa	tz						
$hcp[\bar{1}10]$	$2317~{\rm eV}$	8	0.462					
${ m bridge}[11ar{2}]$	$2317~{\rm eV}$	20	0.346					
zweiter Datensatz								
$hcp[\bar{1}10]$	$2809~{\rm eV}$	20	0.464					
${ m bridge}[11ar{2}]$	$2809~{\rm eV}$	32	0.300					

Tabelle 5.16: Ergebnisse der z-Variation von C_6H_6 auf Ni(111).

sten Rechnungen wurden mit einem etwas kleineren experimentellen Datensatz durchgeführt (siehe Tabelle 5.16 oben). Aufgrund des gegensätzlichen Ergebnisses zur C_6D_6 -Adsorption wurde anschließend nochmals eine Messung über einen größeren Energiebereich durchgeführt (die IV-Kurven wurden ebenfalls bei 85 K aufgenommen). Mit dem neuen Datensatz wurden die Rechnungen fortgesetzt, und nun für beide Geometrien auch eine Variation parallel zur Oberfläche für Benzol sowie der obersten Ni-Lage zugelassen. Die Ergebnisse wurden dadurch jedoch nicht stark beeinflusst, wie in Tabelle 5.16 (unten) zu sehen ist, insbesondere bleibt die 'bridge' Struktur die bevorzugte Adsorptionsstruktur.

Die hier favorisierte bridge [112] Position steht im Einklang mit den veröffentlichten DFT-Rechnungen [125, 126], weist jedoch eine wie schon bei Held et al. [97] beobachtete Verzerrung auf. Doch ist die Verzerrung der hier gefundenen Geometrie eher mit einem intakten adsorbierten Benzolmolekül in Einklang zu bringen, wie der genauere Vergleich zeigen wird. Die zuvor gefundene hcp-Position von C_6D_6 erhöht das Platzangebot des Moleküls durch die Ausrichtung der C-C Bindung entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abbildung 5.20, die Orientierung erlaubt das Einrasten der Moleküle). Eine Adsorption auf bridge Plätzen mit der C-C-Bindung entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung hebt diesen Vorteil auf. Aus ARUPS Messungen [105] am System C_6D_6 auf Ni(111) geht hervor, dass im Falle kleiner Bedeckungen das Benzol Molekül entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung orientiert ist. Diese Orientierung ändert sich mit wachsender Bedeckung, also mit abnehmenden Platzangebot. Dieser Wechsel müsste im vorliegenden Fall mit dem Unterschied von Deuterium und Wasserstoff in Verbindung gebracht werden. Tabelle 5.17

Reflex	Energieüberlapp	R_p 'bridge'	R_p 'hcp'
$(1,\!0)$	$176.0 \mathrm{eV}$	0.15	0.33
$^{(0,1)}$	$176.0~{\rm eV}$	0.16	0.17
$(1,\!1)$	$22.5 \ \mathrm{eV}$	0.29	0.16
$(\frac{2}{7}, \frac{1}{7})$	$140.0~{\rm eV}$	0.29	0.52
$(\frac{1}{7}, \frac{2}{7})$	$140.0~{\rm eV}$	0.23	0.43
$(\frac{4}{7}, \frac{1}{7})$	$217.0~{\rm eV}$	0.27	0.73
$(\frac{1}{7}, \frac{4}{7})$	$217.0~{\rm eV}$	0.30	0.41
$(\frac{2}{7},\frac{4}{7})$	$205.0~{\rm eV}$	0.18	0.30
$(\frac{4}{7}, \frac{2}{7})$	$205.0~{\rm eV}$	0.29	0.49
$(\frac{3}{7}, \frac{5}{7})$	$175.0~{\rm eV}$	0.29	0.48
$(\frac{5}{7},\frac{3}{7})$	$175.0~{\rm eV}$	0.36	0.57
$(\frac{3}{7},\frac{6}{7})$	$152.0~{\rm eV}$	0.31	0.38
$(\frac{6}{7},\frac{3}{7})$	$152.0 \mathrm{eV}$	0.36	0.43
$(\frac{5}{7}, \frac{6}{7})$	$102.0~{\rm eV}$	0.20	1.04
$(\frac{6}{7}, \frac{5}{7})$	$102.0~{\rm eV}$	0.52	0.66
$(\frac{8}{7}, \frac{2}{7})$	$113.0~{\rm eV}$	0.22	0.37
$(\frac{2}{7}, \frac{8}{7})$	$113.0~{\rm eV}$	0.27	0.29
$(\frac{9}{7},\frac{1}{7})$	$113.0~{\rm eV}$	0.79	0.45
$(\frac{1}{7}, \frac{9}{7})$	$113.0 \mathrm{eV}$	0.50	0.54
	2808.5 eV	0.30	0.46

Tabelle 5.17: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe der $\sqrt{7}$ -Struktur von C_6H_6 auf Ni(111).

zeigt die R-Faktoren des Ergebnisses der Struktursuche, aufgeschlüsselt nach den einzelnen IV-Kurven. Der R-Faktor von $R_p = 0.30$ ist verglichen mit $R_p = 0.22$ (C_6D_6) zwar deutlich schlechter, aber im Vergleich mit den Benzolstrukturen auf Ru(0001) ($R_p = 0.32/0.28/0.27$) dennoch von akzeptabler Qualität. Der sehr große Energieüberlapp von 2808 eV (im Gegensatz zu ca. 2000 eV für die Adsorption auf Ruthenium) verbunden mit dem R-Faktor von $R_p = 0.30$ und dem signifikant höheren Wert von 0.46 für die hcp Struktur untermauert zudem die Richtigkeit des Ergebnisses. Die genaue Geometrie des Nickel Substrats unterscheidet sich nur wenig für die beiden Moleküle. Die mittleren Lagenabstände sind mit 2.03 Å und 2.05 Å für die obersten beiden Lagen (vgl. Tabelle 5.18) verglichen mit C_6D_6 gerade vertauscht. Da der Substrat Lagenabstand 2.033 Å beträgt ist somit der Abstand der obersten Lage leicht expandiert. Nickelatome direkt unterhalb des Benzolmoleküls sind ebenso erhöht, wie es für C_6D_6 der Fall war. Der Abstand des Moleküls zur Unterlage beträgt, gemittelt über die Atome in der Einheitszelle, 2.04 Å. Das 'buckling' im Molekül ist deutlich stärker als für C_6D_6 . Die einzelnen C-Atome haben keinen identische Umgebung, was ein Grund für das stärkere 'buckling' sein könnte. Insgesamt ist das Molekül um ca. 7° zur Spiegelebene gedreht. Beachtet man die wirkliche Ausdehnung des Moleküls von 7.36 Å (\parallel C-C) bzw. 5.70 Å (\perp C-C) [130], kommt es in der hier gefundenen Anordnung (siehe Abb. 5.22) zu einem Überlapp der Moleküle. Die Drehung um 7° mindert diesen Überlapp.

In der Dissertation von Huber [129] konnte für Cyclohexan in der $\sqrt{7}$ -Struktur einen Minderung der Symmetrie beobachtet werden. Diese kann man mit einer geringen Verkippung der Molekülebene gegen die Oberfläche erklären. Als Grund dieser Verkippung wurde eine leichte Drehung (ca. 10°) des Moleküls um ein C-Atom, platziert auf einem Lochplatz, angenommen. Dadurch werden die anderen C-Atome etwas aus ihrer hochsymmetrischen Positionen verschoben, woraus die Verkippung aufgrund der geänderten lokalen Umgebung resultiert. Auch in dieser Arbeit kann man neben der Drehung eine geringe Verkippung beobachten. 5 der 6 Bindungslängen im Benzol variieren zwischen 1.39 Å und 1.45 Å, also ein leichte Expansion verglichen mit der Gasphase. Nur eine Bindungslänge fällt mit 1.66 Å etwas aus dem Rahmen, doch ist diese im Gegensatz zu der Bindungslänge von 1.81 Å, bestimmt in der Arbeit von Held et al. [97] noch in einem akzeptablen Bereich (C-C Einfachbindung ≈ 1.54 Å [131]). Die Verzerrung des Moleküls beschränkt sich daher auf die laterale Verschiebung dieses C-Atoms, woraus die Bindungslänge von 1.66 Å resultiert.

Ein Vergleich zwischen den experimentellen IV-Kurven der beiden Moleküle $(C_6D_6 \text{ und } C_6H_6)$ liefert einen Pendry R-Faktor von 0.36. Die Substratreflexe sind mit R-Faktoren zwischen 0.03 und 0.05 dabei nahezu identisch für die verschiedenen Datensätze. Die Überstrukturreflexe müssen sich somit deutlich voneinander unterscheiden, was mit individuellen R-Faktoren zwischen 0.19 und 0.73 dokumentiert wird. Man findet sowohl verschobene Peaks (siehe (1/7,4/7) 110 eV und (1/7,2/7) 110 eV in Abb. 5.23 und 5.24) und auch neue, für das jeweils andere Molekül nicht auftretende Peaks (siehe (3/7,6/7) 170 eV und (6/7,3/7) 150 eV). Für C_6H_6 wurde in einem großen zeitlichen Abstand nochmals ein zweiter Datensatz gewonnen (siehe Tab. 5.16). Der erste Datensatz, welcher unter schlechteren



Abbildung 5.21: Die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur. von C_6H_6 auf der Ni(111) Ober-fläche.



Abbildung 5.22: Die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur. von C_6H_6 auf der Ni(111) Ober-fläche.

Atom	x [Å]	y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA}\right]$	$z_{average}$ [Å]
		benz	ene layer				6.114
C_1	1.381	(± 0.206) 1.288	(± 0.195)	6.113	(± 0.078)	0.050	
C_2	0.179	(± 0.135) 1.998	(± 0.291)	6.164	(± 0.071)	0.050	
C_3	-1.142	(± 0.170) 1.439	(± 0.237)	6.099	(± 0.084)	0.050	$d_{A1} =$
C_4	-1.266	(± 0.176) 0.039	(± 0.219)	6.135	(± 0.069)	0.050	2.04
C_5	-0.180	$(\pm 0.201) -0.926$	(± 0.248)	6.092	(± 0.079)	0.050	
C_6	1.281	$(\pm 0.197) -0.116$	(± 0.196)	6.081	(± 0.084)	0.050	
		C-C (a)	1.39 Å				
		C-C (b)	$1.41~{ m \AA}$				
		C-C (c)	1.43 Å				
		C-C (d)	$1.41~{ m \AA}$				
		C-C (e)	$1.45~{ m \AA}$				
		C-C (f)	1.66 Å				
		1st	Ni layer				4.076
Ni ₁	0.006	-1.437		4.169	(± 0.065)	0.043	
Ni_2	1.245	0.719		4.145	(± 0.078)	0.043	
Ni ₃	-1.245	-0.719		4.095	(± 0.083)	0.043	$d_{12} =$
Ni_4	0.000	2.875		4.114	(± 0.087)	0.043	2.05
Ni_5	2.490	-1.437		4.013	(± 0.060)	0.043	
Ni_6	-2.490	-1.437		4.007	(± 0.060)	0.043	
Ni ₇	-2.490	2.875		3.994	(± 0.051)	0.043	
		2nd	Ni layer				2.031
Ni ₈	2.490	0.000		1.987	(± 0.098)	0.043	
Ni_9	-1.245	-2.156		2.010	(± 0.078)	0.043	
Ni_10	-1.245	2.156		2.037	(± 0.070)	0.043	$d_{23} =$
Ni_11	-2.490	-0.000		2.031	(± 0.073)	0.043	2.03
Ni_12	1.245	2.156		2.045	(± 0.080)	0.043	
Ni_13	1.245	-2.156		2.065	(± 0.061)	0.043	
Ni_14	0.000	0.000		2.047	(± 0.073)	0.043	
		3rd	Ni layer				0.000
Ni	0.000	1.4376		0.000		0.043	

 a isotropic root mean square displacements

Tabelle 5.18: Geometrieparameter der favorisierten $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°-Struktur von C_6H_6 auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

Bedingungen aufgenommen wurde, ist jedoch dem zweiten ähnlich ($R_p = 0.22$) und zeigt ebenso deutliche Unterschiede im Vergleich mit den experimentellen IV-Kurven von C_6D_6 ($R_p = 0.39$). Die 'bestfit'-Geometrien sind den Ergebnissen der DFT Rechnungen [125, 126] jeweils sehr ähnlich. Für C_6D_6 , adsorbiert auf einem hcp[$\bar{1}10$] Platz, findet man für jedes der 6 C-Atome eine identische lokale Umgebung bezüglich des Ni Substrats. In Konsequenz dessen sind keine vertikalen Verschiebungen der C-Atome im Molekül ('buckling') beobachtbar. C_6H_6 dagegen adsorbiert auf einem bridge[$11\bar{2}$] Platz. In Folge dessen ist die lokale Umgebung der einzelnen C-Atome bezüglich des Ni Substrats unterschiedlich. Dies spiegelt sich auch in der 'bestfit'-Geometrie wider, die ein 'buckling' im Molekül von 0.07Å aufweist. Dies ist dem 'buckling' in den Geometrien von Benzol auf Ru(0001) ähnlich (vergleiche Abschnitt 5.1). In beiden Geometrien findet man Ni-Atome mit z-Verschiebungen von 0.18 Å in der obersten Lage, was mit den DFT Ergebnissen gut übereinstimmt (0.18 Å für den Brückenplatz und 0.22 Å bzw. 0.25 Å für eine Adsorption auf hcp [125, 126]).

Die Frage, die sich nun stellt, ist die nach dem Grund für diesen Unterschied in der Adsorptionsgeometrie für C_6D_6 und C_6H_6 . Betrachtet man die TPD Spektren (siehe Abb. 5.18) beider Moleküle, und berücksichtigt das geringe Platzangebot für eine Adsorption auf einem Brückenplatz in der hier gefundenen Orientierung, lässt sich dieser Unterschied nur schwer erklären. Da der Desorptionspeak im TPD Spektrum erst bei 290 K auftritt, könnte man sich vorstellen, dass C_6H_6 im Temperaturbereich unter 200 K eine andere Phase einnimmt. Als Grund für die Phasenänderung scheiden elektronische Wechselwirkungen aus, da die elektronische Konfiguration beider Moleküle identisch ist. Auch geometrische Gründe können bei Betrachtung der Nullpunktsschwingung, die für C_6D_6 aufgrund der höheren Masse von Deuterium eine geringere Amplitude aufweist, kein Grund für einen Platzwechsel sein. Das C_6D_6 Molekül ist danach geringfügig kleiner, nimmt aber schon die Geometrie mit dem maximalen Platzangebot ein. Betrachtet man jedoch die frustrierten Adsorbat-Substrat Schwingungen, welche bei wesentlich niedrigeren Temperaturen angeregt werden, kann man davon ausgehen, dass für C_6D_6 mehr Schwingungen bei gleicher Temperatur angeregt sind. Die höhere Masse hat zur Folge, dass die Frequenzen und dadurch die Energie der Schwingung zu kleineren Werten verschoben werden. Im Bereich niedriger Temperaturen sind somit mehr Schwingungsmoden von C_6D_6 angeregt und somit ist die Entropie dieses Systems erhöht. Aus den DFT Rechnungen kennt man den Unterschied der Bindungsenthalpie pro Molekül für die verschiedenen Adsorptionsplätze (H_{ad} ('bridge') vs. H_{ad} ('hcp') ≈ 0.1 eV [125, 126]). DFT Rechnungen werden bei 0 K durchgeführt. Entropie-Betrachtungen haben somit keinen Einfluss auf das Ergebnis. Bedingung für eine im thermodynamischen Gleichgewicht stehende Konfiguration an der Oberfläche ist, dass der Wert der Gibbs'schen freien Enthalpie ein Minimum einnimmt. Dieser Wert ist über die folgende Relation mit der Entropie und der Enthalpie verknüpft:

$$G = H - T \cdot S$$

Bei 0 K müssten beide Moleküle in der Brückenposition adsorbieren, da diese eine kleinere Enthalpie aufweist [125, 126]. Mit zunehmender Temperatur wächst der Einfluss der Entropie. Da die Entropie für C_6D_6 schneller anwächst, weil bei gleicher Temperatur mehr Schwingungsmoden angeregt werden können, ist es möglich, dass in einem Temperatur Bereich um 200 K der Nachteil der höheren Enthalpie für den hcp Platz über die Entropie bereits ausgeglichen werden kann. Für C_6H_6 müsste diese Phasenänderung dann in einem Bereich zwischen 200 K und 270 K ebenfalls eintreten, was die identischen TPD Spektren erklären würde. Doch um solche thermodynamischen Betrachtungen zu verifizieren, müsste man alle möglichen Schwingungsmoden für die zwei verschiedenen Adsorptionsgeometrien kennen, und die jeweilige Entropie über die Zustandssummen berechnen.



Abbildung 5.23: Experimentelle IV-Kuren $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur. Ein Vergleich zwischen den Kurven von C_6D_6 und C_6H_6 .



Abbildung 5.24: Experimentelle IV-Kurven $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ -Struktur. Ein Vergleich zwischen den Kurven von C_6D_6 und C_6H_6 .

5.2.3 Position der Deuteriumatome in C_6D_6

Wie schon für die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R$ 19-Überstruktur von Benzol auf Ruthenium werden im Folgenden die Deuteriumatome in den LEED-IV-Rechnungen von Benzol (C_6D_6) auf Ni(111) mit einbezogen. Das Interesse hierbei gilt dem Charakter der C-D Bindung im adsorbierten Benzol. Der Unterschied zwischen der Adsorption auf Ruthenium und Nickel ist im 'buckling' der verschiedenen Lagen zu finden. Im Gegensatz zur Benzol Adsorption auf Ruthenium finden wir ein ausgeprägtes 'buckling' in den obersten Nickellagen und ein planares Benzolmolekül. Durch den großen Datensatz im vorliegenden Fall sollte es möglich sein auch die Geometrie der Deuteriumatome mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen und einen detaillierten Vergleich zur Adsorption auf Ruthenium anzustellen.

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(1,0)	$182.5~{\rm eV}$	0.07
(0,1)	$182.5~{\rm eV}$	0.07
(1,1)	$22.5 \ \mathrm{eV}$	0.18
$(\frac{2}{7},\frac{1}{7})$	$140.0~{\rm eV}$	0.19
$(\frac{1}{7}, \frac{2}{7})$	$140.0~{\rm eV}$	0.24
$(\frac{4}{7},\frac{1}{7})$	$217.0~{\rm eV}$	0.25
$(\frac{1}{7}, \frac{4}{7})$	$217.0~{\rm eV}$	0.16
$(\frac{2}{7}, \frac{4}{7})$	$207.0~{\rm eV}$	0.14
$(\frac{4}{7}, \frac{2}{7})$	$207.0~{\rm eV}$	0.26
$(\frac{3}{7}, \frac{5}{7})$	$177.0~{\rm eV}$	0.21
$(\frac{5}{7},\frac{3}{7})$	$177.0~{\rm eV}$	0.27
$(\frac{3}{7},\frac{6}{7})$	$154.0~{\rm eV}$	0.18
$(\frac{6}{7},\frac{3}{7})$	$154.0~{\rm eV}$	0.16
$(\frac{5}{7},\frac{6}{7})$	$97.0~{\rm eV}$	0.39
$(\frac{6}{7}, \frac{5}{7})$	$97.0~{\rm eV}$	0.37
$(\frac{8}{7}, \frac{2}{7})$	$113.0~{\rm eV}$	0.16
$(\frac{2}{7}, \frac{8}{7})$	$96.0 \mathrm{eV}$	0.24
$(\frac{9}{7},\frac{1}{7})$	$113.0~{\rm eV}$	0.25
$(\frac{1}{7}, \frac{9}{7})$	$96.0 \mathrm{eV}$	0.04
	$2789.5 {\rm eV}$	0.19

Tabelle 5.19: Die zur Strukturfindung herangezogenen Reflexe.

Als Startgeometrie wurde das Ergebnis für C_6D_6 auf Ni(111) aus Absatz 5.2.1 verwendet, wobei die Schwingungsamplituden der Kohlenstoffatome nochmals geringfügig korrigiert wurden, was den R-Faktor von 0.22 jedoch nur unmerklich verbesserte. Die Startposition der Deuteriumatome wurde in dieser Geometrie mit einer Bindungslänge von 1.09 Å in der Ebene des Benzolmoleküls gewählt. Für diese Geometrie erhält man einen R-Faktor von 0.246. Im weiteren Verlauf der Suche konvergierte dieser bei 0.195, was im Gegensatz zum Anfangswert von 0.246 einer deutlich außerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 10\%$ liegenden Verbesserung entspricht. Das besondere daran ist, dass sich die Geometrie der Ni-Lagen sowie der Kohlenstoffatome bis auf eine kleine Verringerung der Lagenabstände nicht von der in Absatz 5.2.1 gefundenen unterscheidet (vergl. Abb. 5.19 mit Abb. 5.25). Eine minimale Anhebung der Atome unterhalb des Benzolmoleküls (0.01 Å) verbunden mit

einer Annäherung des Moleküls an das Substrat (0.01 Å), mindert den vertikalen Abstand zwischen dem Benzolmolekül und den darunterliegenden Ni-Atomen um 0.02 Å. Das Nickelatom der zweiten Lage unter dem hcp-Adsorptionsplatz



Abbildung 5.25: Die ermittelte Geometrie der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R \pm 19.1^{\circ}$ Überstruktur von C_6D_6 auf Ni(111) mit Berücksichtigung der Wasserstoffatome.

ist jetzt entgegen den darüberliegenden Atomen etwas abgesenkt. Alle anderen Koordinaten in den Ni-Lagen bleiben gleich. Ebenso bleibt das sehr kleine 'buckling' von 0.01 Å im Benzol unverändert. Für die beiden symmetrieinäquivalenten C-D Bindungen findet man einen Winkel zwischen der Molekülebene und der Bindungsrichtung von 15°. Die zu unterscheidenden D-Atome weisen die entgegengesetzten vertikalen Verschiebungen zu den zugehörigen C-Atomen auf, d.h. der Deuterium-Partner des leicht erhöhten C-Atoms ist im Vergleich zum benachbarten D-Atom erniedrigt. Der gleiche Bindungswinkel ist eine Folge von verschiedenen lateralen Auslenkungen. Die Bindungslänge der beiden symmetrieinäquivalenten D-Atome unterscheidet sich hierbei deutlich. Mit 1.04 Å ist eine Bindung kürzer als der Gasphasenabstand von 1.09 Å, wohingegen die andere mit 1.20 Å eine größere Bindungslänge aufweist.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den aktuellsten DFT Rechnungen [125, 126] findet man eine hervorragende Übereinstimmung der Werte. Dies untermauert die Möglichkeit einer indirekten experimentellen Bestimmung der Wasserstoffpositionen mittels LEED-IV. Da in beiden DFT Rechnungen sowohl die Geometrie des auf bridge[11 $\bar{2}$] sowie auf hcp[$\bar{1}10$] adsorbierten Moleküls dargestellt wurde, ermöglicht dies einen direkten Vergleich der entsprechenden Ergebnisse. Die Adsorptionsenergie pro Molekül ist mit 0.91 eV [125](1.00 eV [126]) für die Adsorption auf bridge[11 $\bar{2}$] am höchsten. Für die Adsorption auf hcp[$\bar{1}10$] wurden Energien von 0.78 eV [125](0.91 eV [126]) errechnet. Der experimentell abgeschätzte Wert [120] liegt bei 0.78 eV. Aufgrund der geringen energetischen Unterschiede und der Bevorzugung einer Adsorption auf $hcp[\bar{1}10]$ in den meisten experimentellen [105, 123, 124, 97, 95] sowie in manchen älteren theoretischen Arbeiten [120], wurde auch diese nicht favorisierte Anordnung detailliert beschrieben. Der aus DFT-Rechnungen bestimmte Winkel liegt mit 19° nur leicht höher als der hier bestimmte mit 15°. Das starke 'buckling' in der obersten Ni-Lage wird mit 0.22 Å [126] bzw. 0.25 Å [125] angegeben. Der hier bestimmte Wert mit 0.18 Å kommt, verglichen mit 0.14 Å aus der Arbeit von Held et al. [97], dem obigen sehr nahe. In außerordentlich guter Übereinstimmung sind die C-C Bindungslängen, welche sich in den DFT Rechnungen im Bereich von 1.42 Å bis 1.45 Å bewegen, und hier zu 1.44 Å und 1.45 Å bestimmt wurden. In der früheren LEED Rechnung wurden noch Bindungslängen bis 1.55 Å bestimmt. Einzig die Bindungslänge der C-D Bindung liegt in dieser Arbeit mit Werten von 1.04 Å und 1.20 Å außerhalb der einheitlich 1.09 Å, resultierend aus den theoretischen Arbeiten [125, 126].

Auf den folgenden Seiten sind einige theoretische IV-Kurven unter Berücksichtigung wie auch Vernachlässigung von Deuterium den experimentellen Kurven gegenübergestellt (siehe Abbildung 5.26 und 5.27). Eine deutliche Verbesserung des R-Faktors konnte dabei für die beiden integralen IV-Kurven in Abbildung 5.26 erzielt werden.

Atom	x [Å]		y [Å]		z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}\left[\mathrm{\AA}\right]$	$z_{average}[A]$
		Hy	vdrogen at	oms of ben	zene			6.408
D_1	-1.209	(± 0.415)	2.329	(± 0.252)	6.419	(± 0.150)	0.060	
D_1	-1.412	(± 0.415)	-2.212	(± 0.252)	6.419	(± 0.150)	0.060	
D_1	2.622	(± 0.415)	-0.117	(± 0.252)	6.419	(± 0.150)	0.060	$d_{A1} =$
D_2	1.204	(± 0.248)	2.128	(± 0.398)	6.398	(± 0.149)	0.060	0.29
D_2	1.241	(± 0.248)	-2.106	(± 0.398)	6.398	(± 0.149)	0.060	
D_2	-2.444	(± 0.248)	-0.021	(± 0.398)	6.398	(± 0.149)	0.060	
		C-H	(a) 1	1.20 Å(14.66)	õ°)			
		C-H	(b) 1	1.04 Å(15.03)	3°)			
		с	arbon ato	ms of benze	ene			6.122
C_1	0.723	(± 0.060)	1.246	(± 0.052)	6.128	(± 0.033)	0.060	
C_1	0.718	(± 0.060)	-1.249	(± 0.052)	6.128	(± 0.033)	0.060	
C_1	-1.441	(± 0.060)	0.028	(± 0.052)	6.128	(± 0.033)	0.060	$d_{A1} =$
C_2	1.455	(± 0.064)	-0.009	(± 0.069)	6.116	(± 0.032)	0.060	2.04
C_2	-0.735	(± 0.064)	-1.255	(± 0.069)	6.116	(± 0.032)	0.060	
C_2	-0.720	(± 0.064)	1.264	(± 0.069)	6.116	(± 0.032)	0.060	
			C-C (a)	1.44 Å				
			C-C (b)	1.45 Å				
			$1 { m st}$]	Ni layer				4.077
Ni_1	0.009	(± 0.046)	-1.498	(± 0.056)	4.166	(± 0.035)	0.043	
Ni_1	1.293	(± 0.046)	0.757	(± 0.056)	4.166	(± 0.035)	0.043	
Ni_1	-1.302	(± 0.046)	-0.741	(± 0.056)	4.166	(± 0.035)	0.043	$d_{12} =$
Ni_2	-0.002	(± 0.050)	2.880	(± 0.057)	4.020	(± 0.024)	0.043	2.03
Ni_2	2.495	(± 0.050)	-1.439	(± 0.057)	4.020	(± 0.024)	0.043	
Ni_2	-2.493	(± 0.050)	-1.441	(± 0.057)	4.020	(± 0.024)	0.043	
Ni ₃	-2.490		2.875		3.981	(± 0.033)	0.043	
			2nd	Ni layer				2.044
Ni ₄	2.543	(± 0.067)	0.013	(± 0.061)	2.033	(± 0.029)	0.043	
Ni_4	-1.260	(± 0.067)	-2.209	(± 0.061)	2.033	(± 0.029)	0.043	
Ni_4	-1.283	(± 0.067)	2.195	(± 0.061)	2.033	(± 0.029)	0.043	$d_{23} =$
Ni_5	-2.508	(± 0.070)	-0.007	(± 0.069)	2.042	(± 0.033)	0.043	2.04
Ni_5	1.248	(± 0.070)	2.176	(± 0.069)	2.042	(± 0.033)	0.043	
Ni_5	1.260	(± 0.070)	-2.168	(± 0.069)	2.042	(± 0.033)	0.043	
Ni ₆	0.000		0.000		2.083	(± 0.095)	0.043	
			3rd	Ni layer				0.000
Ni	0.000		1.4376		0.000		0.043	

 $^a{\rm isotropic}$ root mean square displacements

Tabelle 5.20: Geometrieparameter der favorisierten $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°-Struktur von C_6D_6 auf Ni(111). Die Deuteriumatome wurden in dieser Strukturanalyse berücksichtigt. Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.



Abbildung 5.26: Vergleich der integralen theoretischen IV-Kurven unter Berücksichtigung sowie Vernachlässigung von Deuterium mit den experimentellen Kurven der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ} - (C_6D_6)$ -Struktur auf Ni(111).



Abbildung 5.27: Vergleich einiger fraktionaler IV-Kurven unter Berücksichtigung sowie Vernachlässigung von Deuterium mit den experimentellen Kurven der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ} - (C_6D_6)$ -Struktur auf Ni(111).

5.2.4 Einfluss der Koadsorption von CO

Auf der Ni(111) Oberfläche findet man keine geordneten Überstrukturen für kleinere Bedeckungen als die Sättigungsbedeckung von $\Theta = 0.143$ ML. Erste LEED und HREELS [121, 122] Untersuchungen berichteten von einer $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$ -Struktur bei Sättigungsbedeckung. Spätere Arbeiten mit LEED [101], TPD [123] und ARUPS [123, 124] konnten belegen, dass diese Überstruktur allein durch die Koadsorption von CO stabilisiert wird. Die Benzolbedeckung beträgt dabei $\Theta = 0.083$ ML $(\frac{1}{12})$.

Um diese Überstruktur zu präparieren werden 1.8 L Benzol (hier: C_6D_6) bei einer Probentemperatur von 300 K adsorbiert und anschließend bei ebenfalls 300 K CO dosiert (1.8 L). Wie man dem Benzol-TPD entnehmen kann (siehe Abb. 5.28) befindet man sich bei 300 K in einem Temperaturbereich, in dem Benzol zwar noch auf der Oberfläche adsorbiert ist, sich jedoch keine dichtgepackte, gespannte Lage ausbildet (Desorptionspeak bei 290 K). Erst die darauf folgende CO Adsorption führt zur Ausbildung der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Überstruktur, indem



Abbildung 5.28: TPD-Spektren von reinem Benzol auf Ni(111) in der $\sqrt{7}$ -Struktur und von Benzol koadsorbiert mit CO in der $2\sqrt{3}$ -Struktur. Die Bedeckung der $2\sqrt{3}$ -Struktur, normiert auf $\Theta_{\sqrt{7}} = 0.143$ (nach Huber et al. [129]) ergibt $\Theta_{2\sqrt{3}} = 0.09 ML$. Dies ist innerhalb der Messgenauigkeit in Übereinstimmung mit einer Besetzung von einem Benzolmolekül in der Einheitszelle (0.08 ML).

die sehr großen Lücken gefüllt werden und die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen verstärkt wird. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 zeigten, dass bei Temperaturen von 300 K möglicherweise von CO nur hollow Plätze belegt werden. Geht man davon aus, dass, wie schon für die Benzoladsorption auf Ruthenium gefunden, sich die lokale Geometrie von Benzol mit der Bedeckung nicht ändert, könnte CO aufgrund von Van der Waals Abstoßungen nur auf einem hcp-Platz zwischen den Benzolmolekülen adsorbieren. Das gefundene Desorptionsmaximum von CO ist dabei, im Vergleich mit der $c(4 \times 2)$ -2CO Struktur auf Ni(111), zu höherer Temperatur verschoben (siehe Abb. 5.29). Solch eine Verschiebung wurde schon von Netzer et al. [51] für kleinen Bedeckungen von CO auf Ni(111) beobachtet. Die Desorptionstemperatur,



Abbildung 5.29: TPD-Spektren von CO auf Ni(111) in der $c(4 \times 2)$ -Struktur und von Benzol koadsorbiert mit CO in der $2\sqrt{3}$ -Struktur. Die Bedeckung von CO in der $2\sqrt{3}$ -Struktur, normiert auf $\Theta_{c(4\times 2)} = 0.50$ ergibt $\Theta_{(2\sqrt{3})CO} = 0.16ML$. Dies ist innerhalb der Messgenauigkeit in Übereinstimmung mit einer Besetzung von zwei CO Molekülen in der Einheitszelle (0.17 ML).

das XP-Signal des O 1s Zustandes [50] und die stöchiometrischen Gegebenheiten deuten auf eine Adsorption von CO in einem dreifach koordinierten hcp Platz hin. Diese Modellgeometrie wurde schon von Steinrück et al. [132] sowie von Koschel et al. [133] vorgeschlagen, wobei das Molekül mit einem im Vergleich zur reinen Benzol $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ} - (C_6D_6)$ -Phase um 30° gedreht ist. Dies war ein Ergebnis aus ARUPS-Messungen unter Anwendung von Symmetrieauswahlregeln (siehe Dissertation von Huber [129] bzw. Übersichtsartikel von Steinrück [124]). Trotz der bereits erfolgen Untersuchungen werden in dieser Arbeit auch andere Geometrien, alle in der Tabelle 5.21 aufgelisteten, getestet. Hierbei wurden in

Adsorptionsplatz	Energieüberlapp	freie Parameter	R_p	N_{Geo}
$\mathrm{hcp}[ar{1}10]$	1536 eV	16	0.33	320
$\mathrm{hcp}[11ar{2}]$	$1536 \mathrm{eV}$	16	0.29	410
$\mathrm{fcc}[11ar{2}]$	$1536~{\rm eV}$	16	0.62	163
$\mathrm{fcc}[\bar{1}10]$	$1536~{\rm eV}$	16	0.70	177
$\mathrm{bridge}[11ar{2}]$	$1536~{\rm eV}$	19	0.62	444
$\mathrm{bridge}[\overline{1}10]$	$1536~{\rm eV}$	20	0.57	362

Tabelle 5.21: Struktursuche für die meist favorisierten Adsorptionsplätze und Orientierungen von Benzol koadsorbiert mit CO auf Ni(111). In diesen ersten Rechnungen wurden nur vertikale Verschiebungen bei Beachtung einer dreifachen Rotationssymmetrie bzw. einer Spiegelebene erlaubt. N_{Geo} ist die Anzahl der getesteten Modelgeometrien für den jeweiligen Adsorptionsplatz.

einem ersten Schritt nur Variationen der Koordinaten senkrecht zur Oberfläche zugelassen (z-Variation), wobei für die Adsorption auf Lochplätzen eine dreifache Rotationssymmetrie, für die Brückenplätze eine Spiegelebene beibehalten wurde. Dieses erste Testen der Geometrie bestätigt die Vermutung der Adsorption von Benzol auf hcp[11 $\overline{2}$]-Plätzen. Neben dieser Struktur erhielt man auch für eine Adsorption auf hcp[$\overline{110}$] einen ähnlich guten R-Faktor. Die Orientierung in Richtung [$\overline{110}$] entspricht dem Benzol(C_6D_6) in der Sättigungsstruktur. Neben dem etwas schlechteren R-Faktor erhält man für diese Geometrie eine sehr große CO-Bindungslänge von 1.31 Å. Die folgende Verfeinerung der Geometrie wurde aufgrund dieser Beobachtungen und Berücksichtigung der ARUPS Ergebnisse nur für die Geometrie mit Benzol auf hcp[$11\overline{2}$]-Plätzen durchgeführt. Dabei wurde auch eine Verschiebung der C-Atome parallel zur Oberfläche erlaubt. Die erhaltene Modellgeometrie ist in Abbildung 5.30 und 5.31 dargestellt und ihre genauen Koordinaten sind in Tabelle 5.22 aufgelistet.

Im Gegensatz zur reinen Benzol Adsorption findet man hier ein ausgeprägtes 'buckling' von 0.08 Å im Benzolmolekül. Das 'buckling' in der obersten Ni-Lage ist dagegen wesentlich reduziert (0.04 Å statt 0.18 Å). Diese Werte sind vergleichbar mit der Benzoladsorption auf Ru(0001). Dort liegt in der reinen Phase Benzol in der gleichen Orientierung vor. Die symmetrieunabhängigen C-Atome haben bei Adsorption auf einem hcp[11 $\overline{2}$] Platz verschiedene lokale Umgebungen



Abbildung 5.30: Die ermittelte Geometrie der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Überstruktur von C_6D_6 koadsorbiert mit CO auf Ni(111).



Abbildung 5.31: Die $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ} - (C_6D_6 + 2CO)$ Überstruktur auf Ni(111). Die Benzol Van der Waals Radien sind angedeutet. Man erkennt eine Paarbildung der C-Atome. Die Moleküle scheinen um ca. 15° gedreht bezogen auf die ideale Position von drei symmetrieäquivalenten C-Atomen.

bezüglich der Nickeloberfläche. Diese Anpassung an die Oberfläche könnte ein Grund für das stärkere 'buckling' im Benzolmolekül sein. Das starke 'buckling' in der zweiten Ni-Lage muss einen tieferen Grund in der Koadsorption mit CO haben, da es hauptsächlich auf ein stark abgesenktes Ni-Atom direkt unterhalb eines der beiden CO Adsorptionsplätze zurückzuführen ist. CO weist Bindungsabstände von 1.24 Å bzw. 1.25 Å auf, was mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 in guter Übereinstimmung ist. Dort ergaben sich Werte zwischen 1.22 Å und 1.25 Å für CO Moleküle auf hollow Plätzen. Die Umorientierung von Benzol erhöht das Platzangebot für das zusätzlich aufgebrachte CO. Der Uberlapp wird somit gemindert. Dennoch existieren möglicherweise starke Wechselwirkungen, da das Benzolmolekül deutlich verzerrt vorliegt. Man beobachtet ein Zusammenrücken von jeweils zwei C-Atomen, was zu stark unterschiedlichen C-C Bindungslängen von 1.35 Å und 1.68 Å führt. Dies würde auf eine Kekulé-Verzerrung des Moleküls hindeuten, für die man Bindungslängen um 1.3 Å und 1.5 Å erwarten würde [104]. Vielleicht ist in dieser Paarbildung der Grund für das stark abgesenkte Ni-Atom zu finden. Da sich dieses direkt unter dem CO Molekül befindet welches den eng zusammen liegenden C-Atomen zugewandt ist. Die Kekulé-Verzerrung entspricht einer alternierenden C-C Einfachbindung mit einer C=C Doppelbindung. Die höhere Elektronendichte der Doppelbindung ist somit jeweils nur auf eines der zwei verschiedenen CO Molekülen gerichtet. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte im Bereich des einen CO Moleküls wobei sie im Bereich des anderen CO Moleküls niedriger ist. Diese erhöhte Elektronendichte könnte ein Grund für die auffällige vertikale Verschiebung des Nickelatoms in der zweiten Lage direkt unterhalb des CO hcp Platzes sein.
Atom	x [Å]	у [А	[]		z [Å]		rmd ^a [Å]	$z_{average}$ [Å]
CO molecule								
01	2.490	4.31	3		6.576	(± 0.070)	0.110	
C_1	2.490	4.31	3		5.334	(± 0.078)	0.110	
O_2	-2.490	-4.31	3		6.569	(± 0.086)	0.070	
C_2	-2.490	-4.31	3		5.316	(± 0.083)	0.070	
		C-0 (1))	1.24 Å				
		C-O(2))	$1.25~{ m \AA}$				
		benzene	lay	rer				6.155
C_1	1.549	(± 0.191) 0.41	7	(± 0.213)	6.114	(± 0.138)	0.180	
C_1	-1.135	(± 0.191) 1.13	3	(± 0.213)	6.114	(± 0.138)	0.180	
C_1	1.114	$(\pm 0.169) - 0.85$	4	(± 0.280)	6.195	(± 0.115)	0.180	$d_{A1} =$
C_2	-1.296	$(\pm 0.169) - 0.53$	8	(± 0.280)	6.195	(± 0.115)	0.180	2.04
C_2	0.183	(± 0.169) 1.39	2	(± 0.280)	6.195	(± 0.115)	0.180	
C_2	-0.413	(± 0.191) -1.55	0	(± 0.213)	6.114	(± 0.138)	0.180	
		C–C (a)		$1.68 { m ~\AA}$				
		C–C (b)		$1.35~{ m \AA}$				
		1s	t N	li layer				4.114
Ni ₁	0.000	1.43	8		4.128	(± 0.041)	0.043	
Ni ₁	1.245	-0.71	9		4.128	(± 0.041)	0.043	
Ni ₁	-1.245	-0.71	9		4.128	(± 0.041)	0.043	
Ni ₂	-2.490	1.43	8		4.090	(± 0.046)	0.043	
Ni_2	2.490	1.43	8		4.090	(± 0.046)	0.043	
Ni_4	3.735	-0.71	9		4.128	(± 0.068)	0.043	$d_{12} =$
Ni ₃	-3.735	-0.71	9		4.109	(± 0.071)	0.043	2.05
Ni ₃	2.490	-2.87	'5		4.109	(± 0.071)	0.043	
Ni_4	-2.490	-2.87	'5		4.128	(± 0.068)	0.043	
Ni_2	0.000	-2.87	'5		4.090	(± 0.071)	0.043	
Ni_4	-1.245	3.59	4		4.128	(± 0.068)	0.043	
Ni ₃	1.245	3.59	4		4.109	(± 0.046)	0.043	
2nd Ni layer							2.065	
Ni ₅	0.000	0.00	0		2.127	(± 0.138)	0.043	
Ni ₆	1.245	-2.15	6		2.083	(± 0.085)	0.043	
Ni ₆	1.245	2.15	6		2.083	(± 0.085)	0.043	
Ni ₆	-2.490	0.00	0		2.083	(± 0.085)	0.043	
Ni_7	2.490	0.00	0		2.049	(± 0.087)	0.043	
Ni ₇	-1.245	-2.15	6		2.049	(± 0.087)	0.043	$d_{23} =$
Ni_7	-1.245	2.15	6		2.049	(± 0.087)	0.043	2.07
Ni ₈	2.490	4.31	3		1.981	(± 0.082)	0.043	
Ni_9	-2.490	4.31	3		2.041	(± 0.110)	0.043	
Ni ₁₀	3.735	-2.15	6		2.079	(± 0.099)	0.043	
Ni ₁₀	-3.735	-2.15	6		2.079	(± 0.099)	0.043	
Ni ₁₀	0.000	4.31	3		2.079	(± 0.099)	0.043	
		3r	d N	li layer				0.000
Ni	0.000	-1.413	7		0.000		0.043	

^{*a*}isotropic root mean square displacements

Tabelle 5.22: Geometrieparameter der favorisierten $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30°-Struktur von $C_6D_6 + 2CO$ auf Ni(111). Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.



Abbildung 5.32: Experimentelle und theoretische IV-Kurven der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ} - (C_6D_6 + 2CO)$ Überstruktur auf Ni(111).



Abbildung 5.33: Experimentelle und theoretische IV-Kurven der $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ} - (C_6D_6 + 2CO)$ Überstruktur auf Ni(111).

5.3 Zusammenfassung

- C_6D_6 auf Ru(0001) In Abhängigkeit der Benzol Bedeckung ändert sich der Lagenabstand zwischen den beiden obersten Rutheniumlagen nahezu linear. Mit steigender Bedeckung wird dieser stärker komprimiert. Der Adsorptionskomplex, Benzol inklusive den drei direkt darunterliegenden Rutheniumatomen, wird von der Bedeckung nicht beeinflusst. Die Kohlenstoffatome im Benzol weisen ein der Unterlage angepasstes 'buckling' von 0.08 Å in allen drei kommensurablen Überstrukturen auf. Bei Berücksichtigung der Deuteriumatome beobachtet man dieses 'buckling', jedoch mit stärkerer Auslenkung, auch in der Deuteriumlage. Die daraus resultierenden C-D Bindungswinkel bestimmen sich einmal zu 23.5° ($\sqrt{7}$) und 27.2° ($2\sqrt{3}$), sowie 8.9° ($\sqrt{7}$) und 5.2° ($2\sqrt{3}$). Die stärker gewinkelte Bindung hat eine Bindungslänge von 1.09 Å ($\sqrt{7}$) bzw. 1.13 Å ($2\sqrt{3}$), die flache C-D Bindung liegt mit Werten von ca. 1.25 Å (für beide Überstrukturen) deutlich über den Gasphasenabstand. Das Molekül ist im Vergleich zur Gasphase etwas expandiert, mit C-C Bindungslängen zwischen 1.39 Å bis 1.47 Å.
- Benzol auf Ni(111) Auf Ni(111) findet man für reines Benzol nur eine geordnete Überstruktur $(p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ)$. Hierbei wurde sowohl für C_6D_6 als auch C_6H_6 eine Strukturanalyse durchgeführt. C_6D_6 adsorbiert auf einem hcp Platz, jedoch im Vergleich mit C_6D_6 auf Ru(0001), mit einer um 30° gedrehten Orientierung entlang der $[\overline{1}10]$ -Richtung. Dadurch haben alle C-Atome die gleiche lokale Umgebung. D.h. ein der Unterlage angepasstes 'buckling' ist nicht zu beobachten (< 0.01 Å). Die vertikalen Verschiebungen in der obersten Nickellage sind dagegen sehr ausgeprägt (0.18 Å). Benzol ist im Vergleich zur Gasphase leicht expandiert mit C-C Bindungslängen von 1.44 Å und 1.45 Å. Für C_6H_6 fand man eine Adsorption auf einem Brücken-Platz und eine Orientierung in $[11\overline{2}]$ -Richtung. Dieser Platz wird in theoretischen Arbeiten als der energetisch günstigste angesehen. Das 'buckling' im Benzol ist mit 0.07 Å deutlich stärker, da in dieser Geometrie die C-Atome verschiedene lokale Umgebungen aufweisen. Die vertikalen Verschiebungen in der obersten Nickellage entsprechen den zuvor gefundenen (0.18 Å). Der Molekülradius ist wiederum expandiert, mit C-C Bindungslängen zwischen 1.39 Å bis 1.45 Å bis auf eine Ausnahme. Diese C-C Bindung ist mit 1.66 Å deutlich gestreckt. Im Vergleich mit einer früheren LEED Analyse für C_6H_6 (Bindungslängen bis 1.81 Å [97]) ist die Verzerrung des Moleküls jedoch klein. Ein Grund für die Adsorption sowohl auf verschiedenen Plätzen als auch mit verschiedenen Orientierungen könnte eine, wegen der unter-

schiedlichen Anregbarkeit von frustrierten Metall-Adsorbat Schwingungen der beiden Moleküle im Bereich niedriger Temperaturen (< 250 K), veränderte Entropie sein. Diese müsste die aus DFT Rechnungen erhaltene Energiedifferenz zwischen den beiden Adsorptionsplätzen ($\approx 0.1 \text{ eV}$) kompensieren, um die Gibbs'sche freie Enthalpie zu minimieren ($G = H - T \cdot S$). Des Weiteren könnte man den Effekt der Änderung der Orientierung [105] mit steigender Bedeckung nur für C_6D_6 beobachten, da C_6H_6 die Orientierung, welche für beide Moleküle bei niedrigen Bedeckungen gefunden wird [95, 105], beibehält. Berücksichtigt man in der IV-Analyse für C_6D_6 die Deuteriumatome, findet man einheitlich nach oben gewinkelte C-D Bindungen. Der Winkel beträgt 15° bei Bindungslängen von 1.04 Å und 1.20 Å. Die Geometrie in der obersten Nickellage bleibt dabei unverändert. Dieses Ergebnis ist in hervorragender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT Rechnungen für diesen Adsorptionsplatz [126, 125].

 C_6D_6 koadsorbiert mit CO auf Ni(111) Für die Koadsorptionsphase mit CO konnte eine Umorientierung der Benzolmoleküle (C_6D_6) bestätigt werden, was bereits ein Ergebnis aus ARUPS Messungen war [105, 123]. Das Benzolmolekül (C_6D_6) zeigte dabei eine starke Kekulé Verzerrung [104] mit C-C Bindungslängen von 1.35 Å und 1.68 Å. Solch eine starke Verzerrung fand man für die Koadsorption von Benzol mit CO schon auf anderen Übergangsmetalloberflächen (auf Pt(111) 1.45 Å und 1.63 Å Wannenform [96] oder auf Rh(111) 1.81 Å und 1.33 Å Kekulé [109]). Das Nickelatom direkt unterhalb eines CO hcp-Adsorptionsplatzes in der zweiten Nickellage ist deutlich in seiner z-Koordinate erniedrigt. Dies führt zu einem großen 'buckling' von 0.15 Å in der zweiten Ni-Lage, wohingegen die vertikalen Unterschiede in den Positionen der obersten Ni-Lage mit 0.04 Å relativ klein sind. Bis auf dieses eine Ni-Atom sind die Lagen im Vergleich zum Substratlagenabstand von 2.033 Å leicht expandiert. Durch die Umorientierung findet man kein exakt planares Benzolmolekül, da es sich der Unterlage anpassen kann. Diese Beobachtung ist mit den Ergebnissen von Benzol auf Ru(0001) identisch. Dort findet man auch ein 'buckling' von 0.08 Å im Benzol und nur kleine vertikale Verschiebungen in der obersten Ru-Lage. Die CO Bindungslängen entsprechen mit 1.24 Å den Ergebnissen für auf Lochplätzen adsorbiertes CO in der reinen CO-Phase (siehe Kapitel 4).

Kapitel 6

Metallschichtsysteme

Das Aufbringen dünner Metalladsorbatfilme im Monolagenbereich auf metallische Einkristalloberflächen kann die Reaktivität sowie das Adsorptionsverhalten dieser Oberflächen entscheidend verändern. Es ist somit möglich, Materialien mit neuen, dem Verwendungszweck angepassten, Eigenschaften herzustellen. Wichtig hierbei ist die Charakterisierung des Wachstums des aufgebrachten Metalls auf dem Trägerkristall. In Abhängigkeit der verwendeten Materialien kann man zwischen verschiedenen Wachstumsmodi unterscheiden. Für ein nicht legierendes System wird dabei folgende Einteilung vorgenommen, die streng genommen aber nur für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts gilt [134]:

- Volmer-Weber-Wachstum [135]
- Frank van der Merwe-Wachstum [136]
- Stranski-Krastanov-Wachstum [137]

Im ersten Fall wächst das Adsorbat von Anfang an dreidimensional (Volmer-Weber-Wachstum), d.h. es bildet sich keine glatte wohldefinierte Oberfläche aus. In diesem Fall ist es nicht möglich, im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase eine geschlossene Schicht im Monolagenbereich zu präparieren, wie es für ein einfaches Modellsystem oft erwünscht ist. Um solch ein ideales Modellsystem zu erhalten sollte das Adsorbat lagenweise (zweidimensional) wachsen (Frank van der Merwe-Wachstum). Eine Kontrolle der Lagendicke durch die Versuchsbedingungen (Aufdampfrate) ermöglicht es so, Schichten verschiedener Dicke herzustellen und den zu- bzw. abnehmenden Einfluss des Substrats auf die jeweiligen Eigenschaften der Oberfläche zu untersuchen. Das Wachstum nach Stranski-Krastanov stellt eine Mischform aus den beiden bisher beschriebenen Modi dar. Die ersten Lagen wachsen zweidimensional, alle nachfolgenden jedoch bilden dreidimensionale Inseln. Für ein legierendes System kann man noch zusätzlich zwischen einer zweidimensionalen Oberflächenlegierung, einer auf die Materialgrenze eingeschränkte Legierung und einer dreidimensionalen Volumenlegierung unterscheiden.

Eigenschaften, die einen großen Einfluss auf das Wachstumsverhalten eines heteronuklearen Metallschichtsystems haben sind einmal die Gitterkonstanten der beteiligten Metalle, ein geometrischer Faktor, der im Falle großer Unterschiede ('lattice mismatch') zu erheblichen Spannungen in den Zwischenschichten führen kann, sowie die elektronischen Konfigurationen dieser. Letztgenannte sind im Fall von Kupfer und Nickel ein entscheidender Faktor, da Kupfer ein vollbesetztes 3d-Band aufweist (siehe Tabelle 6.1). Nach Piveteau et al. [138] ist die Lagenfolge, die den Unterschied zwischen hcp und fcc Wachstum ausmacht, mit der elektronischen Struktur, und daher mit der Besetzung des d-Bandes, verknüpft.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der verwendeten Materialien sind deren spezifische freie Oberflächenenergie für die jeweiligen reinen Kristalloberflächen. Eine mögliche Erniedrigung dieser mit Aufbringen des Admetalls sollte ein zweidimensionales Wachstum erleichtern, da dies die Gesamtenergie des Systems herabsetzt. Im umgekehrten Fall konnte eine Diffusion von Substratatomen durch dünne Adsorbatschichten schon beobachtet werden, um die Oberflächenenergie (erhöht durch das Admetall) wieder herabzusetzen [139]. Die Wachstumsmodi sowie auch eine Legierungsbildung sind jedoch nicht nur von den verwendeten Materialien abhängig, sondern auch von den jeweiligen Versuchsbedingungen. Eine Vorbelegung der Oberfläche mit einem leicht zu desorbierenden Gas (z.B. Wasser [128]) kann ein zweidimensionales Wachstum für dünne Schichten unterstützen bzw. induzieren.

Der wichtigste Parameter, dessen Variation ein Inselwachstum in ein zweidimensionales Wachstum überführen kann, aber auch eine Legierungsbildung in bestimmten Fällen erst ermöglicht, ist die Substrattemperatur. Für sehr niedrige Temperaturen befindet man sich meist weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt, d.h. die Bewegung der Metallatome ist eingefroren¹. In diesem Temperaturbereich spricht man meist von statistischem Wachstum ('hit and stick'), was keine Relaxation des Systems zulässt. Erst bei höheren Temperaturen findet man dann die charakteristischen Wachstumsmodi, die mit steigender Temperatur wechseln können (meist kommt es bei sehr hohen Temperaturen zu einer Legierungsbildung).

Um das Wachstum charakterisieren zu können stehen eine Vielzahl von oberflächensensitiven Methoden zur Verfügung. Mit Hilfe der Rastertunnelmikrosko-

¹Das Verhältnis von Diffusionsgeschwindigkeit und Auftreffrate ist sehr klein.

pie (STM) [9, 140, 141, 142] ist es wohl am einfachsten, die Struktur und Beschaffenheit der obersten Lage zu beschreiben. Inselgrößen und Stufenhöhen kann man in Abhängigkeit der Temperatur beobachten sowie statistisch auswerten. Besteht die Möglichkeit, die verschiedenen Atome zu unterscheiden (chemischer Kontrast [143] ist nur für Metalle mit verschiedener elektronischer Konfiguration möglich) kann man auch eine Legierungsbildung beobachten. Jedoch ist es schwer, die Dicke der aufgebrachten Lagen abzuschätzen. Hierfür eignen sich AES [144] (Auger Electron Spectroscopy) sowie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Letztere Methode wurde in der hier vorliegenden Arbeit verwendet. Die Dämpfung des Substratsignals ist eine von der Schichtdicke abhängige Größe. Eine Änderung der Dämpfung in Abhängigkeit der Temperatur ermöglicht auch Aussagen über eine eventuelle Legierungsbildung. Hochaufgelöstes XPS differenziert zusätzlich noch zwischen in verschiedenen Umgebungen (Oberfläche, Zwischenschicht oder Substrat) sitzenden Spezies eines Elements [145, 139]. Eine weitere interessante Möglichkeit bietet die 'in situ' Beobachtung des Wachstums mittels Streuung neutraler Heliumatome [146] sowie RHEED [147] (Reflection High Energy Electron Diffraction) und SPALEED [148] (Spot Profile Analysis LEED). In seltenen Fällen (für auch bei hohen Temperaturen nicht legierenden Systemen) kann auch die thermische Desorption (TPD) zur Charakterisierung herangezogen werden, wobei sich die Information meist nur auf die Bestimmung der Monolage beschränkt [149]. Eine auch hier zum Einsatz kommende Methode ist die CO-Titration [150, 151, 152, 8, 153, 154] mittels XPS oder TPD, um die Bedeckung einer Monolage festzulegen. Diese Methode bietet sich an, sollte die CO-Desorptionstemperatur bzw. die C1s oder O1s Rumpfniveau-Bindungsenergie auf beiden Metallen deutlich verschieden sein.

6.1 Eigenschaften der ausgewählten Metalle

In der vorliegenden Arbeit wird sowohl Cu auf Ni(111) als auch Co auf Ni(111) untersucht. Die beiden Adsorbatmetalle sind im Periodensystem direkte Nachbarn von Nickel. Das rechts vom Nickel liegende Kupfer mit der Ordnungszahl 29 weist eine deutlich andere Elektronenkonfiguration als Nickel auf hat aber eine ähnliche Kristallstruktur. Das links liegende Kobalt mit der Ordnungszahl 27 unterscheidet sich eher im Kristallaufbau (geometrische Eigenschaft) und hat eine, dem Nickel sehr ähnliche elektronische Struktur. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Metalle.

Material	Со	Ni	Cu	
Ordnungszahl	27	28	29	
Rel. Atommasse $[g/mol]$	58.93	58.69	63.55	
Dichte $[g/cm^3]$	8.89	8.91	8.92	
Schmelzpunkt $[K]$	1768	1726	1358	
Kristallstruktur	hcp	fcc	fcc	
Abstand nächster	$a_{NN} = 2.51$	$a_{NN} = 2.49$	$\mathrm{a}_{NN}=2.55$	
Nachbarn [A]				
${\it Elektronenkon figuration}$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Ar]3d^{8}4s^{2}$	$[\mathrm{Ar}]3d^{10}4s^1$	
	teilweise	besetztes	\mathbf{volles}	
	3d-Band		3d-Band	
	\longrightarrow reaktive Oberfläche		\longrightarrow geringe Reaktivität	
	Übergan	$\mathbf{gsmetalle}$	Münzmetall	

Tabelle 6.1: Überblick über die Eigenschaften der für diese Arbeit ausgewählten Metalle.

Nickel Nickel hat die Ordnungszahl 28 und steht im Periodensystem der Elemente in der VIII. Nebengruppe. Es bildet ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc: face centered cubic) mit einer Gitterkonstante $a_{Ni} = 3.52$ Å. Abbildung 6.1 zeigt, dass die Atome einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung in der Einheitszelle auf den Ecken sowie den Flächenmitten eines Würfels (a = b = c) liegen. Sowohl in der hexagonalen als auch in der kubisch-dichtesten Kugelpackung ist jede Kugel innerhalb einer einzelnen Kugelebene von je 6 anderen umgeben. Dazu kommen noch je 3 weitere Kugelnachbarn aus der darunter- und darüberliegenden Ebene. In summa ergibt das 12 Kugelnachbarn und damit ein Verhältnis zwischen dem in einer Elementarzelle enthaltenen Volumen der Atome und dem Volumen der Elementarzelle von 74 % [155]. Stellt man sich den Aufbau des Kristalls als Stapelung einzelner hexagonaler Netze parallel zur (111)



Abbildung 6.1: 111-Ebene im Nickel.

Oberfläche vor, gibt es bei Nickel die Stapelfolge ABCABC anstatt ABAB wie im Falle des hcp-Gitters von Ruthenium (siehe Abschnitt 5.1). Die Atome der folgenden Lage liegen dabei jeweils auf den Lochplätzen der vorhergehenden Lage, wobei zu beachten ist, dass die vierte Lage wieder identisch zur ersten ist. Aufgrund dieser Stapelfolge enthält die Volumeneinheitszelle mit einem Translationsvektor senkrecht zur Oberfläche drei Atome. Anders als für hexagonale hcp-Oberflächen sind die drei vorkommenden Terrassen (oberste Lage = Lage A, B oder C) identisch. Aus diesem Grund findet man 3-fach rotationssymmetrische LEED-Reflexe bei senkrechtem Einfall anstatt einer 6-zähligen Rotationssymmetrie wie im Falle von Ruthenium (Abschnitt 5.1) bzw. Kobalt (Abschnitt 6.4). Der Abstand Nächster-Nachbar-Atome berechnet sich zu

$$a_{Ni} = \frac{a_{Ni}}{\sqrt{2}} = 2.49 \text{ Å}$$
 (6.1)

der Lagenabstand senkrecht zur (111)-Schnittebene ergibt sich zu d = 2.033 Å.

Kupfer Kupfer ist ein rötliches, recht weiches und dehnbares Metall. Es bildet ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) mit einer Gitterkonstanten $a_{Cu} = 3.61$ Å. Der Kristallaufbau entspricht dem von Nickel (siehe Abbildung 6.1). Man beobachtet ein 3-fach rotationsymmetrisches LEED-Bild. Der Abstand Nächster-Nachbar-Atome berechnet sich nach Gleichung 6.1 zu 2.55 Å. Zweidimensionales pseudomorphes Wachstum von Cu auf Ni(111) bedingt eine um 2.5% komprimierte Gitterkonstante für das aufgebrachte Cu im Vergleich mit der reinen Phase. Diese Gitteranpassung an das Substrat findet man häufig im Bereich ultradünner Adlagen [156, 157]. Mit zunehmender Lagendicke relaxiert das Admetall in der ihm eigenen Gitterstruktur.

Kobalt Das Metall Kobalt wurde zum ersten Mal 1735 von dem schwedischen Chemiker Brandt dargestellt und als neues Element erkannt [155]. Es ist ein stahlgraues, glänzendes und hartes Metall (härter als Eisen). Oberhalb von 700 K geht das $\alpha - Co$ von einem hexagonal dichtest gepackten Gitter (hcp: hexagonal closed package) langsam in eine metastabile kubisch-dichteste ($\beta - Co$) Metallpackung über [158].

$$\alpha - Co \stackrel{700K}{\rightleftharpoons} \beta - Co \tag{6.2}$$

Im $\alpha - Co$ mit hexagonaler Grundzelle $(a_1 = a_2 = a_3 \neq c)$ kommen die Atome der dritten Schicht wieder direkt über denen der ersten Schicht zu liegen, woraus eine Schichtenfolge ABAB resultiert. Dies ist anschaulich in Abbildung 6.2 dargestellt. Nach Michalk et al. [116] setzt sich eine reale Kristalloberfläche aus Terrassen der Lage A und B gleicher Häufigkeit zusammen. Dreht man eine der Lagen um 60°, so kommt diese auf der jeweils anderen zu liegen. Sie sind also ineinander überführbar. Das LEED-Bild zeigt eine sechsfache Rotationssymmetrie. Die Co(0001)-Ebene spannt sich parallel zur hexagonalen Basis auf und schneidet



Abbildung 6.2: Hexagonal dichteste Kugelpackung mit Stapelfolge AB; AB.. und Indizierung der (0001)-Ebene.

die c-Achse (Die drei Nullen stehen für die in der hexagonalen Zelle zueinander im 120° Winkel stehenden Vektoren $a_1 = a_2 = a_3$ in der Ebene). Der Lagenabstand in c-Richtung beträgt:

$$\frac{c}{2} = \frac{4.07\text{\AA}}{2} = 2.035 \text{\AA}$$
 (6.3)

Dieser Wert wird im weiteren zur Bestimmung einer Monolage Kobalt herangezogen.

6.2 LEED-IV an der reinen Ni(111) Oberfläche

Um die nicht geometrischen Parameter der LEED-Rechnungen zu optimieren, und eine Basis für den Vergleich mit den im Anschluss folgenden Metallschichtsystemen zu haben, wurde die Geometrie der Ni(111) Oberfläche bestimmt. Zum einen ist es wichtig geeignete Streupotentiale für die durchzuführenden Rechnungen zu verwenden. Mit Hilfe des von M.A. Van Hove und A. Barbieri [159] angebotenen Programmpakets wurden die Streupotentiale der einzelnen Metalle berechnet. Die Datenaufnahme erfolgte in einem Energiebereich von 70 eV bis 500 eV. Aufgrund der dreifachen Rotationssymmetrie standen 5 unabhängige IV-Kurven für die Vergleichsrechnungen zur Verfügung. Diese sind in Tabelle 6.2 unter Angabe des individuellen R-Faktors der 'bestfit'-Geometrie aufgelistet.

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(0,1)	$427.0~{\rm eV}$	0.119
(1,0)	$427.0~{\rm eV}$	0.079
(1,1)	$279.0~{\rm eV}$	0.036
(2,0)	$199.0~{\rm eV}$	0.031
(0,2)	$199.0~{\rm eV}$	0.055
	$1531.0 \ eV$	0.073

Tabelle 6.2: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe mit den individuellen R-Faktoren im Vergleich mit der 'bestfit'-Geometrie.

Abbildung 6.3 zeigt die in der IV-Analyse bestimmten Abstände. Es zeigt sich, dass der ermittelte Abstand zwischen den beiden obersten Nickellagen nahezu dem Substratlagenabstand von 2.033 Å entspricht. Die den Kristall abschließenden Lagen sind nur geringfügig komprimiert. Dieser Effekt liegt am Limit der sehr engen Fehlergrenzen von ± 0.013 Å (siehe Tabelle 6.3).



Abbildung 6.3: Die Lagenabstände in den obersten Nickellagen sind geringfügig komprimiert. Der bulk Lagenabstand beträgt 2.033 Å.

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $						
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}[\mathrm{\AA}]$
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			1st Ni la	yer		
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ni	1.245	-0.719	4.035	(± 0.016)	0.032
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			2st Ni la	yer		
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ni	1.245	0.719	2.016	(± 0.013)	0.025
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			3rd Ni la	yer		
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ni	0.000	0.000	0.000		0.025
$d_{22} = 2.016 \text{ Å}$			d_{12}	2.020 Å		
			d_{23}	2.016 Å		

^aisotropic root mean square displacements

Tabelle 6.3: Geometrieparameter der sauberen Ni(111)-Oberfläche. Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

Wegen der endlichen Probentemperatur schwingen die einzelnen Atome um die idealen Gitterpositionen. Diese Bewegung führt zu einer Abschwächung der kohärenten Streuamplituden, welche in der kinematischen Streutheorie durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben werden.

$$e^{-M_T}$$
 (Debye-Waller-Faktor) mit
 $M_T = \frac{1}{3} |\vec{k}|^2 \cdot (\Delta \vec{R})_T^2 \cdot (1 - \cos \Theta)$

Letzte Gleichung gilt nur für isotrope Schwingungen. $(\Delta \vec{R})_T^2$ ist dabei die mittlere quadratische Auslenkung der Atome aus der idealen Position bei einer bestimmten Temperatur T (in den Ergebnistabellen wird meist die Wurzel dieses Wertes angegeben, $rmd = \sqrt{(\Delta \vec{R})_T^2}$). Diese Auslenkung geht explizit in die LEED-IV Rechnungen ein und wurde ebenfalls optimiert. Eine genaue Beschreibung des Zusammenhangs der mittleren quadratische Auslenkung mit der Debye-Temperatur findet man in der Dissertation von Held [30]. Die ermittelten Werte kann man Tabelle 6.3 entnehmen. Da die Atome der obersten Lage nach oben hin keinen Kräften unterliegen ist die isotrope mittlere quadratische Auslenkung² etwas größer, als für tiefer liegende Atome des Substrats.

²Im Falle der obersten Lage bzw. von Adsorbatatome oder Molekülen ist die Näherung einer isotropen Schwingung der Atome/Moleküle nicht ideal. In der Praxis wird des öfteren versucht auch anisotrope Schwingungen zu berücksichtigen, was aber einen aufwendigen Formalismus zu Folge hat und die LEED-IV Rechnungen wesentlich erschwert. Eine Diskussion dazu findet man ebenfalls in der Arbeit von Held [30].



LEED-IV Kurven von Ni(111)

Abbildung 6.4: LEED-IV Kurven der reinen Ni(111)-Oberfläche. Der individuelle R-Faktor zwischen den theoretischen und den experimentellen Kurven ist angegeben.

6.3 Cu auf Ni(111)

Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der obersten Lagenabstände einer dünnen Kupferschicht (1 ML) auf Ni(111) mittels LEED-IV. Aufgrund der ähnlichen Geometrie beider Metalle (geringfügig unterschiedliche Gitterkonstanten, fcc-Kristall, siehe Tab. 6.1) erwartet man pseudomorphes Wachstum von Cu auf Ni(111), was in früheren Arbeiten bestätigt wurde [145, 160, 7]. Das Wachstum ist stark von der Temperatur des Substrats abhängig. Für niedrige Temperaturen zeigt sich ein dreidimensionales Wachstum kleiner Inseln [9]. Durch Heizen auf höhere Temperaturen (ca. 700 K) kommt es aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeiten von Kupfer zur Ausbildung von großen zweidimensionalen Inseln, ein Wachstum nach Franck van der Merve ist beobachtbar. Bei Temperaturen höher als 800 K legieren die beiden Metalle. Dünne Kupferschichten auf Ni(111), die sich nach Tempern auf 700 K ausgebildet haben, sind aufgrund der höheren Oberflächenenergie von Ni $(2.4 \frac{J}{m^2})$ verglichen mit Cu $(1.8 \frac{J}{m^2})$ [161, 162, 163] als thermodynamisch favorisiert anzusehen. D.h. es kommt zu keiner Diffusion von



Abbildung 6.5: Serie von XP-Spektren der 2p Rumpfniveaus von Kupfer und Nickel in Abhängigkeit der Aufdampfzeit.

Ni-Atomen an die Oberfläche. Für das inverse System Ni auf Cu(111) wurde eine Diffusion von Cu-Atome an die Oberfläche beobachtet, sodass bei Temperaturen um 400 K die Oberfläche vollständig Kupfer terminiert ist [139]. Alle in dieser Arbeit präparierten Schichten wurden nach 700 K getempert. Nach Koschel et al. [145] erfolgt bei dieser Temperatur zweidimensionales Wachstum. Abbildung 6.5 zeigt eine Serie von Spektren der Kupfer und Nickel 2p-Niveaus mit zunehmender Cu-Bedeckung. Die Monolagen-Bedeckung wurde mittels CO-Titration bestimmt. Nach Koschel et al. [145] hat die Adsorption des Sondenmoleküls CO keinen Einfluss auf die präparierten Schichten von Cu auf Ni(111), da sowohl aufeinander folgende TPD-Spektren wie auch XP-Spektren des Cu $2p_{3/2}$ -Niveaus, keine Änderungen zeigten.

6.3.1 Bestimmung der Monolage

Da zum Zeitpunkt der Datenaufnahme noch keine TPD-Messungen möglich waren, werden sich die CO-Titrationsmessungen auf XP-Spektren beschränken. Das Adsorptionsverhalten von CO auf der reinen Ni(111)-Oberfläche wurde im Kapitel 4 ausführlich dargestellt. Aus Arbeiten von Kneitz et al. [164, 165] ist bekannt, dass CO auf der Cu(111)-Oberfläche bereits bei ca. 180 K desorbiert ist. Auf der Ni(111)-Oberfläche beobachtet man bis zu Temperaturen von 220 K kaum Desorption von CO. Für Kupfer Bedeckungen im Submonolagenbereich sollte eine zuvor bis zur Sättigung mit CO bedeckte Oberfläche (dosieren von ca. 4 L CO) nach Tempern auf 220 K nur noch CO auf Ni-terminierten Bereichen aufweisen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Mit steigender Cu-Bedeckung



Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des CO-Titrations-Experimentes.

fällt die O 1s Signalintensität ab. Ein Peakfit der beiden CO Adsorptionsplätze auf Ni(111) (Verhältnis $CO_{top} : CO_{hollow} = 1:3$ auf der Ni(111)-Oberfläche) in dessen Verlauf die bekannten Bindungsenergien der jeweiligen CO Spezies festgehalten werden, zeigt außer einer Abnahme der gesamten Signalintensität auch eine Verschiebung des Besetzungsverhältnisses zugunsten von CO_{top} (siehe Abb. 6.7). Koschel et al. [145] interpretierten diese Beobachtung damit, dass nur kleine freie Nickelbereiche (hohe Cu-Inseldichte), für Bedeckungen größer 0.57 ML Kupfer, vorhanden sind, und daher der Einfluss der Inselränder auf den CO Adsorp-



Abbildung 6.7: Die Serie von XP-Spektren zeigt das abfallende O 1s Rumpfniveausignal mit zunehmender Kupferbedeckung. Nach Tempern auf 220 K ist CO vollständig von den Cu-terminierten Bereichen der Oberfläche desorbiert. Somit lässt sich auf einfache Weise die Bedeckung einer Monolage bestimmen. Ein Peakfit mit den aus Kapitel 4 bekannten Bindungsenergien für CO_{ontop} und CO_{hollow} zeigt anfangs das bekannte Platzverhältnis von 1:3 (0 sec). Mit zunehmender Bedeckung an Kupfer sind jedoch nur noch ontop Plätze besetzt.

tionsplatz eine entscheidende Rolle spielt [166] Für eine CO-Titrationsmessung ist die Fläche des Gesamtsignals maßgebend, welches linear mit der Kupferbedeckung abnimmt, wie in Abbildung 6.8 gezeigt. Die O 1s-Peakflächen sind auf eine CO-Bedeckung von $\Theta_{CO} = 0.57$ ML, was der Bedeckung von CO auf der Ni(111)-Oberfläche bei 220 K entspricht, normiert. Zusätzlich zu den nach Tempern auf 220 K gemessenen Spektren wurden auch die dazugehörenden vor dem Tempern, mit CO adsorbiert auf Cu-Inseln, gemessen. Eine Subtraktion der zu gleichen Cu-Bedeckungen gehörenden Spektren liefert die Signalintensität von auf Cu-Inseln adsorbiertem CO. Hierbei steigt die Gesamtintensität linear mit der Cu-Bedeckung. Dies ist ebenfalls in Abbildung 6.8 dargestellt. Diese beobachtbare Linearität der CO-Bedeckungen auf Ni-terminierten Bereichen wie auch auf Cu-Inseln in Abhängigkeit der Cu-Bedeckung ist ebenfalls ein Indiz für ein zwei-



Abbildung 6.8: Die Gesamtintensität des O 1s Spektrums nach Adsorption bei 90 K und nach Tempern dieser Schicht nach 220 K ist gegen die Cu-Bedeckung aufgetragen. Die Anfangsbedeckung nach Tempern auf 220 K wurde auf die Bedeckung der $\sqrt{7}$ -Struktur (0.57 ML) von CO auf Ni(111) normiert. Für dicke Kupferschichten findet man danach eine Bedeckung von CO bei 90 K von 0.34 ML, was einer $\sqrt{3}$ -Struktur entspricht.

dimensionales Wachstum von Cu auf Ni(111). Die Gesamtbedeckung von CO auf einer geschlossenen Kupferschicht beträgt jedoch nur 60 % der CO-Bedeckung auf Ni(111), was ebenfalls von Koschel et al. [145] beobachtet wurde³. Dies entspricht einer Bedeckung von $\Theta_{CO} = 0.34$ ML was im Einklang mit einer $\sqrt{3}$ -Struktur von CO auf der dünnen Kupferschicht steht. Diese $\sqrt{3}$ -Struktur wurde beobachtet, war jedoch sehr schwach ausgeprägt und nur im Bereich bestimmter Elektronenenergien beobachtbar. Da CO schon bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. ab 120 K) zu desorbieren beginnt, kann man vermuten, dass die auftreffenden Elek-

³Die Sättigungsbedeckung von CO auf Cu(111) ist 0.5 ML [167, 149]. Diese wird jedoch erst bei Substrattemperaturen von 80 K erreicht.

tronen eine vorzeitige Desorption induzieren, oder zumindest die Ordnung der Überstruktur zerstören. Aus Abbildung 6.8 konnte die Cu Monolage auf Ni(111) mit einer Genauigkeit von ± 15 % bestimmt werden. Die Aufdampfzeit betrug hierfür 315 sec.

6.3.2 Bestimmung der Lagenabstände mittels LEED-IV

LEED-Intensitäten sind sehr sensitiv in Bezug auf Lagenabstände und Lagenfolge. Da sowohl Ni(111) als auch Cu(111) eine fcc-Lagenfolge aufweisen und die Gitterabstände sich nur geringfügig unterscheiden, erwartet man eine Fortsetzung der Lagenfolge des Nickelkristalls im aufgebrachten Kupferfilm. Der Unterschied in den Streueigenschaften zwischen den im Periodensystem benachbarten Metallen ist gering [142, 141, 168]. Somit ist die Elementauflösung in den LEED-Rechnungen auf die obersten zwei Lagen beschränkt. Wie im Abschnitt 6.2 wurden mit Hilfe eines Programms aus der Gruppe von M. Van Hove [159] die Streupotentiale bestimmt. Die Datenaufnahme erfolgte in einem Energiebereich von 70 eV bis 500 eV. In Tabelle 6.4 sind die zur Geometriebestimmung verwendeten inäquivalenten IV-Kurven unter Angabe ihres individuellen R-Faktors für die 'bestfit'-Geometrie aufgelistet. Abbildung 6.9 zeigt die in der IV-Analyse

Reflex	Energieüberlapp	R_p
(0,1)	$413.0~{\rm eV}$	0.077
(1,0)	$420.0~{\rm eV}$	0.082
(1,1)	$288.0~{\rm eV}$	0.063
(2,0)	$217.0~{\rm eV}$	0.036
(0,2)	$217.0~{\rm eV}$	0.036
	1555.0 eV	0.064

Tabelle 6.4: Die zur Strukturfindung herangezogenen LEED-Reflexe mit den individuellen R-Faktoren im Vergleich mit der 'bestfit'-Geometrie.

bestimmten Abstände. Der Abstand zwischen den obersten Lagen ist deutlich expandiert. Mit 2.09 Å ist dieser auch größer als in einem Kupferkristall in [111]-Richtung (2.082 Å). Der Unterschied zum Kupferlagenabstand liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen von ± 0.016 Å. Zusätzlich ist auch der Lagenabstand zwischen der darauf folgenden Nickellage etwas expandiert. Diese Expansion liegt außerhalb der Fehlergrenze von ± 0.013 Å (siehe Tabelle 6.5). Die Expansion könnte eine Antwort auf eine geringfügige laterale Kompression aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstante zwischen Kupfer (2.55 Å) und Nickel (2.49 Å) sein. Ein weiterer Grund könnte in einem, wenn auch geringen, Ladungstransfer von Cu 3d Elektronen in den Bereich der ersten Ni-Lage liegen. Zusätzliche d-Elektronen im Ni wirken antibindend und führen deshalb zu einer Aufweitung des Lagenabstandes.



Abbildung 6.9: Schemazeichnung der obersten Lagen einer mit 1 ML Kupfer bedeckten Ni(111) Oberfläche. Die Adsorbatlagen sind deutlich expandiert im Vergleich zum bulk-Lagenabstand von Ni(111) (2.033 Å).

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}[\mathrm{\AA}]$		
Cu	1.245	-0.719	4.144	(± 0.016)	0.033		
		2st Ni la	yer				
Ni	1.245	0.719	2.053	(± 0.013)	0.025		
	3rd Ni layer						
Ni	0.000	0.000	0.000		0.025		
		d_{12}	$2.089 { m ~\AA}$				
		d_{23}	2.053 Å				

^aisotropic root mean square displacements

Tabelle 6.5: Geometrieparameter der mit einer Monolage Kupfer bedeckten Ni(111)-Oberfläche. Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.



1ML Cu auf Ni(111)

Abbildung 6.10: LEED-IV Kurven von 1ML Kupfer auf Ni(111). Der individuelle R-Faktor zwischen den theoretischen und den experimentellen Kurven ist angegeben.

6.4 Kobalt auf Ni(111)

Im Falle von Cu auf Ni(111) hatte das aufgebrachte Metall Cu eine deutlich verschiedene elektronische Struktur verglichen mit dem Nickel Substrat, doch der Einfluss des Trägers Nickel auf die Bindungsstärke bei der Adsorption von CO war nur gering. Auch auf dünnen Kupferschichten konnte CO oberhalb von 180 K nicht adsorbieren. Kobalt hat sowohl ähnliche geometrische als auch elektronische Eigenschaften wie Nickel. Auch für dieses System erwartet man demnach pseudomorphes Wachstum. Da es sich bei Kobalt jedoch um einen hcp Kristall handelt, stellt sich die Frage ob dünne Co-Schichten auf Ni(111) der hcp oder fcc Stapelung folgen. Die Gleichgewichtsphase von kristallinen Kobalt bei 300 K ist hcp. Erst bei höheren Temperaturen findet man eine metastabile fcc-Phase (siehe Abschnitt 6.1). Dünne Kobaltschichten auf Cu(111) [168, 141, 142] zeigen einen Übergang von einer metastabilen fcc Phase (bis 2 ML) in eine hcp Phase, welcher in einem Bereich von wenigen Lagen vonstatten geht. Für sehr dicke Lagen Kobalt findet man hcp-Wachstum, was man auch im hier vorliegenden Fall für dicke Schichten von Co auf Ni(111) erwartet.

Eine Betrachtung der CO-Adsorption in Abhängigkeit der Lagenstapelung von Kobalt stellt einen weiteren interessanten Aspekt dar. Auf beiden Metallen ist CO bis zu einer Temperatur von ca. 400 K adsorbiert. (siehe Kapitel 4 und Abschnitt 6.4.3). Auch die Bindungsenergien der O1s bzw. C1s Niveaus von CO auf den jeweiligen Metallen sind nahezu identisch. Somit ist die Bestimmung der Co-Bedeckung mit Hilfe der CO-Titration nicht möglich. Der grundlegende Unterschied bezüglich der CO-Adsorption liegt in den Überstrukturen und den bevorzugten CO-Adsorptionsplätzen. Wie in Kapitel 4 dargestellt, adsorbiert CO auf Ni(111) bevorzugt auf Lochplätzen, wobei sich bei ca. 320 K eine $c(4 \times 2)$ -Uberstruktur ausbildet. Auf Kobalt hingegen adsorbiert CO bei Temperaturen um 300 K bevorzugt auf ontop-Plätzen und bildet eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur aus. Für dünne Kobaltschichten auf Ni(111) stellt sich nun die Frage nach dem Adsorptionsplatz von CO und einer eventuell damit einhergehenden Überstruktur. Ist dieser Adsorptionsplatz an die Lagenfolge, d.h. an ein fcc oder hcp Wachstum gekoppelt? Für dicke Kobaltschichten wird man vermutlich ein Adsorptionsverhalten von CO finden, das gleich dem auf einer reinen Co(0001)-Oberfläche ist. Doch für dünne Co-Schichten, möglicherweise in der metastabilen fcc-Phase, muss dies nicht gelten.

6.4.1 Charakterisierung des Wachstums mit XPS

Modellvorstellung

Mit Hilfe eines einfachen Modells [169] soll der Wachstumsmodus einer dünnen Kobaltschicht (Adsorbat) auf einem Nickel-Einkristall (Substrat) bestimmt werden. Hierzu werden unter Voraussetzung einer konstanten Aufdampfrate, XP-Spektren von Adsorbat und Substrat in Abhängigkeit der Aufdampfzeit des Adsorbats aufgenommen. Zur Vereinfachung werden folgenden Annahmen gemacht:

- Die von der Schichtdicke abhängige Dämpfung der Intensität der Nickel-Photoelektronen durch die aufgedampfte Kobaltschicht ist beschreibbar durch $I = I \cdot e^{-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}}$.
- Das Substrat ist homogen und wird nicht durch das Aufdampfen von Kobalt verändert.
- Diffusion von Kobalt in Nickel und umgekehrt wird vernachlässigt.

 λ (siehe Gleichung 2.5) ist die mittlere freie Weglänge, die ein Elektron mit einer definierten kinetischen Energie $E_{\rm kin}$ zurücklegt, ohne dabei durch einen inelastischen Stoß Energie zu verlieren. Wird ein solches Elektron detektiert, so trägt es zur Peakintensität im XP-Spektrum bei. Alle inelastisch gestreuten Elektronen bedingen den mit fallender kinetischer Energie $E_{\rm kin}$ bzw. steigender Bindungsenergie wachsenden Untergrund. Üblicherweise wird λ mit Hilfe der empirischen Formel von Tanuma, Powell und Penn [170] bestimmt.

$$\lambda = \frac{E_{\rm kin}}{\left[E_p^2 \cdot \beta \cdot \ln\left(\gamma \; E_{\rm kin}\right)\right]} \quad [Å] \tag{6.4}$$

 mit

$$E_p$$
: Plasmonenergie = $28.8 \cdot \sqrt{\frac{N_v \cdot \rho}{M}}$ [eV]

- N_v : Zahl der Valenzelektronen
- M : Molekulargewicht [g/mol]
- ρ : Dichte des zu durchdringenden Materials (= Adsorbat) $[g/cm^3]$

$$\beta : -0.0252 + \frac{1.05}{\sqrt{E_p^2}} + 8.1 \cdot 10^{-4} \rho$$

 $\gamma: 0.151 \cdot \rho^{-0.49}$

Um den Wachstumsmodus bestimmen zu können trägt man die Intensitätsverhältnisse der Co $2p_{3/2}$ Signale zu den Ni $2p_{3/2}$ Signalen gegen die Aufdampfzeit auf.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{I_{A_0}}{I_{B_0}} \cdot \frac{\left(1 - e^{\frac{-d \cdot t}{\lambda_A \cos \vartheta}}\right)}{e^{\frac{-d \cdot t}{\lambda_B \cos \vartheta}}} \tag{6.5}$$

Mit dem daraus resultierenden Kurvenverlauf ist eine Unterscheidung der Wachstumsmodi möglich. Als Beispiel soll nun Abbildung 6.11 von Ossicini et al. [169] dienen. Im Bild links ist der Kurvenverlauf für das System Pd/W(110) dargestellt, rechts werden die Systeme Au/Pt(100) und Pt/Au(100) miteinander verglichen. Für Palladium auf Wolfram wird das Peak-zu-Peak Intensitätsver-



Abbildung 6.11: Links: Peak-zu-Peak Auger-Signalintensitäten von Pd/W(110) als Funktion von der Pd-Bedeckung N mit m = Monolage: die Kreise zeigen die experimentellen Daten für Aufdampfen bei Raumtemperatur, die Dreiecke repräsentieren die getemperten Schichten. Die durchgezogene Linie ist für zweidimensionales Wachstum berechnet, die gestrichelte für Wachstum nach Stranski-Krastanov. Rechts: Peakzu-Peak Auger-Signalintensitäten von Au/Pt(100) bzw. Pt/Au(100) als Funktion der Adsorbatbedeckung: die durchgezogene Linie ist für zweidimensionales Wachstum berechnet, die gestrichelte für dreidimensionales Wachstum. x steht in beiden Graphen für den Bruchteil der Oberfläche, der mit Admetallinseln bedeckt ist.

hältnis R $= \frac{Pd-AES-Signal}{W-AES-Signal}$ einer ungetemperten und einer getemperten Schicht als Funktion der Anzahl N an aufgedampften Pd-Atomen gegenübergestellt. Die zusätzlich eingezeichneten berechneten Kurven für zweidimensionales lagenweises Wachstum (durchgezogene Linie) und Wachstum nach Stranski-Krastanow (gestrichelte Linien) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [169]. Diese wurden mit Hilfe des schon erläuterten Modells berechnet. Die beiden gestrichelten Kurven stellen den Verlauf für unterschiedlich mit Inseln bedeckte Oberfläche im Stranski-Krastanow Modus dar. Wie aus Abbildung 6.11 zu entnehmen ist, führt Aufdampfen bei Raumtemperatur zu einem schnellen Anstieg des Verhältnisses R aufgrund der wachsenden Pd-Schichten, die das Augersignal des Wolframsubstrates dämpfen. Eine getemperte Probe zeigt einen deutlich anderen Verlauf des Verhältnisses R, was auf einen anderen Wachstumsmodus hinweist. Der Wendepunkt bei etwa einer Monolage (1m) wird von Ossicini et al. so interpretiert, dass die erste Lage zweidimensional wächst und alle folgenden Pd-Schichten dann dreidimensionale Inseln bilden, d.h. Stranski-Krastanov-Wachstum. Das System wurde bereits mit verschiedenen Methoden untersucht, die diese Ergebnisse unterstützen [171].

Für das System Pt/Au(100) findet man sowohl experimentell als auch rechnerisch dreidimensionales Wachstum. Mit Zunahme der aufgebrachten Pt-Menge wächst die Inselgröße und damit auch die Bedeckung an Platin. Der daraus resultierende Verlauf der experimentellen Werte von Pt/Au(100) ist rechts in Abbildung 6.11 zu sehen. Der Kurvenverlauf von Gold (Au) auf Pt(100), was im Gegensatz zum inversen System ein zweidimensionales Wachstum aufzeigt, ist wie nach dem Modell zu erwarten wesentlich steiler. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung der berechneten (durchgezogene Linie: zweidimensionales Wachstum; gestrichelte Linie: dreidimensionale Inseln) mit den experimentellen Kurven zu verzeichnen.

Ni2p- und Co2p-XPS-Messungen

Um zunächst den Wachstumsmodus von Kobalt auf Ni(111) zu charakterisieren, wurde bei konstanten Verdampfereinstellungen (konstante Aufdampfrate, eingestellt über einem konstanten Ionenstrom von 20 nA) bei 300 K nach und nach Kobalt aufgedampft. Für verschiedene Aufdampfzeiten wurden dazwischen die Ni $2p_{3/2}$ und Co $2p_{3/2}$ Niveaus spektroskopiert (Abb. 6.12) und die integrierten Signalverhältnisse über die Zeit aufgetragen (Abb. 6.13). Die Reproduzierbarkeit, d.h. auch die Konstanz der Aufdampfrate, konnte durch wiederholte Messungen von identisch präparierten Schichten bestätigt werden (die Intensitäten variierten zwischen \pm 5%). Nach jedem Aufdampfen wurde die Probe auf 85 K abgekühlt und XPS-Daten gewonnen. Als Anregungsstrahlung diente Mg K_{α} , da für Al K_{α} Anregungsstrahlung die Auger-Linien des Ni genau zwischen 600 - 800 eV liegen, also im Bindungsenergiebereich der Co $2p_{3/2}$ Region. Im Ni 2p-Spektrum findet man neben dem Ni $2\mathbf{p}_{3/2}$ -Niveau bei einer Bindungsenergie von 853.3 eV auch einen um 14.4 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenen Peak, der dem Ni $2p_{1/2}$ -Niveau zugeordnet wird. Für Co findet man den vom Co $2p_{3/2}$ -Peak bei 779.4 eV, um 15.5 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenen Co $2p_{1/2}$ -Peak bei 794.9 eV. Des Weiteren sind im Bereich niedriger Bindungsenergie sowohl im Co- als auch im Ni-Spektrum Satelliten zu erkennen (≈ 770 bzw. 845 eV), welche der nicht monochromatisierten Anregungsstrahlung zuzuordnen sind. Neben der Hauptanregungsenergie $K_{\alpha_{1,2}}$ werden auch Photonen höherer Energien emittiert [36]. Der Peak bei ca. 770 eV bzw. 845 eV ist der Mg $K_{\alpha_{1,3}}$ und Mg $K_{\alpha_{1,4}}$ Strahlung (siehe Tabelle 2.1 in Kapitel 2) zuzuordnen. Im Ni-Spektrum tritt noch ein zusätzlicher Peak bei ca. 860 eV sowie bei ca. 876 eV auf. Hierbei handelt es sich um den bekannten 6 eV Satelliten von Nickel [18], der durch zwei energetisch um 6 eV verschiedene Endzustände bedingt ist (siehe Kapitel 2 Abschnitt 2.2).

Wie in Abschnitt 6.4.1 bereits erläutert, werden die Photoelektronen aus den



Abbildung 6.12: Sukzessives Aufdampfen von Co auf Ni(111) bei 300K.

Ni $2p_{3/2}$ - und Ni $2p_{1/2}$ -Niveaus auf dem Weg zum Analysator durch die mit der Aufdampfzeit wachsenden Co-Schicht gedämpft - das Signal wird kleiner. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.12 deutlich erkennbar. Die Co $2p_{3/2}$ - und Co $2p_{1/2}$ -Photoelektronen hingegen werden im Fall dünner Schichten direkt aus der Oberfläche ausgelöst. Die Wahrscheinlichkeit eines inelastischen Stoßes der Elektronen ist dabei gering. Erst bei dickeren Kobaltschichten ist die Dämpfung durch darüberliegende Co-Atome zu berücksichtigen. Zusätzlich zur Auftragung der Signalverhältnisse birgt auch eine Auftragung der einzelnen Signalintensitäten eine zur Bestimmung der absoluten Menge an aufgebrachten Material wichtige Information. Unter Einbeziehung der mittleren freien Weglänge λ von Ni $2p_{3/2}$ -Photoelektronen in Kobalt ist es möglich aufgrund der erlittenen Dämpfung auf die Dicke der abschirmenden Schicht zuschließen. Das wiederum liefert bei bekannter Dicke einer einzelnen Kobaltlage eine Abschätzung der Aufdampfzeit, die einer Monolagenbedeckung Co/Ni(111) entspricht.

Bestimmung der Monolagenbedeckung

Um die Aufdampfrate von Co zu bestimmen und damit die Aufdampfzeit für eine Monolagenbedeckung abzuschätzen wird der Intensitätsverlauf des Co 2p- bzw. Ni 2p-XP-Signals der soeben diskutierten Graphen mit einem exponentiellen Fit angepasst, der im Folgenden erläutert wird.

Wie in Abschnitt 6.4.1 bereits erwähnt wurde, hängt die mittlere freie Weglänge λ von der kinetischen Energie, E_{kin} , der Photoelektronen ab. Bei Verwendung von Mg K_{α} -Anregungsstrahlung mit einer Energie von 1253.6 eV errechnet sich nach Gleichung 2.4 für $2p_{3/2}$ -Elektronen aus dem Ni-Substrat ($E_{\rm B} = 855 \text{ eV}$) $E_{\rm kin} = 398.6 \text{ eV}$ und für $2p_{3/2}$ -Elektronen aus dem Co-Adsorbat ($E_{\rm B} = 779 \text{ eV}$) von 475 eV. Tabellierte Werte für die mittlere freie Weglänge λ von Elektronen bestimmter kinetischer Energie in verschiedenen Materialien findet man bei Tanuma et al. [172]. Diese Werte wurden sowohl experimentell als auch nach Gleichung 6.4 bestimmt. Für Ni $2p_{3/2}$ -Photoelektronen in Kobalt findet man ein λ_{Ni} von 8.11 Å. Mit wachsenden Adsorbatlagen muss auch die Dämpfung der Co-Photoelektronen durch die darüber liegenden Co-Schichten berücksichtigt werden. Die mittlere freie Weglänge für ein Co-Elektron λ_{Co} mit einer kinetischen Energie von 475 eV beträgt 9.1 Å. Die Länge des Weges der Elektronen beim Durchgang durch die darüberliegenden Schichten wird durch den Winkel zwischen Probennormalen und Analysator maßgeblich bestimmt. Dieser beträgt 15° (siehe Abb. 3.1 in Abschnitt 3.1). Folgende Fitfunktionen wurden in Abbildung 6.13 eingesetzt:

$$I_{Ni} = I_{Ni,0} \cdot e^{-rac{t}{k_{Ni}}} \quad ext{mit } \mathbf{k} = \lambda \cos artheta \, / \, d$$



Abbildung 6.13: Exponentieller Fit der XP-Intensitäten von Ni 2p und Co 2p unter Berücksichtigung von λ und $\vartheta = 15^{\circ}$. Der Datensatz A entspricht einem ersten Datensatz mit anderen Verdampferparametern. Datensatz N einem nachfolgend durchgeführten Experiment.

$$I_{Co} = I_{Co,0} \cdot (1 - e^{-k_{Co}t}) \quad \text{mit } \mathbf{k} = d \cdot \lambda \cos \vartheta \tag{6.6}$$

Einsetzen von λ_{Ni} bzw. λ_{Co} und $\vartheta = 15^{\circ}$ und t [s] ergibt dann für d ein Verhältnis von $\frac{Schichtdicke[Å]}{Aufdampfzeit[s]}$. Unter der Annahme, dass eine Co-Lage nach Gleichung 6.3 eine Dicke von 2.035 Å besitzt lässt sich die Zeit pro Monolage berechnen. Der Mittelwert, aus den vier in der Auftragung errechneten Werten einer Monolage beträgt 96 s ± 5 s. Im Falle von ideal lagenweisem Wachstum erwartet man in der Auftragung des Kobalt Signals über die Zeit bei Abschluss einer Lage eine nicht stetige Abnahme der Steigung. Die Ursache hierfür ist die Dämpfung von Kobaltatomen der ersten Lage durch zusätzlich aufgebrachte Atome. Zu wenige Messpunkte bzw. eine nicht ausreichende Auflösung der kleinen Intensitätsveränderung ist wohl ein Grund dafür, dass dies nicht beobachtet wird.

Bestimmung des Wachstumsmodus

Wie im Abschnitt 6.4.1 bereits erläutert soll an dieser Stelle eine Auftragung des Intensitätsverhältnisses von Adsorbat (Co) zu Substrat (Ni) gegen die Aufdampfzeit bzw. Bedeckung Aufschluss auf den Wachstumsmodus geben. Dies wurde für verschiedene Aufdampftemperaturen, T = 85 K und T = 300 K untersucht. Abbildung 6.14 zeigt den Verlauf des Integrationsverhältnis von



Abbildung 6.14: Vergleich der Kurvenverläufe der Intensitätsverhältnisse von Co/Ni, aufgedampft bei 85 K bzw. 300 K. Das Wachstum von Co auf Ni(111) zeigt sowohl für 85 K als auch für 300 K steiles Wachstum, was auf lagenweises zweidimensionales Wachstum schließen lässt.

 $\frac{Co-Signal}{Ni-Signal}$ als Funktion der Co-Bedeckung. Betrachtet man die Kurven für das System Co/Ni(111), so sieht man ein starkes Ansteigen mit Zunahme der deponierten Menge, entsprechend dem Kurvenverlauf des Systems Pd/W(110) und Au/Pt(100) von Ossicini et al. (siehe Abschnitt 6.4.1 Seite 164). Dies ist charakteristisch für 2-dimensionales Wachstum entsprechend Frank van-der-Merwe. Die Kurve für 85 K liegt im Bereich bis zu 1 ML etwas (~ 15%) unter den Werten für die bei 300 K präparierte Co-Schicht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Schichten bei 300 K glatter und homogener sind als jene bei 85 K. Aufgrund der geringen Mobilität der Atome bei 85 K beginnt das Wachstum der zweiten Lage schon, bevor die erste Lage vollständig ist. Die Dämpfung durch die Atome in der jeweils nächsten Schicht führt zu dem kleineren Signal bei 85 K.

Temperaturabhängigkeit

Um anschließend mit Hilfe anderer oberflächenempfindlichen Methoden (z.B. TPD) das bimetallische System Co/Ni(111) weiter zu charakterisieren, wird das Verhalten der Schichten bei Temperaturerhöhung überprüft. Auf diese Weise wird festgestellt bis zu welcher Temperatur das System erwärmt werden darf ohne es merklich zu ändern. Sollte das System bei hohen Temperaturen legieren, sind TPD-Spektren nur eingeschränkt durchführbar. Für die nachfolgende Untersuchung werden Ni 2p- und Co 2p-XP-Spektren einer 2.5 ML dicken Co-Schicht auf Ni(111), die bei 85 K aufgedampft wurde, nach Tempern auf Temperaturen zwischen 200 K und 600 K gemessen. Abbildung 6.15 zeigt den Kurvenverlauf des Peakflächenverhältnisses $\frac{Co-Signal}{Ni-Signal}$ von Co/Ni als Funktion der Temperatur. Achtet man auf die Skala im vergrößerten Bereich der Abbildung 6.15, so sieht



Abbildung 6.15: Tempern einer 2.5 ML dicken Co-Schicht im Bereich von 85 K bis zu 600 K. Umkehrpunkt des Peakflächenverhältnisses $\frac{Co}{Ni}$ bei etwa 450 K.

man, dass die Veränderung des Co/Ni-Verhältnisses nur in einem Fenster von 8% in Bezug auf die Gesamtskala auftritt, also sehr klein ist. Der anfängliche Anstieg bis 400 K weist darauf hin, dass die Schichten mit zunehmender Temperatur glatter werden. Man kann sagen, dass sich im Temperaturbereich zwischen 300 K bis 500 K die Schichten im Rahmen der Messgenauigkeit nicht merklich ändern, also als stabil anzusehen sind.



Abbildung 6.16: Co 2p-und Ni 2p-XP-Messungen: Co/Ni(111) jeweils nach 1, 2, 3 bzw. 5 -maligem Tempern bei 630 K Oben: Co 2p- und Ni 2p-XP-Spektren verschieden dicker Co-Schichten auf Ni(111). Unten: Die Signalintensität in [%] ist für eine bestimmte Co-Bedeckung für Co aufgetragen. 100 % für das Co-Signal bezieht sich auf das der frisch präparierten Schicht.

Ab 500 K fällt das Intensitätsverhältnis ab. Dies kann nur mit einer Diffusion von Nickelatomen in die Kobaltschicht (oder an die Oberfläche) bzw. einer Diffusion von Kobaltatomen in das Volumen oder einem Aufreißen der Adlage erklärt werden. Abbildung 6.16 zeigt Ni 2p- und Co 2p-XP-Spektren von vier unterschiedlich dicken Co-Schichten, die bei 300 K aufgedampft wurden und anschließend für TPD-Messungen bis 630 K geheizt wurden. Die schwarze Kurve zeigt jeweils das saubere Ni(111)-Spektrum als Referenz. Das rote Spektrum repräsentiert die bei 300 K frisch präparierte Co-Schicht. Wird diese Schicht dann mit einer Heizrate von 2 K/s bis 630 K geheizt, so sieht man deutlich ein Absinken der Co-Signalintensität und entsprechend ein Ansteigen des Ni-Signals. Bei genauer Betrachtung des Balkendiagramms erkennt man, dass ein merkliches Absinken bzw. Ansteigen der Signalintensität nur nach dem ersten Heizvorgang festzustellen ist. Dies könnte ein Hinweis sein, dass das System in eine thermodynamisch günstigere Phase übergeht. Hierfür kommt beispielsweise eine Diffusion von Nickelatomen an die Oberfläche in Frage um die Oberflächenenergie zu erniedrigen. Auch eine auf die Grenzschicht beschränkte Legierungsbildung wäre eine denkbare Möglichkeit.

Eine weitere Ursache könnte ein 'Clustern' von Kobalt sein, d.h. mit zunehmender Temperatur bilden sich dreidimensionale Inseln. Auch hierfür ist es möglich, die Auswirkung dieser Effekte mit einfachen Modellrechnungen zu erfassen. Im Folgenden soll dies für verschiedenen Modelle durchgeführt werden (siehe Abbildung 6.17).

- Modell 1) Ausbildung von Co-Türmchen: d.h. das Co-Signal nimmt ab, da darüber liegende Co-Atome die Photoelektronen dämpfen. Das Ni-Signal hingegen wird größer, da kleine Bereiche wieder an der Oberfläche frei liegen (siehe Modell 1 oben in Abbildung 6.17).
- Modell 2) Ni-Atome diffundieren an die Oberfläche: Eine Lage Ni bedeckt die Co-Schicht. Auch dann wird das Co-Signal kleiner, da es nun durch die darüber liegenden Ni-Atome gedämpft wird und entsprechend wächst das Ni-Signal um den Oberflächenanteil, der ungedämpft ist (siehe Modell 2 Mitte in Abbildung 6.17).
- Modell 3) Legierungsbildung in der Grenzschicht: Zwischen dem Nickelsubstrat und dem aufgebrachten Kobalt entsteht eine auf die Grenzschicht (2 Lagen) beschränkte Legierung (Abbildung 6.17 unten). Für die folgende



Abbildung 6.17: Schema zur Erklärung der Signalabnahme des Co bzw. Signalzunahme des Ni nach Temperaturerhöhung auf 630 K. I_0 ist das ungedämpfte Signal von frisch aufgedampftem Co. I(1), I(3) und I(2) stehen für die Signalintensitäten, die sich mit den Modellen entsprechend gewählten Parametern wie folgt (s.u.) berechnen lassen.

Berechnung nimmt man eine Mischungsverhältnis von 50:50 in der Grenzschicht an.

Im Folgenden wird die aus dem Tempervorgang resultierende Signalabnahme für 1 ML Co für die drei Modelle nach Gleichung $I = I_0 \cdot e^{(\frac{-d}{\lambda \cos \vartheta})}$, (vgl. Gleichung 2.5 im Abschnitt 2.2) mit $I_0 = 1$ berechnet:

zu Modell 1) d=2.035 Å, $\lambda = 8.11$ Å, $\cos \vartheta = 15^{\circ}$. Unter der Annahme, die Hälfte der Oberfläche ist nach dem Tempervorgang mit 2 Lagen von Co-Atomen bedeckt, ergibt sich ein Faktor von 0.77 für die Abnahme des I_0 -Signals. Es wird nur die Hälfte des I_0 -Signals mit diesem Faktor multipliziert, da die andere Hälfte der Co-Atome ungedämpft bleibt. Daraus ergibt sich nach Modell 1 für I(1) folgender Wert : $\frac{I_0}{2} \cdot 0.77 + \frac{I_0}{2} = 0.89 \cdot I_0.$

- **zu Modell 2)** d = 2.033 Å, $\lambda = 8.91$ Å, $\cos \vartheta = 15^{\circ}$. (gilt für Photoelektronen mit $E_{kin} = 475$ eV, die durch Ni gedämpft werden). Diffundiert durch die Temperaturerhöhung auf 630 K eine Lage Ni an die Oberfläche, so ergibt sich ein exponentieller Faktor von 0.75 für die Abnahme des I_0 -Signals von Co. Aus der Dämpfung durch eine Lage Ni resultiert folgender Wert für I(2): $0.75 \cdot I_0$.
- **zu Modell 3)** für das Modell in der Abbildung 6.17 entspricht die Dämpfung exakt dem Wert aus Modell 1 mit $0.89 I_0$.

Im Fall von größeren nominellen Kobaltbedeckungen (2 ML $\rightarrow I_0 = I_1 + 0.77 \cdot I_1$) und einer auf die Grenzschicht beschränkten Legierung (50 : 50), wird die Hälfte der Oberfläche beschrieben mit einer 3 Lagen dicken Kobaltschicht ($I_a = I_1 + 0.77 \cdot I_1 + 0.59 \cdot I_1$), die andere Hälfte entspricht einer Monolage Kobalt ($I_b = I_1$). Das Kobaltsignal entspricht daher $0.95 \cdot I_0$ ($= \frac{I_a + I_b}{2} \cdot \frac{1}{I_0}$).

Der experimentelle Wert für die Intensität I nach zweimaligem Tempern von 1 ML Co/Ni(111) bis 630 K liegt bei 0.82 (Anteil bezogen auf den Wert für die Intensität vor Tempern, siehe Abbildung 6.16), also genau zwischen den Werten, die sich aus Modell 1 (0.89) und 2 (0.75) ergeben. Ein 'Clustern' nach Modell 1 erreicht unter der Annahme der Ausbildung von 2-lagigen Inseln also keine ausreichende Dämpfung. Erst höhere Inseln könnten dem Ergebnis Rechnung tragen. Eine Diffusion von Nickelatomen an die Oberfläche (Modell 2), hat jedoch eine stärkere Dämpfung zur Folge als experimentell bestimmt. Wird die Nickel-Decklage jedoch nicht vollständig ausgebildet, kann das experimentelle Ergebnis reproduziert werden. Modell 3 kann ausgeschlossen werden, da eine Legierung an der Grenzschicht gerade für dickere Kobaltlagen keine ausreichende Dämpfung des Signals liefert. Ni(111) besitzt mit 2.01 $\frac{J}{m^2}$ eine kleinere spezifische Oberflächenenergie als Co(0001) mit 2.78 $\frac{J}{m^2}$ [161]. Danach sind Ni-Schichten auf Co thermodynamisch stabiler (Modell 2) als das inverse System. Aber auch die Ausbildung von 3 dimensionalen Kobaltinseln hat einen größeren Oberflächenanteil an Ni-Atomen zur Folge (Modell 1) und ist ebenso energetisch begünstigt. In den weiteren Untersuchungen an diesem Schichtsystem in den folgenden Abschnitten wird nach Hinweisen gesucht, welche der Klärung dieses Phänomens dienen.

6.4.2 LEED-IV Analyse zur Bestimmung der Lagenfolge

Eine LEED-IV-Analyse ist sehr sensitiv auf die Stapelfolge im Kristall. Stapelfehler führen zu einer starken Änderung der Intensitätsverläufe und können bis in die dritte Lage nachgewiesen werden [173]. Da die Stapelfolgen von Nickel (ABC) und Kobalt (AB) in den jeweiligen Kristallen unterschiedlich sind, sollte ein Wechsel dieser, nach Aufbringen von Kobalt auf Nickel, mit Hilfe von LEED beobachtbar sein. LEED-I(V)-Kurven des (1,0) und (0,1) Reflexes zeigen für Co(0001)-Oberflächen einen identischen Kurvenverlauf, da normalerweise eine Gleichverteilung der beiden um 60° rotierten Oberflächenterminierungen (Terrassen A,B) existiert, was zu einer Überlagerung der (1,0) und (0,1) Reflexe führt und daher zu einem 6-fach rotationssymmetrischen LEED-Bild. Nickel besitzt eine andere Stapelfolge (ABC). Die verschiedenen Terminierungen entsprechen einer Drehung um $\pm 120^{\circ}$, weshalb deren Überlagerung die 3-fache Rotationssymmetrie der einzelnen Terrassen nicht verändert. Daraus resultiert ein unterschiedlicher Kurvenverlauf von (1,0) und (0,1)-Reflex (siehe Abbildung 6.18). Für Co-Schichten unterschiedlicher Dicke, aufgedampft bei 300 K auf Ni(111),



Abbildung 6.18: IV-Kurven der reinen Ni(111) Oberfläche (experimentell) mit dreizähliger Symmetrie (links) verglichen mit der IV-Kurve einer Co(0001) Oberfläche (theoretisch) mit sechszähliger Symmetrie (rechts).

wurden LEED-IV Kurven aufgenommen. Des Weiteren wurden die IV-Kurven der sauberen Ni(111)-Oberfläche zum Vergleich herangezogen und Intensitätsverläufe für eine Co(0001) Oberfläche mit hcp Lagenstapelung berechnet. Eine
6-zählige Rotationssymmetrie findet man jedoch auch, wenn die Hälfte des aufgebrachten Kobalts die fcc-Folge des Substrats weiterführt, die andere Hälfte aber, mit dem hcp-Lochplatz beginnend, eine fcc-Stapelung in eine andere Orientierung aufweist. Dieses Phänomen nennt man fcc-Zwillinge [168, 174] und führt mit zunehmender Lagendicke ebenfalls zu einer 6-zähligen Rotationssymmetrie. Vergleicht man die IV-Kurven einer 6 ML dicken Kobaltschicht auf Ni(111) mit



Abbildung 6.19: Oben: der Kurvenverlauf ergibt sich für unterschiedliche Orientierungen der fcc-Stapelung (fcc-twins, siehe Text). Mitte: zeigt eine Mittelung des (1,0) und (0,1) Reflexes einer 6 ML dicken Kobaltschicht auf Ni(111). Unten: das Ergebnis der Berechnung eines idealen hcp Kobaltkristalls. Bis zu einer Energie von 300 eV gleicht die experimentell bestimmte IV-Kurve der 6 ML Co/Ni(111) eindeutig der Berechneten Kurve von Co(0001). Eine Ähnlichkeit mit den fcc-Zwillingen ist nicht zu erkennen.

den entsprechenden Kurven, die man für fcc-Zwillinge bzw. für Co(0001) erwarten würde (siehe Abbildung 6.19), kann man fcc-Zwillinge als Grund für die 6-zählige Rotationssymmetrie ausschließen. Im Weiteren muss noch beachtet werden, dass eine theoretische Berechnung der IV-Kurven auch im Falle einer hcp-Lagenfolge keine identischen (1,0) und (0,1) Reflexe liefert, da die Modellgeometrie nur mit einer der beiden möglichen Lagen A und B abschließt. Erst die Mittelung der integralen Reflexe erster Ordnung erlaubt einen Vergleich mit dem Experiment⁴.

⁴Die experimentellen IV-Kurven sind ebenfalls eine Mittelung aus den beiden Terrassen, da im Idealfall beide im gleichen Verhältnis auf der Kristalloberfläche vorliegen.



Abbildung 6.20: Ein Vergleich zwischen den gemittelten (oben) sowie nicht gemittelten experimentellen IV-Kurven von 6 ML Co/Ni(111) und den theoretisch bestimmten von Co(0001).



Übergang von fcc auf hcp Lagenwachstum

Abbildung 6.21: Links: Vergleich von (1,0) und (0,1)-beam von Ni(111), 1, 2.5 und 6 ML Co/Ni(111). Mit Zunahme der Bedeckung an Co gleichen sich die Kurvenverläufe zunehmend an. Rechts: Modell zur Erklärung der LEED-I(V)-Kurven. Die ersten beiden Lagen Co adaptieren fcc-Plätze des Ni. Ab der 3. Co-Lage wächst es teilweise mit hcp-Struktur, wobei sich eine Übergangszone ausbildet.

In Abbildung 6.20 sind die gemessenen IV-Kurven des (1,0) und (0,1) Reflexes den nicht gemittelten Kurven einer Co(0001) Oberfläche (theoretisch bestimmt) gegenübergestellt. Eine Mittelung beider Reflexe (sowohl experimentell als auch theoretisch) führt zu einer besseren Übereinstimmung ($R_p = 0.19$) der resultierenden IV-Kurven. Eine nochmalige Verbesserung des R-Faktors wird erreicht ($R_p = 0.16$), wenn man das Mischungsverhältnis zugunsten des (1,0) Reflexes wählt (80 : 20). Würde auf dem realen Schichtsystem Co/Ni(111) nur eine Lagenfolge mit identischem Abschluss vorliegen, sollten die individuellen IV-Kurven des (1,0) und (0,1) Reflexes mit den theoretisch berechneten ebenso gut übereinstimmen wie die gemittelten Kurven. Im Fall einer exakten Gleichverteilung (was für einen realen Kristall angenommen wird) würde man experimentell identische Kurven erhalten. Die Tatsache, dass man nur für die gemittelten Kurven eine gute Übereinstimmung erhält, nicht aber für die einzelnen, bedeutet, dass an der Oberfläche zwei verschiedene Terminierungen vorliegen. Die Schichtdicke ist also nicht konstant oder es liegen Stapelfehler vor.

Im Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass Kobalt auf Ni(111) für dicke Lagen ein hcp-Wachstum aufweist, was der energetisch günstigeren Konfiguration entspricht. Um den Phasenübergang etwas genauer zu untersuchen sind in Abbildung 6.21 die IV-Kurven zu verschiedenen Kobaltbedeckungen dargestellt. Der unterste Kurvenverlauf in der linken Hälfte der Abbildung 6.21 zeigt die Ni(111) IV-Kurven. Man findet, wie erwartet, unterschiedliche IV-Kurven für (1,0) und (0,1). Nach Aufdampfen von etwas mehr als einer Monolage Co kann man kaum einen Unterschied zu den reinen Nickel-Kurven erkennen. Die Positionen der Hauptmaxima bleiben erhalten, die Intensitäten sind etwas verändert. Bei einer Dicke von 2.5 ML Co ist eine gewisse Ähnlichkeit der (1,0) und (0,1)-Kurven festzustellen. Maxima und Minima treten weitgehend bei gleichen Energien auf. Eine Erhöhung der Bedeckung auf 6 Lagen Kobalt verbessert nochmals die Übereinstimmung, und führt zu IV-Kurven ähnlich denen von Co(0001). Im rechten Teil der Abbildung 6.21 finden sich Modelle als mögliche Erklärung. Die Grundlage dieser Modelle sind LEED-IV Rechnungen die im Folgenden näher beschrieben werden:

- Zwischen Kobalt und Nickelatomen kann aufgrund der geringen Unterschiede in den Streuquerschnitten in LEED kaum unterschieden werden.
- Es wurden jeweils für drei Modellgeometrien die IV-Kurven bestimmt.
- Die IV-Kurven der einzelnen Geometrien wurden gewichtet gemittelt.
- Der R-Faktor entspricht dem niedrigsten aller möglichen Mittelungen wobei die Anteile der verschiedenen Modellgeometrien (fcc, hcpI, hcpII) in 10% Schritten geändert wurden.
- Die Modellgeometrien wurden unabhängig voneinander variiert und die Anteile der Modelle an der Gesamtstruktur über den besten R-Faktor ermittelt.

Die obige Vorgehensweise ist nötig, da im Fall eines Übergangsbereichs von fcc-Stapelung auf hcp-Stapelung auf der Oberfläche Bereiche vorliegen, die bereits zwei hcp-Lagen von Kobalt aufweisen hingegen andere noch reines fcc-Wachstum ausbilden. Ein scharfer Übergang von fcc auf hcp-Wachstum kann ausgeschlossen

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]		$\mathrm{rmd}^{a}[\mathrm{\AA}]$
Co	0.000	0.000	6.077	(± 0.016)	0.032
Ni	1.245	- 0.719	4.060	(± 0.013)	0.025
Ni	1.245	0.719	2.033		0.025
		d_{12}	2.017 Å		
		d_{23}	$2.027~{\rm \AA}$		
		d_{34}	2.033 Å		

^aisotropic root mean square displacements

Tabelle 6.6: Geometrieparameter von 1 ML Co/Ni(111). Der R-Faktor ergab sich zu $R_p = 0.06$. Der Energieüberlapp beträgt 1144 eV, was einen Fehler von 16,7% für den R-Faktor zur Folge hat. Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

werden, da die IV-Analyse mit solchen Modellen nur zu R-Faktoren schlechter als $R_p = 0.35$ führte. Erst die Mittelung über die verschiedenen Modellgeometrien mit unterschiedlicher Anzahl von hcp-Lagen ermöglichte eine deutliche Verbesserung der R-Faktoren in den Bereich von 0.09.

Von der Ni(111)-Oberfläche mit der Stapelfolge ABC ausgehend, bildet sich bei kleinen Bedeckungen von Kobalt (ca. 1ML) eine der Schichtfolge des Nickels entsprechende Kobaltlage aus. D.h. die Co-Atome nehmen Ni-Plätze ein. Die 3fache Rotationssymmetrie bleibt erhalten. Ein R-Faktor von 0.061 dokumentiert eine gute Übereinstimmung. Wie man Abbildung 6.22 entnehmen kann kommt es zu einer deutlichen Kontraktion des obersten Lagenabstandes. Diese Kontraktion liegt außerhalb der sehr engen Fehlergrenzen (siehe Abbildung 6.6). Zieht man an dieser Stelle einen Vergleich zur reinen Ni(111) Oberfläche (Abschnitt 6.2) und der mit einer Monolage Kupfer bedeckten Ni(111) Oberfläche (Abschnitt 6.3), so findet man Unterschiede in Bezug auf dem obersten Lagenabstand. Wurde die Expansion des Lagenabstandes für Cu/Ni(111) noch durch das kleinere Volumen eines Kupferatoms in der lateralen periodischen Anordnung der Ni-Atome erklärt, kann im Falle von Co/Ni(111) aufgrund der sehr geringen geometrischen Unterschiede der Effekt der Kompression nicht erklärt werden. Ein kleiner Ladungstransfer von der obersten Ni-Lage in den Bereich der Kobaltlage (Kobalt hat ein Elektron weniger als Nickel) könnte die Bindung der beiden stärken und somit den Lagenabstand reduzieren.

Bringt man mehr Kobalt auf (> 2 ML), findet ein Übergang vom einem fcc nach hcp Wachstum statt. Dieser bedingt ein Angleichen der beiden IV-Kurven,



Abbildung 6.22: Geometrie von 1 Monolage Kobalt auf Ni(111). Der Lagenabstand zwischen der Kobaltlage und der obersten Nickellage ist deutlich komprimiert. Der bulk Lagenabstand beträgt 2.033 Å.

da eine hcp Lagenstapelung eine 6-fache Rotationssymmetrie zur Folge hat. Da jedoch auch tieferliegende Schichten noch Einfluss auf das LEED-Bild haben (die Eindringtiefe niederenergetischer Elektronen beträgt ca. 10 Å) wird die Ähnlichkeit zu den reinen Co(0001) Kurven erst mit dickeren Kobaltlagen besser. Um eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Kurven und den aus dem Modell ermittelten theoretischen Kurven, im Falle von 2.5 ML Co/Ni(111), zu erhalten, ist es nötig eine Mischung von verschiedenen Stapelfolgen zu erlauben (ohne diese Mittelung sind erhält man R-Faktoren größer 0.35). Die Mittelung aus zwei verschiedenen Modellgeometrien lieferte einen R-Faktor von 0.091. Eine Mittelung aus drei verschiedenen Modellgeometrien führt zu einer geringfügigen Verbesserung mit einem R-Faktor von 0.079, was aufgrund des Fehlers von 15.7%jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Da die Anzahl der freien Parameter für eine Mittelung von drei Modellgeometrien jedoch deutlich größer ist, wird dieses Ergebnis im Folgenden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse der Mittelung von zwei Modellgeometrien unter Angabe des Mischungsverhältnisses sind in Tabelle 6.7 dargestellt. Eine Mischung der IV-Kurven einer Geometrie mit reiner fcc-Stapelung (2 Co-Lagen) sowie einer Geometrie mit abschließender hcp Lage (3 Co-Lagen) im Verhältnis 45:55 (Fehler \pm 10%) führt zu der Annahme, dass die ersten beiden Kobaltlagen fcc-Wachstum aufweisen, und erst die dritte Lage eine hcp Stapelfolge ausbildet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Gesamtmenge an aufgebrachten Kobalt von 2.5 ML. Man findet außerdem oszillierende Lagenabstände, d.h. einem komprimierten ersten Lagenabstand folgt ein expandierter zweiter Lagenabstand gefolgt wiederum von einem komprimierten Lagen-

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]		rmd [Å]
	S	Stapelfolge	: 2 fcc (45	5%)	
Co	0.000	0.000	6.100	(± 0.016)	0.032
Co	1.245	-0.719	4.084	(± 0.013)	0.025
Co	1.245	0.719	2.032		0.025
		d_{12}	$2.016 { m ~\AA}$		
		d_{23}	2.052 Å		
		d_{34}	2.032 Å		
	Stape	elfolge: 2 f	cc + 1 hc	p (55%)	
Co	1.245	0.719	6.076	(± 0.016)	0.032
Co	1.245	-0.719	4.065	(± 0.013)	0.025
Co	1.245	0.719	2.019		0.025
		d_{12}	2.010 Å		
		d_{23}	2.046 Å		
		d_{34}	2.019 Å		

isotropic root mean square displacements

Tabelle 6.7: Geometrieparameter von 2.5 ML Co/Ni(111) (siehe Abb 6.21). Der R-Faktor ergab sich zu $R_p = 0.09$. Der Energieüberlapp beträgt 1295 eV, was einen Fehler von 15,7% für den R-Faktor zur Folge hat. Die Fehlergrenzen wurden über die gleichzeitige Auslenkung von symmetrieäquivalenten Atomen bestimmt.

abstand. Die relativ starke Kompression des obersten Lagenabstandes (2.016 bzw. 2.010 Å) konnte schon für eine Lage Kobalt auf Ni(111) beobachtet werden. Für noch größer Bedeckungen an Kobalt (6 ML) wurde ebenfalls versucht, mit Hilfe einer Mittelung verschiedener Geometrien eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erhalten. Es konnten mit einer Mittelung aus drei Modellgeometrien jedoch keine R-Faktoren besser als 0.15 erreicht werden. Mit 40% dominierte der Anteil einer Modellgeometrie mit bereits zwei hcp Lagen. Die beiden anderen Geometrien (ausschließlich fcc und eine mit abschließender hcp Lage) gingen jeweils mit 30% ein. Eine Übereinstimmung der Gesamtmenge von 6 ML mit diesem Modell ist nicht möglich. Nimmt man 2 Lagen fcc-Kobalt an, folgt aus dem Ergebnis lediglich eine Gesamtmenge von 4 ML Co/Ni(111) (siehe Abbildung 6.21). Letztere Bedeckung wäre in guter Übereinstimmung mit der Geometrie von 2.5 ML Co/Ni(111), da in diesem Falle das dort bestimmte Lagenwachstum fortgesetzt werden könnte. Dieses Ergebnis liegt außerhalb der Fehlergrenzen, der mittels XPS bestimmten Menge an aufgebrachtem Kobalt. Da man in der IV-Analyse zwischen Kobalt und Nickel nicht unterscheiden kann, ist

es möglich, dass mit zunehmender Bedeckung an Kobalt der Übergang zwischen fcc nach hcp Stapelung erst später einsetzt, und somit mehr als 2 Lagen Kobalt fcc-Wachstum aufweisen (in der Abbildung 6.21 wurden deshalb die unterste Lage schraffiert gezeichnet). Für solch dicke Lagen findet man möglicherweise kein lagenweises Wachstum mehr, was ebenso zur Diskrepanz zwischen der Mengenbestimmung mittels LEED und XPS führen könnte. Auf den folgenden Seiten sind die IV-Kurven, aus den jeweiligen gemittelten Modellgeometrien, für die verschiedenen Bedeckungen an Kobalt auf Ni(111) abgebildet.



Abbildung 6.23: Experimentelle und theoretische IV-Kurven 1 ML Co/Ni(111). Die 'bestfit' Geometrie weist nur fcc Stapelfolgen auf.



Abbildung 6.24: Experimentelle und theoretische IV-Kurven einer 2.5 ML dicken Kobaltschicht auf Ni(111). Eine Mittelung zwischen einer Geometrie mit ausschließlich fcc-Stapelung und einer Geometrie mit einer abschließenden hcp Lage, im Verhältnis 45:55, führt zur besten Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven.



Abbildung 6.25: Experimentelle und theoretische IV-Kurven einer 6 ML dicken Kobaltschicht auf Ni(111). Eine Mittelung zwischen drei Geometrien in einem Verhältnis von 30(fcc):30(2fcc+hcp):40(2hcp+fcc) führt zur besten Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven.

6.4.3 Adsorption von CO auf dünnen Kobaltschichten

Im Folgenden werden die Eigenschaften von unterschiedlich dicken Kobaltschichten auf Ni(111) bezüglich CO Adsorption untersucht. Da die Adsorption von CO auf den beiden einzelnen Metallen Kobalt sowie Nickel grundsätzlich verschieden ist, wie in den anschließenden Abschnitten erläutert, stellt sich die Frage nach den Adsorptionseigenschaften auf dünnen Kobaltschichten. Verhält sich das System eher wie das Substrat Ni(111) oder bestimmt schon für dünne Schichten das aufgedampfte Kobalt die Eigenschaften. Auf Ni(111) adsorbiert CO für Bedeckungen von 0.5 ML ausschließlich auf Lochplätzen (c(4 × 2)-Überstruktur), während es auf Co(0001) für niedrige Bedeckungen von 0.33 ML auf ontop Plätzen sitzt (($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Überstruktur). Für die Durchführung der Experimente wurden bei 85 K 4 Minuten CO dosiert; bei einem Hintergrunddruck von 4 · 10⁻⁸ mbar entspricht das etwa 7.2 L (1 L = 10⁻⁶ Torr s). Durch gezieltes Tempern wurden definierte Überstrukturen erzeugt, im LEED-Bild überprüft und XP-Daten der C 1s- und O 1s-Region aufgenommen. Anschließend wurde ein TPD-Spektrum von 100 K bis 630 K mit einer Heizrate von 2 Ks⁻¹ gemessen.

CO auf Ni(111)

Um eine Referenz zu haben wurden CO TPD-Spektren sowie C 1s- bzw. O 1s-XP-Spektren von CO auf der sauberen Ni(111)-Oberfläche neben den Spektren von CO auf dem System Co/Ni(111) aufgenommen. Somit konnte die jeweilige Bedeckung an CO bestimmt werden wie auch eine Abschätzung des Adsorptionsplatzes durchgeführt werden. Die beiden schon in Kapitel 4 ausführlich diskutierten Überstrukturen sind.

- $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ Überstruktur: Tempern auf 180 200 K CO-Bedeckung von $\frac{4}{7}$ bzw. 0.57 ML (4 Moleküle in der Einheitszelle).
- $c(4 \times 2)$ -Überstruktur: Tempern auf Temperaturen zwischen 310 320 K CO-Bedeckung von 0.5 ML.

Die in Kapitel 4 mittels LEED-IV bestimmten Adsorptionsgeometrien sind in nachfolgender Abbildung 6.26 nochmals dargestellt. Wie in Kapitel 4 ebenfalls gesehen ist die O 1s Bindungsenergie ein Maß für den Adsorptionsplatz von CO auf Ni(111). Die folgende Tabelle gibt die wichtigsten Werte nochmals wieder. TPD-Spektren der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ Struktur zeichnen sich durch eine Schulter ab etwa 230 K bis zu einer scharfen Kante bei 315 K aus. Hier ordnen sich die CO-Moleküle in die c(4×2)-Struktur um (siehe Kapitel 4). Das Desorptionsmaximum liegt bei 426 K.



Abbildung 6.26: Aus LEED-I(V)-Rechnungen ermitteltes geometrisches Modell der CO-Überstrukturen $c(4 \times 2)$ [61] und $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ (siehe Abschnitt 4.2).

Ni(111)	$c(4 \times 2)$	$p(\sqrt{7})$	$\times \sqrt{7}$)
T [K]	310 - 320	200 -	- 220
Adsorptionsplatz	hollow	ontop	hollow
Bindungsenergie O 1s [eV]	530.9	532.2	530.9
Literatur [50]	530.86	532.15	530.86
Bindungsenergie C 1s [eV]	285.2	286	285.2
Literatur [50]	285.24	285.96	285.24

Tabelle 6.8: Bindungsenergien von CO auf Ni(111) für das O 1s Rumpfniveau.

CO auf Co(0001)

Die Adsorption von CO auf Co(0001) wurde bereits mit verschiedenen Techniken charakterisiert. Die Ergebnisse aus XPS-, TPD,- und LEED-Messungen von Lahtinen et al. [175] werden in diesem Abschnitt zusammengefasst und später mit jenen der dünnen Co-Schichten auf Ni(111) verglichen.

LEED: Insgesamt konnten drei geordnete Strukturen beobachtet werden, darunter eine Übergangsstruktur. Die Übergangsstruktur konnte nach Lahtinen et al. [175] nur wenige Sekunden dem Elektronenstrahl standhalten. Die für diese Arbeit relevanten, stabilen Überstrukturen werden nun kurz erläutert.

 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ} - (7CO)$ Überstruktur: Nach Tempern auf 180 K erhält man ein scharfes LEED-Bild mit einer Bedeckung von $\frac{7}{12}$ oder 0.583 ML (7 CO-Moleküle in der Einheitszelle).



Abbildung 6.27: Oben: LEED-Bilder von Lahtinen et al. [175]. Links: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$; nur ontop Plätze sind besetzt, es resultiert $\Theta_{CO} = 0.33$ ML. Rechts: $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ mit 7 CO in der Einheitszelle entsprechend $\Theta_{CO} = 0.583$ ML. Unten: Geometrische Modelle der CO/Co(0001)-Überstrukturen: die Plätze des CO in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur wurden mittels LEED-I(V)-Analyse bestimmt [176]. Rechts ein Vorschlag für die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur.

 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ} - (CO)$ Überstruktur: bei Raumtemperatur beobachtet man ein scharfes LEED-Bild mit einer CO-Bedeckung von $\frac{1}{3}$ oder 0.33 ML.

Wie schon erwähnt adsorbiert das CO-Molekül auf Co(0001) bei Temperaturen von ca. 300 K auf ontop Plätzen. Der optimale Bindungsabstand im CO wurde dabei zu 1.17 ± 0.06 Å bestimmt [176].

C 1s- und O 1s-XP-Spektren von CO/Co(0001): XPS Spektren von CO auf der Co(0001)-Oberfläche findet man in der Literatur ebenfalls bei Lahtinen et al. [175]. Die Spektren für die bestimmten Überstrukturen sind in Abbildung



6.28 dargestellt. Tabelle 6.9 fasst die dort gefundenen Bindungsenergien für das O 1s- und C 1s-Niveau zusammen.

Abbildung 6.28: CO auf Co(0001) nach Lahtinen et al. [175] @ 180 K: von unten nach oben: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$, Übergangsstruktur, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -7CO. Die Punkte sind Messwerte, die schwarzen Kurven sind mit Doniach-Sunjic-Peaks gefittet. Der Fit zeigt eine Aufspaltung des breiten Peaks der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -7CO Struktur in zwei Peaks, wovon einer um 0.5 eV (C 1s) bzw. 0.9 eV (O 1s) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.

Co(0001)[175]	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$	$(2\sqrt{3} \times$	$(2\sqrt{3})R30^{\circ}-7CO$
T [K]	300		200
Adsorptionsplatz	ontop	ontop	hollow
Bindungsenergie O 1s [eV]	532.2	532.2	531.3
Bindungsenergie C 1s [eV]	286.2	286.2	285.7

Tabelle 6.9: Bindungsenergien nach Lahtinen et al. [175].

TPD: Ebenfalls von Lahtinen et al. [175] stammen die in Abbildung 6.29 gezeigten TPD-Spektren von CO auf Co(0001). In Abhängigkeit der angebotenen CO Dosis weisen diese Spektren im Vergleich zu denen von CO auf Ni(111) deutlich mehr Struktur auf. Insgesamt können drei verschiedene Peaks α, β und γ bei etwa 400, 320 und 250 K beobachtet werden, die unterschiedlichen Überstrukturen zugeordnet werden. Die Heizrate betrug 3.5 K/s. Nach Dosieren von mehr als 3 L CO und Tempern bis höchstens 200 K sind alle drei Peaks ausgeprägt. Dann ist eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -7CO Überstruktur im LEED beobachtbar.



Abbildung 6.29: CO-TPD-Serie unter Variation der CO-Menge: $\alpha -, \beta -, \gamma$ -Peak, die der $\sqrt{3}$ -, Übergangs- und $2\sqrt{3}$ -Struktur zugeordnet werden [175].

Der extrem scharfe γ -Peak wurde durch Variation der Heizrate verifiziert. Heizt man sukzessive nach höheren Temperaturen findet man im Bereich des β -Peaks die Übergangsstruktur. Ab ca. 310 K kommt es schließlich zur Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur.

CO auf dem Schichtsystem Co/Ni(111)

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das Wachstum von Co auf dem Ni-Substrat charakterisiert und die Eigenschaften der Adsorption von Kohlenmonoxid auf den reinen Einkristalloberflächen Ni(111) und Co(0001) zusammengefasst. In wieweit sich die CO-Adsorption auf dem Schichtsystem Co/Ni(111) im Vergleich zur Adsorption auf den jeweiligen Einkristallen ändert, soll in den nun folgenden Abschnitten erarbeitet werden. Auf der einen Seite geht das Ergebnis der LEED-I(V)-Analyse aus Abschnitt 6.4.2, demzufolge dünne Co-Lagen fcc Struktur adaptieren und im Bereich dicker Lagen Co wie Co(0001) wächst, in die Interpretation der CO-Adsorption ein. Andererseits erwartet man zusätzliche Informationen, die das in Abschnitt 6.4.2 gewonnene Bild unterstützen. Da die Eigenschaften sowohl von der Menge an aufgebrachten Kobalt wie auch der thermischen Behandlung abhängen, wird folgende Unterteilung vorgenommen:

- Nach der Dicke der aufgebrachten Schicht. Kobaltbedeckungen ≤ 1 ML und
 > 1 ML werden in separaten Abschnitten behandelt.
- Für die jeweilige Kobaltbedeckung kann man zwischen den eingestellten CO-Überstrukturen unterscheiden, die durch Tempern präpariert wurden. Temperaturen, die sich hierbei besonders bewährt haben, sind 90 K (Dosiertemperatur), 200 K ($\sqrt{7}$ bzw. $2\sqrt{3}$) und 320 K (c(2 × 4) bzw. $\sqrt{3}$).
- Schichten, die zwischen den einzelnen Adsorptionsexperimenten bis 630 K getempert wurden, werden gesondert betrachtet, da eine Veränderung der Schicht angenommen wird (siehe Abschnitt 6.4.1) und damit ein von den ungetemperten Schichten verschiedenes Adsorptionsverhalten zu erwarten ist.

LEED: Die im gesamten Co-Bedeckungsbereich auftretenden CO-Beugungsbilder werden nun exemplarisch vorgestellt. Auf diese wird dann in den nächsten Abschnitten Bezug genommen. Abbildung 6.30(a) und 6.30(b) zeigt scharfe Beugungsbilder der $2\sqrt{3}$ -Struktur ($\theta_{CO} = 0.583$ ML) und $\sqrt{3}$ -Struktur ($\theta_{CO} = 0.33$ ML) für CO auf 2 ML Co/Ni(111). Dünnere Co-Schichten (≤ 2 ML Co) zeigten nach Tempern der Co/Ni(111)-Schicht bei 630 K keine scharfe $2\sqrt{3}$ -Struktur mehr (Abb. 6.30(c)), stattdessen beobachtete man Mischstrukturen.

Frisch präparierte 2 ML Co/Ni(111) Schichten



(a) CO Adsorption nach Tempern auf 200K; $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Überstruktur mit $\theta_{CO} = 0.583$ ML.



(b) CO Adsorption nach Tempern auf 320 K; $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ Überstruktur mit $\theta_{CO} = 0.33$ ML.

2 ML Co/Ni(111) nach 630 K getempert



(c) CO Adsorption nach Tempern auf 200 K; Mischstruktur mit Anteilen der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$.



(d) CO Adsorption nach Tempern auf 320 K; Koexistenz von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ und c(4 × 2)-CO-Überstruktur.

Abbildung 6.30: CO Überstrukturen auf 2 ML Co/Ni(111) in Abhängigkeit der Vorbehandlung der Schicht Die scharfe $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Überstruktur auf der frisch präparierten Schicht ist auch ohne Tempern, d.h. direkt nach der Adsorption von CO @ 90 K beobachtbar.

In Abbildung 6.30(d) ist deutlich eine Koexistenz der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ und $c(4 \times 2)$ -Überstrukturen zu erkennen, also von jenen Strukturen, die bei Tempern der CO-Schicht zu 320 K auf der reinen Co(0001)- bzw. Ni(111)-Oberfläche zu beobachten sind. Diese Koexistenz gab es im Bereich von Co-Bedeckungen bis zu 2 ML.

Kobaltbedeckung ≤ 1 ML (aufgedampft bei 300 K)

Co wurde bei 300 K entsprechend der Bedeckungen von 0.5, 0.9 und 1 ML aufgedampft. Nach Messen des Co 2p- und Ni 2p-XP-Spektrums wurden bei 85 K 7.2 L CO dosiert. Nach Tempern auf 200 K bzw. 320 K wurden dann die LEED-Bilder aufgenommen und im Anschluss die C 1s- und O 1s-Region im XP-Spektrum gemessen. Zuletzt wurde das CO temperaturprogrammiert desorbiert.

CO-Schicht getempert bei 200 K: Auf der Ni(111)-Oberfläche erhält man nach Dosieren von CO und Tempern nach 200 K die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19° Struktur mit $\theta_{CO} = 0.57$ ML. Nach Tempern auf 200 K konnten für die 0.5 ML Co/Ni(111) neben der für das Nickelsubstrat bekannten Struktur zusätzlich schwache Refle-



Abbildung 6.31: Vergleich der O 1s und C 1s-Region der $\sqrt{7}$ -Struktur von CO auf Ni(111) mit CO/0.5, 0.9 und 1ML Co/Ni(111) @ 200 K.

xe einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur beobachtet werden. Letztere ist für CO auf Co(0001) typisch. CO liefert bei gleichen Bedingungen auf 0.9 ML und 1 ML Co/Ni(111) ausschließlich eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur mit einer nominellen Bedeckung von $\theta_{CO} = 0.583$ ML. Die aus C 1s und O 1s XPS Messungen bestimmten gemittelten CO-Bedeckungen ergeben sich wie folgt:

- 0.5 ML Co/Ni(111): 0.63 ML CO (C 1s: 0.64 ML, O 1s: 0.62 ML).
- 0.9 ML Co/Ni(111): 0.61 ML CO (C 1s: 0.61 ML, O 1s: 0.60 ML).
- 1.0 ML Co/Ni(111): 0.57 ML CO (C 1s: 0.54 ML, O 1s: 0.59 ML).

Die partielle, wie auch die vollständige Ausbildung der $2\sqrt{3}$ -Struktur führt zu einer geringen Verschiebung des C 1s- und O 1s-Peaks (0.2-0.3 eV) zu niedrigeren Bindungsenergien.

TPD-Spektren von CO auf 0.9 und 1 ML dünnen Co-Schichten im Vergleich zur $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19° Struktur von CO auf Ni(111) sind in Abbildung 6.32 gezeigt. In Anlehnung an die Beschreibung der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Struktur von CO auf Co(0001) von Lahtinen et al. [175] werden die charakteristischen Peaks bei 270 K, 330 K und 420 K in Abbildung 6.32 als α , β und γ -Peak bezeichnet. CO



Abbildung 6.32: Vergleich von CO-Überstrukturen von Co/Ni(111) und Ni(111) nach Tempern bei 200 K: $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ - und $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ Struktur.

desorbiert auf den dünnen Kobaltschichten bei 15-20 K höheren Temperaturen verglichen mit CO auf einer Co(0001)-Oberfläche. Die β - und γ -Peaks sind nur schwach ausgebildet (siehe Abbildung 6.29). Der aus der TPD-Messung gewonnene Bedeckungsgrad θ_{CO} ergibt sich für 0.9 ML Co/Ni(111) zu 0.52 ML und für 1 ML zu 0.58 ML. Der letztgenannte Wert entspricht dem erwarteten Wert für die CO-Bedeckung in einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Überstruktur. Die gefundenen Werte für die 0.9 ML Co-Schicht sind etwas uneinheitlich (0.52 ML (TPD) und 0.61 ML (XPS)). Die Abweichung liegt etwa in der Größe des Messfehlers der beiden Methoden (TPD: $\approx \pm 15\%$, XPS: $\approx \pm 10\%$). Eine weitere Ursache könnte eine geringe induzierte Desorption sein, hervorgerufen durch LEED bzw. XPS Experimente, bevor CO schließlich temperaturprogrammiert desorbiert wurde. Da die TPD-Spektren der 0.9 ML und 1.0 ML Co-Schicht eine große Ähnlichkeit mit den für Co(0001) bekannten TPD-Spektren aufweisen, wird von einer annähernd geschlossenen Kobaltschicht ausgegangen. Die vermutete fcc-Struktur der Kobaltlagen (< 1 ML, siehe LEED-I(V)-Kurven im Abschnitt 6.4.2) könnte eine Ursache der leicht veränderten Eigenschaften sein.

CO-Schicht getempert bei 320 K: Vergleicht man die bei 320 K beobachtbare c(4 × 2) Struktur von CO auf reinem Ni(111) mit der auf einer 0.5 ML dicken Kobaltschicht auf Ni(111), ebenfalls bis 320 K getempert, erkennt man einen deutlichen Unterschied im jeweiligen XP-Spektrum (siehe Abbildung 6.33. Die CO-Menge für 0.5 ML Co/Ni(111), gemittelt aus dem C 1s- und O 1s-Spektrum ergibt 0.42 ML, also eine CO-Bedeckung, die zwischen CO/Ni(111) mit $\theta_{CO} = 0.5$ ML und CO/Co(0001) mit $\theta_{CO} = 0.33$ ML liegt. Im LEED-Bild beobachtet man dazu passend eine Mischung aus einer c(4 × 2)-Struktur (wie auf Ni(111)) und einer $\sqrt{3}$ -Struktur (typisch für Co(0001)) wie in Abbildung 6.30(d) gezeigt. Die beobachtete Verbreiterung des O 1s-Peaks in Richtung höherer Bindungsenergien kann durch eine zusätzliche Besetzung von ontop-Plätze erklärt werden, wie es auf einer Kobalt terminierten Fläche ($\sqrt{3}$) zu erwarten ist (vgl. Tabelle 6.8).

Einen Vergleich von CO-TPD-Spektren, gewonnen nach obiger Präparation, mit dem Spektrum der c(4×2) Struktur von CO auf Ni(111) zeigt Abbildung 6.34. Das Desorptionsmaximum liegt für alle Kobaltbedeckungen geringfügig niedriger als für CO auf Ni(111) (ca. 4 K). Die im LEED-Bild beobachteten verschiedenen Überstrukturen, die je nach Probenposition in anderen Verhältnissen vorkommen (vgl. LEED-Abbildung 6.30(d)), könnten eine Ursache für die ausgeprägte Schulter im Bereich von 320 K sein. Der aus den TPD-Spektren bestimmte CO-Bedeckungsgrad liegt mit $\theta_{CO} = 0.37$ ML für die 0.5 ML und 0.9 ML Co-Schicht sowie $\theta_{CO} = 0.40$ ML für 1 ML Co/Ni(111) zwischen den Werten der CO-Bedeckung auf den reinen Einkristallen ($\theta_{CO} = 0.33$ für die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^{\circ}$ -



Abbildung 6.33: Vergleich der O 1s- und C 1s-Region der typischen $c(4 \times 2)$ Überstruktur von CO auf Ni(111) mit CO/Co/Ni(111) @ 320 K: eine leichte Verschiebung der Peaks der beschichteten Probe zu höheren Bindungsenergien und Unterschiede in der Peakfläche sind auf zusätzliche Domänen einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Struktur zurückzuführen.

Überstruktur und $\theta_{CO} = 0.50$ für die c(4 × 2)-Überstruktur). Allgemein sind die absoluten Bedeckungen die mittels TPD bestimmt wurden etwas kleiner denen im XPS gefundenen (die Abweichungen liegen jedoch innerhalb des Messfehlers). Eine CO-Bedeckung zwischen den ideal Bedeckungen für die beiden beobachtbaren Überstrukturen scheint plausibel, da im LEED beide Überstrukturen, in Abhängigkeit der Kobalt Bedeckung in verschiedenen Verhältnissen, stets sichtbar waren.

CO-Adsorption auf getemperter (630 K) Co/Ni(111)-Schicht: Für TPD Messungen muss die Co-Schicht auf Ni(111) nach 630 K geheizt werden. Eine anschließende Adsorption von CO auf dieser Schicht führt zu teilweise anderen Ergebnissen, da sich die Oberfläche entsprechend den Modellen aus Abschnitt 6.4.1 umgewandelt hat. Die Präparation der CO-Schicht auf dieser getemperten Co-Schicht auf Ni(111) ist identisch mit den vorangehenden.

Die 1 ML dünne Co-Schicht zeigt nach CO-Adsorption und Tempern auf 320 K nun sowohl eine $c(4 \times 2)$ Struktur als auch eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur, d.h.



Abbildung 6.34: Die TPD-Spektren von $c(4 \times 2)$ -Überstrukturen verschieben sich mit zunehmender Co-Bedeckung zu niederen Desorptionstemperaturen. Nähere Erläuterungen siehe Text.

beide Überstrukturen koexistieren. In Abbildung 6.35 ist zu erkennen, dass infolge dieser Koexistenz die Menge an CO auf der 1 ML dünnen Co-Schicht abnimmt und sich der Peak zu höheren Bindungsenergien verschiebt. XP-Spektren liefern eine gemittelte CO-Bedeckung von $\theta_{CO} = 0.45$ ML (O 1s: 0.44 ML, C 1s: 0.46 ML). Diese Spektren weisen eine starke Ähnlichkeit zu jenen für die 0.5 ML frisch aufgebrachtes Co/Ni(111) auf (vgl. Abbildung 6.35). Sowohl eine Ausbildung von Co-Türmchen (Modell 1) als auch eine teilweise Diffussion von Ni-Atome an die Oberfläche (Modell 2) kann diese Beobachtung erklären, da in beiden Fällen die Oberfläche zum Teil mit Ni und zum Teil mit Co terminiert ist.

Bis 630 K getemperte Schichten von 0.5 und 0.9 ML Kobaltbedeckung, die nach Adsorption von CO kurz nach 200 K geheizt werden zeigen eine Mischung aus einer $2\sqrt{3}$ - und einer $\sqrt{7}$ -Struktur im LEED. Das Verhältnis der $2\sqrt{3}$ - zur $\sqrt{7}$ -Struktur wurde für die 0.5 ML Co-Schicht auf 10 : 90 abgeschätzt (Intensitätsbetrachtung), was eine weitgehende Nickel-Terminierung andeutet. Ähnlich zu den ungetemperten Proben, zeigt sich ein zu niedrigeren Bindungsenergien verschobenes C 1s- und O 1s-Signal im XPS (siehe Abbildung 6.36). Man erhält



Abbildung 6.35: CO-Schicht getempert @ 320 K: Vergleich der O 1s- und C 1s-Region der $c(4 \times 2)$ Überstruktur von CO auf Ni(111) mit CO auf 1 ML Co/Ni(111), die vor Präparation bei 630 K getempert wurde: leichte Verschiebung des Peaks der beschichten Probe zu höheren Bindungsenergien und kleinere Intensität des O 1s- und C 1s-Signals.

eine mittlere CO Bedeckung aus beiden XPS-Signalen von 0.61 ML für die 0.5 ML Co-Schicht und zu 0.57 ML für die 0.9 ML Co-Schicht. Im Vergleich zur 1.0 ML Co-Schicht wurde die 0.9 ML Schicht vor der CO Adsorption dreimal bis 630 K getempert. Der CO-Bedeckungswert, der dem einer $\sqrt{7}$ -Struktur von CO auf Ni(111) entspricht, ist konsistent mit der Annahme, dass die Segregation von Ni-Atomen an die Oberfläche vollständig ist (siehe Modell 2, Abbildung 6.17). Der etwas höhere Mittelwert für die 0.5 ML Co-Schicht resultiert aus dem sehr großen Signal im C 1s-XPS-Spektrum, welches aufgrund der kleineren Gesamtintensität ein erheblich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis aufweist und somit stärker fehlerbehaftet ist.

\mathbf{TPD}

Im Folgenden werden TPD-Messungen an dieser zuvor bis 630 K getemperten Co-Schicht vorgestellt. CO wurde bei 90 K adsorbiert und anschließend wurde bis 200 K geheizt. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen frisch präparierten



Abbildung 6.36: CO-Schicht getempert @ 200 K: Vergleich der O 1s- und C 1s-Region der $\sqrt{7}$ -Überstruktur von CO auf Ni(111) mit CO auf 0.5 und 0.9 ML Co/Ni(111), die vor Präparation bei 630 K getempert wurde: leichte Verschiebung des Peaks der beschichteten Probe zu niedrigeren Bindungsenergien.

Co-Schichten ist jetzt der β - und γ -Peak für die 0.5 und 0.9 ML Co/Ni(111)-Schicht nicht mehr vorhanden (siehe Abbildung 6.37). Stattdessen verbreitert sich der Peak zu niedrigeren Desorptionstemperaturen. Beide Schichten, 0.5 und 0.9 ML Kobalt, zeigen den selben Kurvenverlauf, der eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum der reinen Ni(111)-Oberfläche aufweist. Für 1 ML Co existiert im Bereich von β - und γ -Peak eine breite Schulter.

Im LEED fand man für CO auf der frischen 0.5 ML Kobalt-Schicht eine scharfe Domäne der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur neben einer schwach ausgebildeten für das Ni-Substrat charakteristischen p $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ Struktur. Im Falle der zuvor bis 630 K geheizten 0.5 ML Kobalt-Schicht waren die Reflexe der p $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ -(4 CO) Struktur wesentlich ausgeprägter, was einem Vorhandensein großer Ni-Bereiche gleichkommt. Für die getemperten Schichten von 0.5 und 0.9 ML Co/Ni(111) ergibt sich eine CO-Bedeckung von 0.55 bzw. 0.54 ML. Da sich die idealen CO-Bedeckungen in der $2\sqrt{3}$ - und in der $\sqrt{7}$ -Struktur nur geringfügig unterscheiden (0.58 ML <-> 0.57 ML) ist auch keine große Änderung im Vergleich der getemperten zu den frisch präparierten Schichten zu erwarten.



Abbildung 6.37: Vergleich der CO-TPD-Spektren der reinen Ni-Oberfläche und einer ungetemperten 0.9 ML Co-Schicht mit 0.5, 0.9 und 1ML dünnen, bei 630 K getemperten Schichten. Die Präparation der CO-Schicht erfolgte identisch.

Zusammenfassend kann für eine Kobaltbedeckung ≤ 1 ML festgestellt werden, dass die für CO/Co(0001) bei 200 K charakteristische $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur nur für ungetemperte Co-Lagen ≥ 0.9 ML scharf und ohne Mischung mit einer $\sqrt{7}$ -Überstruktur von CO/Ni(111) zu beobachten ist. Nach Heizen der Co-Schicht auf 630 K und anschließend erneuter CO-Adsorption tritt an Stelle der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -Struktur stets ein diffuses LEED-Bild auf (vgl. Abbildung 6.30(c)). Die für die reinen Metalle Ni(111) und Co(0001) nach Heizen auf 320 K typischen CO-Strukturen liegen auf der bimetallischen Schicht stets in Koexistenz vor. Da die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur ein sehr scharfes LEED-Bild zeigte, ist davon auszugehen, dass die Oberfläche anfangs homogen mit Co bedeckt ist, infolge dessen auch die c (4×2) -Anteile der Mischstruktur bei 320 K möglicherweise aus CO auf der Co-Schicht stammen und nicht aus partiell unbedeckten Ni-Bereichen. Tabelle 6.10 fasst nochmals alle Beobachtungen für Co-Schichten kleiner gleich einer Monolage zusammen.

Experiment	Ni(111)	$0.5 { m ML Co}$	0.9 ML Co	1 ML Co	
Dosieren von CO und Tempern @ 200 K					
LEED	$\sqrt{7}$	$\sqrt{7}/2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	
C 1s XPS [eV]	285.8 / 285.0	,	285.8 / 285.0		
O 1s XPS [eV]	532.0 / 530.7		$532.0\ /\ 530.7$		
$\Theta_{CO}(\text{Mittelwert (XPS)})$	0.57	0.63	0.61	0.57	
$\Theta_{CO} \ (\text{TPD})[\text{ML}]$	0.57	-	0.52	0.58	
TPD, $T_{Hauptpeak}$ [K]	426	-	415	415	
CO Adsorptionsplatz		ontop $_{/}$	/ hollow		
Dosi	eren von CO	und Tempern	@ 320 K		
LEED	$c(4 \times 2)$	$c(4 \times 2) + \sqrt{3}$	$c(4 \times 2) + \sqrt{3}$	$c(4 \times 2) + \sqrt{3}$	
C 1s XPS [eV]	285.2	285.4	-	-	
O 1s XPS $[eV]$	530.9	531.1	-	-	
Θ_{CO} (Mittelwert (XPS))	0.5	0.42	-	-	
$\Theta_{CO} \ (\text{TPD})[\text{ML}]$	0.5	0.37	0.37	0.40	
TPD, $T_{Hauptpeak}$ [K]	425	421	411	411	
CO Adsorptionsplatz	hollow		hollow / ontop		
	m Co/Ni(111) g	etempert @ 63	60 K		
Dosieren v	Dosieren von CO und Tempern @ 200 K @ 320 K				
LEED		$2\sqrt{3}/\sqrt{7}$	$2\sqrt{3}/\sqrt{7}$	$c(4 \times 2)/\sqrt{3}$	
C 1s XPS [eV]	-	285.8	285.8	285.4	
O 1s XPS $[eV]$	-	532.0	532.0	531.1	
Θ_{CO} (Mittelwert (XPS))	-	0.61	0.57	0.45	
$\Theta_{CO} (\text{TPD})[\text{ML}]$	-	0.55	0.54	-	
TPD, $T_{Hauptpeak}$ [K]	-	415	411	-	
CO Adsorptionsplatz	_	hollow / ontop			

Tabelle 6.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der CO-Adsorptionsexperimente auf Co-Schichten $\leq 1ML$ und Vergleich mit der reinen Ni(111)-Oberfläche.

Kobaltbedeckung > 1 ML (aufgedampft bei 300 K)

Dünne Co-Schichten, im Bereich bis zu einer Monolage, zeigen den Übergang von Ni-ähnlichen zu Co-ähnlichen Eigenschaften in Bezug auf CO-Überstrukturen, Bindungsenergien und Desorptionstemperaturen. Meist erhält man sowohl die einen als auch anderen Eigenschaften. Der Ursprung dieser Beobachtungen könnte im charakteristischen Wachstum zu finden sein, nachdem Kobalt für dünne Lagen ein dem Nickel angepasstes fcc Wachstum zeigt. Erst für dickere Schichten beobachtet man ein hcp Wachstum, wie es typisch für Co(0001) ist. Im Folgenden werden nun Schichten mit 2 ML und 4 ML Co/Ni(111) untersucht, Schichten also, die im Grenzbereich des Strukturwechsels von fcc auf hcp liegen (2 ML Co-Schicht) bzw. schon hcp Struktur aufweisen (4 ML Co-Schicht). Die CO-Schichten auf 2 ML und 4 ML Co wurden wie die bisher behandelten präpariert: nach Aufdampfen der Co-Schicht bei 300 K wurden bei 85 K 7.2 L CO dosiert. Anschlie-ßend erfolgt Tempern bei 200 K bzw. 320 K, die Durchführung von LEED- und XPS-Messungen bei 85 K und schließlich wird das TPD-Spektrum aufgenommen.

CO-Schicht getempert bei 200 K: XP-Spektren des O 1s- und C 1s-Rumpfniveaus der CO-Moleküle nach Adsorption auf 2 bzw. 4 ML Co/Ni(111) sind in Abbildung 6.38 dargestellt. In beiden Fällen ist nach Heizen auf 200 K eine scharfe $2\sqrt{3}$ -Struktur im LEED beobachtbar. Sowohl die Peakpositionen als auch die Peakbreiten sind für beide Co-Schichten (2 ML und 4 ML) identisch. Die CO-Bedeckungen, bestimmt aus den XP-Signalen (0.60 ML, 0.58 ML), stimmen im Bereich der Messgenauigkeit mit den erwarteten Wert für die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ -(7 CO) Struktur von $\theta_{CO} = 0.583$ ML überein. Das XP-Signal setzt sich nach Lahtinen et al. [175] für Co(0001) aus zwei Komponenten zusammen:

- CO ontop mit 532.2 eV (O 1s) bzw. 286.3 eV (C 1s)
- CO hollow mit 531.3 eV (O 1s) bzw. 285.7 eV (C 1s)

Dies scheint auch für die untersuchten Co-Schichten mit 2 und 4 ML Co der Fall zu sein (vgl. Abbildung 6.38).

Ein Vergleich der TPD-Spektren von CO auf Ni(111), 2 ML Co/Ni(111) und 4 ML Co/Ni(111) ist in Abbildung 6.39 dargestellt. Es zeigt sich eine von der Co-Bedeckung abhängige Verschiebung des Hauptdesorptionspeaks zu niedrigeren Temperaturen. Diese Verschiebung ist um so größer je dicker die aufgebrachte Co-Schicht ist. Die Ausprägung der α , β und γ -Peaks ist bei 4 ML Co/Ni(111) deutlicher als bei 2 ML Co/Ni(111). Aus dem TPD-Spektrum erhält man eine geringere Bedeckung von $\theta_{CO} = 0.51$ ML, während die Auswertung des dazugehörenden XP-Spektrums für θ_{CO} einen Wert von 0.59 ML liefert. Die Diskrepanz



Abbildung 6.38: Vergleich der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^{\circ}$ Struktur von CO/Ni(111) mit CO auf einer gleich präparierten 2 ML und 4 ML dicken Co-Schicht auf Ni(111). Der setzt sich aus zwei Adsorptionsplätzen zusammen.

dieser Werte liegt am Limit der jeweiligen Messmethoden, bzw. ist zusätzlich einer geringen induzierte Desorption, verursacht durch die dem TPD vorangegangenen Untersuchungen wie XPS und LEED, zuzuschreiben. Für die 4 ML Co-Schicht ergibt sich eine CO-Menge von 0.55 ML (vgl. 0.62 ML für θ_{CO} aus den XPS-Messungen). Der für diese Struktur ideale Bedeckungsgrad der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ Struktur liegt bei $\theta_{CO} = 0.583$ ML. Das Ergebnis liegt im Rahmen des Messfehlers der TPD-Messung.

CO-Schicht getempert bei 320 K: Es liegen keine XPS- oder TPD-Messungen von CO/Co-Schichten vor, die bei 320 K getempert wurden, ohne dass die Co/Ni(111)-Schicht vorher auf 630 K getempert wurde. Die getemperten Schichten für 320 K werden daher im nächsten Abschnitt vorgestellt, obwohl für die 4 ML Co-Schicht das Tempern bei 630 K keinen Einfluss auf die Adsorbatstruktur mehr besitzen sollte, da das LEED-Bild einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur erhalten bleibt.



Abbildung 6.39: TPD-Spektren der bei 200 K getemperten CO Schicht auf 2 ML und 4 ML dicken Co-Schicht auf Ni(111). Vergleich mit der bei 200 K für das Ni-Substrat typischen $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19$ CO-Überstruktur.

CO-Adsorption auf getemperter (630 K) Co/Ni(111)-Schicht: Im Folgenden werden die O 1s- und C 1s-XP-Spektren einer nach CO Adsorption bis 320 K geheizten, zuvor bis 630 K getemperten Co/Ni(111)-Schicht gezeigt. Der O 1s Peak der 4 ML-Schicht ist deutlich schärfer und nach höheren Bindungsenergien verschoben als das breitere Signal der 2 ML Co/Ni(111) Schicht (siehe Abbildung 6.40). Das Signal der 2 ML-Schicht scheint neben ontop Plätzen auch Anteile von Lochplätzen in sich zu vereinen. In der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur von CO auf Ni(111) sind ausschließlich Loch Plätze besetzt, welche ein schmales Signal bei ca. 531 eV induzieren. Das Signal der 4 ML-Schicht deutet aufgrund der Schärfe und der Bindungsenergie auch auf eine einzelne Spezies hin, CO-Atome auf ontop Plätzen. Auch im LEED-Bild beobachtet man für die 2 ML Co-Schicht eine teils scharfe $\sqrt{3}$ -Struktur jedoch mit Beiträgen einer für Ni(111) typischen $c(4 \times 2)$ Struktur. Dies untermauert die These einer Mischphase mit sowohl Kobalt als auch Nickel terminierten Bereichen und stützt die im XPS gemachte Beobachtung der Besetzung von ontop und hollow Plätzen. Dazu passt auch der CO-Bedeckungsgrad von $\theta_{CO} = 0.42$ ML, der sich aus einer Mischung von $\sqrt{3}$ -Struktur mit $\theta_{CO} = 0.33$ ML und einer c(4 × 2) Struktur mit $\theta_{CO} = 0.5$ ML ergibt.



Abbildung 6.40: Vergleich der $c(4 \times 2)$ Struktur von CO/Ni(111) mit CO auf einer gleich präparierten 2 ML und 4 ML dicken Co-Schicht, die bereits ein-und viermal bei 630 K getempert wurde.

Eine partielle Diffusion von Ni-Atomen wäre für die 2 ML Co-Schicht denkbar, infolge dieser sich Domänen mit der jeweilige Überstruktur ausbilden können. Für die 4 ML dicke Co-Schicht konnte man im LEED trotz viermaligem Tempern bei 630 K ausschließlich eine scharfe $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur von CO beobachten. Die CO-Bedeckung, die sich aus dem Signal der 4 ML dicken Co-Schicht ergibt, entspricht mit $\theta_{CO} = 0.34$ ML ziemlich genau dem erwarteten Wert von 0.33 ML. Die Bindungsenergie entspricht der von ontop Plätzen. Bei Betrachtung der dazugehörenden TPD-Spektren in Abbildung 6.41 zeigt sich wiederum eine Abnahme der Desorptionstemperatur mit Zunahme der Co-Bedeckung. Der CO-Bedeckungsgrad ergibt sich für die 2 ML Co-Schicht zu $\theta_{CO} = 0.33$ ML, also im Gegensatz zu obigen XPS Messungen genau den für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur erwarteten Wert. Die dickere Probe hingegen weicht mit $\theta_{CO} = 0.44$ ML stärker in Richtung höherer Bedeckung ab. Die Ergebnisse dieser beiden TPD Auswertungen scheinen gerade vertauscht, im Vergleich mit den XPS-Daten. Diese Diskrepanz resultiert wahrscheinlich aus einer dem TPD zuzuschreibenden Ungenauigkeit, die einerseits durch schlechte Bedingungen (Druck, Pumpleistung) bei der jeweiligen Datenaufnahmen oder einer, durch entsprechender Vorbehandlung



Abbildung 6.41: TPD-Spektren der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur auf der 2 ML und 4 ML dicken Co-Schicht auf Ni(111). Vergleich mit der bei 320 K für das Ni-Substrat typischen $c(4 \times 2)$ CO-Überstruktur.

(LEED, lange Pause zwischen den aufeinander folgenden Experimenten) veränderten Adsorbatschicht, hervorgerufen wurde. Für die 2 ML Co-Schicht konnte noch ein deutlicher Einfluss von Ni(111), beispielsweise durch Koexistenz der $\sqrt{3}$ - und c(4 × 2) Struktur bei Tempern der CO-Schicht bei 320 K festgestellt werden (dies war auch schon vor dem Tempern der Schicht der Fall). Die Temperaturerhöhung auf 630 K scheint auf die 4 ML Co-Schicht kaum eine Auswirkung mehr zu haben. Das LEED-Bild zeigt, wie schon erwähnt, vor und nach dem Tempern ausschließlich die für CO/Co(0001) typischen $\sqrt{3}$ - und $2\sqrt{3}$ -Überstrukturen.

Tabelle 6.11 fasst nochmals alle Beobachtungen für Co-Schichten größer zwei Monolagen zusammen.

Experiment	2 ML Co	4 ML Co	Co(0001) [175]		
Dosieren von CO und Tempern @ 200 K					
LEED	$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$				
C 1s XPS [eV]	285.7 / 285.0 286.2 / 285.7				
O 1s XPS $[eV]$	532.0 /	$532.2 \ / \ 531.3$			
Θ_{CO} (Mittelwert (XPS))	0.59	0.60	0.583		
$\Theta_{CO} \ (\text{TPD})[\text{ML}]$	0.51	0.55	0.583		
TPD, $T_{Hauptpeaks}$ [K]	270/330/407	270/330/398	$250 \ / \ 320 \ / \ 400$		
CO Adsorptionsplatz	ontop / hollow				
Co/Ni(111) getempert @ 630 K					
Co/N	i(111) getemper	rt @ 630 K			
Co/N Dosieren v	i(111) getemper	rt @ 630 K npern @ 320	к		
Co/N Dosieren v LEED	i(111) getemper ron CO und Ter $\sqrt{3/c(4 \times 2)}$	rt @ 630 K npern @ 320	K 		
Co/N Dosieren v LEED C 1s XPS [eV]	i(111) getempe: zon CO und Ter $\sqrt{3/c(4 \times 2)}$ 285.4	rt @ 630 K npern @ 320 	$\frac{\sqrt{3}}{286.2}$		
Co/N Dosieren v LEED C 1s XPS [eV] O 1s XPS [eV]	i(111) getemper zon CO und Ter $\sqrt{3/c(4 \times 2)}$ 285.4 531.8	rt @ 630 K npern @ 320 √3 285.6 532.2	K $\sqrt{3}$ 286.2 532.2		
$\begin{array}{c} \textbf{Co/N} \\ \hline \textbf{Dosieren v} \\ \hline \\ \textbf{LEED} \\ \hline \\ \textbf{C 1s XPS [eV]} \\ O 1s XPS [eV] \\ \hline \\ \Theta_{CO} \text{ (Mittelwert (XPS))} \end{array}$	i(111) getemper zon CO und Ter $\sqrt{3/c(4 \times 2)}$ 285.4 531.8 0.42	rt @ 630 K npern @ 320 <u> </u>	K		
$\begin{array}{c} \textbf{Co/N} \\ \hline \textbf{Dosieren v} \\ \hline \textbf{LEED} \\ \hline \textbf{C 1s XPS [eV]} \\ O 1s XPS [eV] \\ \hline \Theta_{CO} \text{ (Mittelwert (XPS))} \\ \hline \Theta_{CO} \text{ (TPD)[ML]} \end{array}$	i(111) getemper zon CO und Ter $\sqrt{3}/c(4 \times 2)$ 285.4 531.8 0.42 0.33	rt @ 630 K npern @ 320 √3 285.6 532.2 0.34 0.44			
$\begin{array}{c} \textbf{Co/N} \\ \hline \textbf{Dosieren V} \\ \hline \textbf{LEED} \\ \hline \textbf{C 1s XPS [eV]} \\ O 1s XPS [eV] \\ \Theta_{CO} \text{ (Mittelwert (XPS))} \\ \hline \Theta_{CO} \text{ (TPD)[ML]} \\ \hline \textbf{TPD, } T_{Hauptpeak} \text{ [K]} \end{array}$	i(111) getemper zon CO und Ter $\sqrt{3}/c(4 \times 2)$ 285.4 531.8 0.42 0.33 407	rt @ 630 K npern @ 320 √3 285.6 532.2 0.34 0.44 400			

Tabelle 6.11: Zusammenfassung der Ergebnisse der CO-Adsorptionsexperimente von Co-Schichten > 1 ML und Vergleich mit den Resultaten von CO/Co(0001) aus der Literatur [175].

6.5 Zusammenfassung

- **LEED-IV:** Die Bestimmung der obersten Lagenabstände an den Systemen 1 ML Cu/Ni(111), 1 ML Co/Ni(111) sowie der reinen Ni(111) Oberfläche führte zu verschiedenen Werten. Die Unterschiede lassen sich einerseits durch das unterschiedliche atomare Volumen der verschiedenen, im Periodensystem benachbarte Übergangsmetalle, erklären, müssen andererseits aber auch durch einen geringen Ladungstransfer zwischen den verschiedenen Spezies an der Grenzschicht erklärt werden. Die reine Ni(111) Oberfläche zeigt eine minimale Kompression der obersten Lagenabstände verglichen mit dem bulk Abstand von 2.033 Å auf, welche jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die starke Expansion der dünnen Cu-Lagen ist wohl größtenteils auf das individuelle atomare Volumen der Cu-Atome zurückzuführen, welchen lateral durch Einrasten auf dem Ni-Substrat mit der kleineren Gitterkonstanten (2.49 Å \leftrightarrow 2.55 Å) weniger Platz zur Verfügung steht. Zusätzlich könnte auch ein Ladungstransfer von Cu ins Ni-Substrat die Expansion der obersten Lage verstärken, da eine zusätzliche Ladung im Nickel antibindend wirkt. Den gegensätzlichen Effekt beobachtet man für Kobalt auf Ni(111). Kobalt besitzt ein d-Elektron weniger als Nickel. Ein Ladungstransfer von Nickel in die obersten Kobaltlage könnte daher die Bindung stärken, was die mittels LEED-IV bestimmte Kontraktion der obersten Lage erklären könnte.
- Wachstum: Wie für Kupfer auf Ni(111) weist auch Kobalt auf Ni(111) ein zweidimensionales Wachstum im Bereich dünner Lagen auf. Bis ca. 500 K sind die präparierten Lagen als stabil anzusehen. Für höhere Temperaturen (bis 650 K) beobachtet man eine Veränderung der Schicht, die mit einer Abnahme des 2p Rumpfniveaus von Kobalt einhergeht. Da diese Änderungen hauptsächlich nach dem erstmaligen Tempern der Probe auftreten und weiteres Heizen die Schicht kaum verändert, kann man eine Diffusion der Co-Atome in das Ni-Substrat ausschließen. Mögliche Modelle sind die Ausbildung einer Nickel-Deckschicht sowie ein Clustern der Co-Atome. Beide Modelle würden zu einer Verringerung der Gesamtenergie führen, da Nickel eine kleinere Oberflächenenergie aufweist.

Aus LEED-IV Messungen an verschieden dicken Co-Schichten konnte ein Übergang von einem fcc-Lagenwachstum auf das für reines Kobalt stabilere hcp-Wachstum beobachtet werden. Bis zu einer Bedeckung von 2 ML Co/Ni(111) findet man ein dem Substrat angepasstes reines fcc Wachstum. Für dickere Kobaltlagen beobachtet man einen Übergangsbereich der sowohl fcc wie auch hcp Wachstum aufweist.

CO Adsorption auf Co/Ni(111): Für Co-Schichten der Dicke einer Monolage beobachtet man für CO-Bedeckungen ≥ 0.5 ML Überstrukturen wie auf einer reinen Co(0001) Oberfläche (p $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30). Niedrigere CO-Bedeckungen ≤ 0.5 ML zeigen sowohl typische Co(0001) Überstrukturen (p $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30) als auch Ni-typische Überstrukturen (c (4×2)). Erst nach Tempern des Systems 1ML Co/Ni(111) auf 630 K findet man auch im CO-Sättigungsbereich ($\Theta_{CO} = 0.57$ ML bei 200 K) die Ni-typische $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19$ -Überstruktur zusätzlich zur $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$ -Phase. Durch dieses Tempern entstehen wieder Nickel-terminierte Bereiche, da Co-Atome clustern bzw. eine Lage Nickel an die Oberfläche diffundiert, auf der sich die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19$ -Überstruktur von CO ausbildet. Die $c(4 \times 2)$ -Phase könnte sich durch den Einfluss des darunterliegenden Ni-Substrats möglicherweise auch auf Kobalt terminierten Bereichen ausbilden. Bestimmungen der CO-Bedeckungen mittels XPS und TPD unterstützen diese Beobachtungen.

Für Kobaltschichten ≥ 4 ML beobachtet man kaum noch einen Einfluss des Substrats. Es bilden sich sowohl auf den frisch präparierten als auch auf den getemperten Schichten eine $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$ -Überstruktur für CO-Sättigungsbedeckungen bei 200 K, und eine $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ -Phase für CO-Sättigungsbedeckungen bei 320 K aus. Auch das dabei beobachtete CO-TPD Spektrum entspricht weitestgehend dem einer Co(0001) Oberfläche [175].

Eine 2 ML dicke Kobaltschicht liegt im Übergangsbereich von fcc-Wachstum auf hcp-Wachstum. Für die Sättigungsbedeckung von CO bei 200 K findet man ein den 4 ML Co/Ni(111) entsprechendes XP-Spektrum. Die $2\sqrt{3}$ typischen Peaks im TPD-Spektrum konnten jedoch nicht beobachtet werden. Für getemperte Schichten (630 K) beobachtet man zusätzlich zur $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ -Phase auch eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur. Dieser Unterschied zur 4 ML dicken Kobaltschicht zeigt sich auch deutlich im XP-Spektrum, da in der $\sqrt{3}$ -Struktur CO ausschließlich auf 'ontop'-Plätzen adsorbiert, wohingegen in der Ni-typischen $c(4 \times 2)$ -Überstruktur CO nur auf Lochplätzen adsorbiert und diese eine andere O 1s Bindungsenergie aufweisen. Für 2 ML dicke Kobaltschichten ist somit der Einfluss des Nickelsubstrats noch deutlich vorhanden.
Kapitel 7

Strukturbestimmung mittels winkelabhängiger IV-Analyse von integralen LEED Reflexen

LEED-IV Kurven unterscheiden sich in Abhängigkeit des Einfallswinkels teilweise sehr deutlich. Schon für kleine Änderungen von weniger als 0.5° können Teile eines IV-Spektrums signifikant anders sein [177, 116]. Dieser Umstand wird meist genutzt, um den senkrechten Einfall möglichst exakt zu justieren. Ist der einfallende Elektronenstrahl parallel zur Oberflächennormalen, weisen je drei der sechs integralen Reflexe erster Ordnung einer Ni(111) Oberfläche die gleichen Intensitäten auf. Der R-Faktor zwischen diesen symmetrieäquivalenten IV-Kurven sollte daher ein Minimum annehmen¹. Ist der R-Faktor zwischen den symmetrieäquivalenten 'beams' kleiner als 0.1 nimmt man normalerweise senkrechten Einfall an. Quantitative LEED Daten werden fast ausschließlich für senkrechten Einfall gemessen. Daten aus nicht senkrechten Einfall wurden teilweise in den 70er Jahren verwendet um verschiedene Algorithmen zu testen [178], aber manchmal auch zur Strukturanalyse [179] eingesetzt. Die Abhängigkeit der LEED-Intensitäten (speziell für Ni(111)) vom Einfallswinkel wurde von Held et al. [180] genauer untersucht. Ein Ergebnis war, dass schon für Variationen von 5° große Unterschiede in den IV-Kurven festgestellt wurden, und man für Auslenkungen zwischen 10° bis 15° schon unabhängige Datensätze erhält, da der R-Faktor Werte von 1 annimmt. Schmidt et al. [181] zeigten, dass die zusätzliche Information von unter nicht senkrechten Einfall gewonnenen Daten eine Strukturanalyse exakter und zuverlässiger werden lässt.

 $^{^1{\}rm Im}$ Idealfall müsste der R-Faktor zwischen den symmetrie
äquivalenten Kurven gleich Null sein. Im Experiment findet man in der Regel
 R-Faktoren von bestenfalls0.05

Die experimentelle Schwierigkeit einer Datenaufnahme dieser Art liegt in der exakten Bestimmung des Winkels, welcher für die Datenanalyse mit einer Genauigkeit von 0.1° bekannt sein sollte. Ein weiterer Grund, weshalb man bisher auf diese zusätzliche Information verzichtete, ist der Wegfall der Symmetrie. Die Rechengeschwindigkeit für eine bestimmte Modellgeometrie kann durch eine eventuell vorhandene Symmetrie erheblich² reduziert werden. Des Weiteren müsste man für die verschiedenen Einfallswinkel separate Rechnungen durchführen, was ebenfalls die Zeit der gesamten Strukturanalyse deutlich erhöht. Diese Gründe waren in der Vergangenheit ausschlaggebend, auf diese zusätzliche Information zu verzichten. Heute sind die Rechnerleistungen erheblich höher und auch die Einstellung und Bestimmung des exakten Einfallswinkels ist mit modernen Manipulatoren einfacher möglich. Ein weitere Anwendung, vorgeschlagen von Held et al. [182], ist die ausschließliche Nutzung des spekularen LEED-Reflexes für eine Strukturanalyse. Der (0,0)-'beam' ist der intensivste aller Reflexe (Faktor 10), ist aber nur unter gewinkelten Einfall beobachtbar. Da der spekulare LEED-Reflex unabhängig von der Energie an identischer Stelle auftritt, für jede beliebige Energie detektierbar ist und die Information jeder Überstruktur enthält, eignet er sich auch für die Untersuchung von ungeordneten Strukturen, wobei zur Detektion ein 'Faraday cup' ausreichend wäre. Es wurde theoretisch gezeigt, dass eine Strukturanalyse möglich ist, wenn auch der Kontrast des R-Faktors deutlich reduziert ist.

In dem hier durchgeführten Experiment wurde die Probe einmal nach links sowie nach rechts aus der Position für senkrechten Einfall ausgelenkt. Mit Hilfe eines am Manipulator angebrachten Spiegels wurde der Strahl eines an der Wand fixierten Lasers reflektiert. Die Position des reflektierten Strahls wurde markiert. Diese Markierung ermöglichte eine exakte Positionierung der Probe, und damit eine Genauigkeit in der Einstellung des Winkels von ca. 0.1°. Da jedoch dieser Winkel nicht bekannt war, wurden als Referenz IV-Kurven der sauberen Ni(111) Oberfläche unter den entsprechenden Winkeln aufgenommen. Die Einfallswinkel wurden über eine LEED-IV Analyse bestimmt. Dabei wurde die bekannte Geometrie der Ni(111) Oberfläche fest gehalten und lediglich die Polar- (ϑ_i) und Azimutwinkel (φ_i) optimiert. Da beide Datensätze (saubere Ni(111) Oberfläche und (2×2) -O Uberstruktur) unter gleicher Messgeometrie (siehe Abbildung 7.1) gewonnen wurden, können die optimierten Winkel für die anschließende Strukturanalyse der (2×2) -O Überstruktur herangezogen werden. Die Strukturanalyse der bekannten (2×2) -O Überstruktur auf Ni(111) soll zeigen, dass es möglich ist den Adsorptionsplatz zu bestimmen, indem ausschließlich integrale 'beams' der

 $^{^2\}mathrm{Je}$ nach Symmetrie reduziert sich die Rechenzeit um einen Faktor zwischen 2 und 6



Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Experiments unter Angabe des Polarwinkel ϑ_i und des Azimuts φ_i für eines der durchgeführten Experimente.

Datenanalyse zur Verfügung stehen. Dazu muss der Datensatz jedoch vergrößert werden, indem zusätzlich zu den für senkrechten Einfall gemessenen IV-Kurven Daten für Polarwinkel von ca. $\pm 10^{\circ}$ gegen die Oberflächennormale aufgenommen wurden. Tabelle 7.1 enthält die zur Winkelbestimmung herangezogenen Reflexe und deren individuellen R-Faktoren für die 'bestfit' Geometrie unter den bestimmten Einfallswinkeln. Eine Variation des Azimut um $\pm 3^{\circ}$ verschlechterte den R-Faktor bereits um 20%. Für den Polarwinkel reichte ein Unterschied von $\pm 0.4^{\circ}$ um den R-Faktor um 20% zu erhöhen. Für beide Einfallsgeometrien ($\vartheta = 7.1^{\circ}, \varphi = 204^{\circ} || \vartheta = 8.0^{\circ}, \varphi = 23^{\circ}$) erreichte man einen R-Faktor von 0.08, was dem in Abschnitt 6.2 bestimmten R-Faktor entspricht.

IV-Analyse von Ni(111)

unter nicht senkrechtem Einfall zur Bestimmung der Winkel

	Einfallswinkel						
	$\varphi_i = 204$,	$\vartheta_i = 7.1$	$arphi_i=23\;, v$	$ heta_i=8.0$			
Reflex	Energi	eüberlapp	o und R-Fak	tor			
(0,0)	$345.0~{\rm eV}$	0.11	116.0 eV	0.08			
(0,1)	$97.0~{\rm eV}$	0.09	$272.0~{\rm eV}$	0.03			
(1,0)	$97.0~{\rm eV}$	0.14	324.0 eV	0.07			
(1, -1)	$332.0~{ m eV}$	0.06	$356.0~{\rm eV}$	0.11			
(0,-1)	$303.0~{ m eV}$	0.04	116.0 eV	0.12			
(-1,0)			$356.0~{\rm eV}$	0.08			
(-1,1)	$345.0~{\rm eV}$	0.05	$324.0~{\rm eV}$	0.07			
(1,1)	$303.0~{\rm eV}$	0.09					
(2,-1)	$204.0~{\rm eV}$	0.09	181.0 eV	0.16			
(1,-2)			324.0 eV	0.08			
(-1, -1)			$147.0~{\rm eV}$	0.08			
(-2,1)			181.0 eV	0.12			
(-1,2)	$303.0~{\rm eV}$	0.09					
(0,2)	$280.0~{\rm eV}$	0.07					
(2,0)	$239.0~{\rm eV}$	0.06					
(2,-2)			$221.0~{\rm eV}$	0.07			
(0,-2)			$296.0~{\rm eV}$	0.10			
(-2,0)			$221.0~{\rm eV}$	0.05			
(-2,2)	$204.0~{\rm eV}$	0.06					
(1,2)	$139.0~{\rm eV}$	0.10					
(2,1)	$139.0~{\rm eV}$	0.07					
(-1,3)	$139.0~{\rm eV}$	0.07					
(-1,-2)			$181.0~{\rm eV}$	0.08			
(1,-3)			$181.0~{\rm eV}$	0.14			
	3469.0 eV	0.08	3797.0 eV	0.08			

Tabelle 7.1: Die zur Bestimmung des exakten Einfallswinkels herangezogenen LEED-Reflexe.

Zur Strukturanalyse von (2×2) -O auf Ni(111) stand ein Datensatz mit einem Gesamtenergieüberlapp von 4937 eV zur Verfügung. Daraus erhält man nach der Fehlerabschätzung von Pendry [29] eine Unsicherheit von nur 8.0% im R-Faktor. Die IV-Kurven für die drei verschiedenen Einfallswinkel (inklusive senkrechten Einfall) wurden für jede Modellgeometrie berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Der R-Faktor ergab sich aus einer, bezogen auf den Energieüberlapp, gewichteten Mittelung über die einzelnen R-Faktoren. Dieser wurde mit Hilfe eines Simplex-Such-Algorithmus optimiert. Tabelle 7.2 zeigt die zur Verfügung stehenden IV-Kurven und deren individuellen R-Faktoren für die favorisierte Adsorptionsgeometrie. Diese Strukturanalyse wurde für drei mögliche

	- J)		(
	Einfallswinkel						
	$\varphi_i = 204 \; ,$	$\vartheta_i = 7.1$	$arphi_i=0\;,artheta_i=0.0$		$arphi_i=23 \;, artheta_i=8.0$		
Reflex		Energ	ieüberlapp	und R-F	aktor		
$(0,\!0)$	$259.5~{\rm eV}$	0.08			249.0 eV	0.09	
$(0,\!1)$	89.0 eV	0.18	$207.0~{\rm eV}$	0.11	170.0 eV	0.06	
$(1,\!0)$	$259.5~{\rm eV}$	0.05	$207.0~{\rm eV}$	0.11	$160.0~{\rm eV}$	0.13	
(1, -1)	$173.5~{\rm eV}$	0.10	$\equiv (0,1)$		$249.0~{\rm eV}$	0.15	
(0, -1)	$127.5~\mathrm{eV}$	0.12	$\equiv (1,0)$		$249.0~{\rm eV}$	0.12	
(-1,0)	$173.5~\mathrm{eV}$	0.11	$\equiv (0,1)$		$249.0~{\rm eV}$	0.08	
(-1,1)	$259.5~{\rm eV}$	0.09	$\equiv (1,0)$		$160.0~{\rm eV}$	0.08	
(1,1)	$209.5~{\rm eV}$	0.14	63.0 eV	0.07			
(2, -1)			$\equiv (1,1)$				
(1, -2)			$\equiv (1,1)$		$208.0~{\rm eV}$	0.07	
(-1, -1)			$\equiv (1,1)$		$208.0~{\rm eV}$	0.08	
(-2,1)			$\equiv (1,1)$				
(-1,2)	$303.0~{\rm eV}$	0.09	$\equiv (1,1)$				
(0,2)	$147.5~{\rm eV}$	0.04			16.0 eV	0.08	
$(2,\!0)$	$147.5~\mathrm{eV}$	0.09					
(2, -2)					$124.0~{\rm eV}$	0.07	
(0, -2)					$170.0~{\rm eV}$	0.06	
(-2,0)					$124.0~{\rm eV}$	0.04	
(-2,2)							
	$2056.0~{\rm eV}$	0.09	477.0 eV	0.10	2404.0 eV	0.09	

IV-Analyse der $(2 \times 2)O$ -Struktur	aut Ni	(111)
--	--------	-------

Tabelle 7.2: Die zur Strukturfindung der $(2 \times 2)O$ -Struktur auf Ni(111) mittels integraler Reflexe herangezogenen IV-Kurven.

Adsorptionsplätze von Sauerstoff auf der Ni(111) Oberfläche durchgeführt. Tabelle 7.3 gibt die Ergebnisse der einzelnen Analysen wieder. Man erkennt, dass die Unterschiede in den R-Faktoren für eine Adsorption auf ontop verglichen mit einer Adsorption auf einem fcc Platz nur gering sind. Beachtet man jedoch den sehr kleinen Fehler des Pendry R-Faktors von nur 8.0%, was für die 'bestfit' Geometrie eine Abweichung im R-Faktor von < 0.01 bedeutet, liegt auch der ontop Platz deutlich außerhalb der Fehlergrenzen.

Adsorptionsplatz	hcp	fcc	ontop
von Sauerstoff			
R_p	0.80	0.09	0.12

Tabelle 7.3: Der fcc Adsorptionsplatz von Sauerstoff konnte bestimmt werden, da der Fehler des Pendry-R-Faktors bei einem Gesamtenergieüberlapp von 4937 eV nur 8.0%beträgt. Die Fehlergrenzen des R-Faktors liegen somit bei ± 0.01 .



Abbildung 7.2: Die Geometrie der $p(2 \times 2)$ -O Überstruktur auf Ni(111), die durch eine IV-Analyse unter ausschließlicher Berücksichtigung von integralen Reflexen bestimmt wurde.

Ein Vergleich mit der Adsorptionsgeometrie aus Kapitel 4, Abbildung 4.26 auf Seite 63 zeigt, dass die grundsätzlichen Ergebnisse zwar identisch sind, aber für die Lagenabstände in der konventionellen IV-Analyse etwas größere Werte gefunden werden (O-Ni:1.04 Å vs. 1.06 Å // Ni-Ni: 2.05 Å vs. 2.06 Å). Das 'buckling' in der zweiten Lage ist mit 0.04 Å größer (hier 0.02 Å) wohingegen das der obersten Nickellage mit 0.06 Å kleiner dem hier bestimmten Wert (0.10 Å) ist. Der Ni-O Bindungsabstand beträgt 1.78 Å, was innerhalb der Fehlergrenzen mit 1.76 Å vereinbar ist. Der kleinere Lagenabstand der obersten Nickellage zur darunterliegenden ist hauptsächlich eine Folge des stark abgesenkten Nickelatoms der obersten Lage, welches nicht direkt an der Sauerstoffbindung beteiligt ist. Die Richtungen der Verschiebungen einzelner Atome ist in beiden IV-Analysen identisch.

Es zeigt sich, dass es auch für diese relativ kleinen Auslenkungen von ca. 8° möglich ist, den Adsorptionsplatz eindeutig zu bestimmen. Da nur integrale Reflexe in der Strukturanalyse beachtet wurden ist der sehr kleine Kontrast im R-Faktor verständlich. Die R-Faktoren der integralen Reflexe ergeben auch für falsche Geometrien meist Werte unter 0.2. Überraschend an dieser Stelle scheint der sehr schlechte R-Faktor für die Geometrie mit Sauerstoff auf einem hcp-Platz. Doch auch in der konventionellen IV-Analyse erreichte man für diesen Adsorptionsplatz nur eine schlechte Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Kurven ($R_p = 0.61$ (hcp) und $R_p = 0.13$ (fcc)). Auf den Folgenden Seiten sind die IV-Kurven des (1,0) und (0,1) Reflexes (Benennung bezogen auf senkrechten Einfall) mit den entsprechenden Kurven für den nicht senkrechten Einfall dargestellt.



Abbildung 7.3: Experimentelle und theoretische IV-Kurven des (0,1) Reflexes von Sauerstoff auf Ni(111) in der $p(2 \times 2)$ -O Struktur sowie von der sauberen Ni(111) Oberfläche. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Einfallswinkeln.



Abbildung 7.4: Experimentelle und theoretische IV-Kurven des (1,0) Reflexes bzw. des (-1,1) Reflexes von Sauerstoff auf Ni(111) in der $p(2 \times 2)$ -O Struktur sowie von der sauberen Ni(111) Oberfläche. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Einfallswinkeln.



Abbildung 7.5: Experimentelle und theoretische IV-Kurven 1-ter Ordnung der sauberen Ni(111) Oberfläche. Dieser Datensatz diente der Bestimmung der angegebenen Einfallswinkel.



Abbildung 7.6: Experimentelle und theoretische IV-Kurven 1-ter Ordnung der sauberen Ni(111) Oberfläche. Dieser Datensatz diente der Bestimmung der angegebenen Einfallswinkel.



Abbildung 7.7: Experimentelle und theoretische IV-Kurven der 'bestfit'-Geometrie von Sauerstoff auf Ni(111) in der $p(2 \times 2)$ -O Struktur.



Abbildung 7.8: Experimentelle und theoretische IV-Kurven der 'bestfit'-Geometrie von Sauerstoff auf Ni(111) in der $p(2 \times 2)$ -O Struktur.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Adsorption und Koadsorption kleiner Moleküle auf einer Ni(111)-Einkristalloberfläche untersucht. Die Adsorption von Benzol (C_6H_6 und C_6D_6) auf Ni(111) wurde der Adsorption von C_6D_6 auf Ru(0001) gegenübergestellt, wobei in beiden Fällen auch die Position der Wasserstoffatome bestimmt wurde. Bevor die Unterschiede der CO-Adsorption auf dem Schichtsystem Co/Ni(111) im Vergleich zur Adsorption auf der reinen Ni(111) Oberfläche erarbeitet werden konnten, wurden die Schichtsystem von Kupfer bzw. Kobalt auf Ni(111) charakterisiert und miteinander verglichen. Die eingesetzten oberflächensensitiven Methoden waren die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED-IV), die Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD).

Die erstmalige Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von CO auf Ni(111) in der $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19° Überstruktur mittels LEED-IV (Kapitel 4) lieferte eine unerwartete, nicht symmetrische Verteilung der CO Moleküle in der Einheitszelle. Anstatt einer Besetzung von Brücken- und 'ontop'-Plätzen, wie in der Literatur häufig vorgeschlagen [50, 55, 56], adsorbieren drei der vier CO Moleküle pro Einheitszelle auf Lochplätzen, wobei das vierte Molekül nicht genau lokalisiert werden konnte. Sowohl eine 'ontop'-Position als auch ein Brückenplatz lieferten einen guten R-Faktor. Für beide mögliche Positionen findet man ein CO-Molekül, dessen C-O Bindungslänge deutlich kürzer ist (1.16 Å bzw. 1.17 Å, verglichen mit Werten > 1.23 Å für die auf Lochplätzen adsorbierten Moleküle). Dies ist konform mit einer zusätzlichen Schwingungsbande für die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°-Überstruktur gegenüber der $c(4 \times 2)$ -Phase.

Untersuchungen der Geometrien von Koadsorbatstrukturen von CO mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff zeigten den Einfluss des jeweiligen Koadsorbats auf die anschließende CO-Adsorption. Eine Vorbelegung mit dem Elektronenakzeptor Sauerstoff führt zu einer CO-Adsorption auf einem 'ontop'-Platz, wobei die lokale Adsorptionsgeometrie des Sauerstoffs unbeeinflusst bleibt. Eine Vorbelegung mit Wasserstoff führt dagegen zu einem völlig anderem Adsorptionsverhalten von CO. Obwohl auch hier aus geometrischen Gründen eine Adsorption auf einem 'ontop'-Platz günstig wäre, kommt es zu einem Austausch von CO und Wasserstoff bei einer Temperatur von ca. 270 K. CO belegt die in der reinen Phase bevorzugten Loch-Plätze (hcp) und ein Teil (50 %) der Wasserstoffatome desorbieren.

In Kapitel 5 wurde die Adsorption von Benzol (C_6H_6 und C_6D_6) auf der Ni(111) Oberfläche der Adsorption auf Ru(0001) gegenübergestellt. Auf Ru(0001) bleibt die lokale Adsorptionsgeometrie von C_6D_6 unabhängig vom Bedeckungsgrad erhalten. Das Molekül sitzt hierbei auf einem hcp-Lochplatz mit Ausrichtung der C-C Bindungen in [11 $\overline{2}0$]-Richtung ([11 $\overline{2}0$]-Orientierung). Ein 'buckling' von ca. 0.08 Å im Benzolmolekül kann auf ein 'Einrasten' auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Auf Ni(111) hingegen gibt es nur eine geordnete Überstruktur von Benzol (C_6H_6 und C_6D_6), nämlich die $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19°-Phase. Im Vergleich zur Adsorption auf Ru(0001) findet man hierbei für C_6D_6 ebenfalls eine Adsorption auf einem hcp-Platz, jedoch in [1 $\overline{1}0$]-Richtung d.h. einer anderen azimutalen Orientierung. Ein 'Einrasten' auf der Oberfläche ist deshalb nicht möglich, was auch das ebene Molekül erklärt ('buckling' < 0.01 Å).

Für C_6H_6 wird hingegen ein Brückenplatz mit $[11\overline{2}]$ -Orientierung gefunden. Dies entspricht der Adsorptionsgeometrie von C_6D_6 bei kleinen Bedeckungen. Die Ursache für diesen Isotopeneffekt ist derzeit noch nicht geklärt. Dieses überraschende Ergebnis wurde einem Vergleich mit aktuellen DFT-Rechnungen unterzogen, in welchen beide Plätze (hcp-Loch bzw. Brücke) energetisch sich nur um 0.1 eV unterscheiden.

Für die beiden Geometrien von C_6D_6 auf Ru(0001) bzw. Ni(111) wurden erstmals auch die Deuteriumpositionen mittels LEED-IV bestimmt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen zeigte eine gute Übereinstimmung, und damit die grundsätzliche Vorraussagbarkeit der Wasserstoffpositionen mittels LEED-IV.

In Kapitel 6 wurden dünne Schichten der beiden im Periodensystem benachbarten Metalle Cu und Co auf Ni(111) untersucht. Unterschiedliche Lagenabstände in den obersten Schichten wurden auf geometrische Faktoren, wie dem Atomvolumen der Metalle, sowie auf bindungsstärkende bzw schwächenden Einflüsse von Ladungsverschiebungen zwischen den verschiedenen Metallen zurückgeführt. Für Co/Ni(111) konnte ein Übergang von einem fcc-Wachstum auf ein hcp-Wachstum beobachtet werden, welches mittels LEED-IV genauer untersucht wurde.

Die CO Adsorption auf dem Schichtsystem Co/Ni(111) lieferte zusätzliche Information bezüglich der Veränderung der Schicht bei Temperaturerhöhung (> 600 K). Für sehr dünne Schichten (< 2ML) war der Einfluss des Substrats merklich, für Schichten ≥ 4 ML fand man ein Adsorptionsverhalten von CO, das dem auf der reinen Co(0001) Oberfläche entspricht.

In Kapitel 7 wurde schließlich gezeigt, dass Strukturanalysen unter ausschließlicher Nutzung der Grundstrukturreflexe möglich sind, wenn man durch eine Datenaufnahme bei verschiedenen Einfallswinkeln den Energieüberlapp entsprechend vergrößert. Dies ist nötig, um den Fehler im Pendry R-Faktor zu minimieren, da der Kontrast des R-Faktors kleiner als jener bei konventionellen Strukturanalysen bei senkrechtem Einfall ist.

Anhang A

Literaturverzeichnis

- [1] J. Rodriguez und D. Goodman, Science 257 (1992) 897.
- J. Rodriguez, R. Campbell und D. Goodman, Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films) 10 (1992) 2540.
- [3] J. Rodriguez, Surface Science **318** (1994) 253.
- [4] B. Hammer und J. Nørskov, Surface Science 343 (1995) 211.
- [5] B. Hammer, Y. Morikawa und J. Nørskov, Physical Review Letters 76 (1996) 2141.
- [6] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. Skriver und J. Nørskov, J. Mol. Cat. A 115 (1997) 421.
- [7] I. Abbati, L. Braicovich, A. Fasana, P. Picco und G. Rossi, Physica Status Solidi B 101 (1980) K7.
- [8] H. Koschel, G. Held und H.-P. Steinrück, Surface Science 453 (2000) 201.
- [9] A. Bayer, STM-Untersuchungen zum Wachstum von Cu auf Ni(111) im Bereich bis zu einer Monolage, Diplomarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2000).
- [10] P. A. Thiel und T. E. Madey, Surface Sci. Rep. 7 (1987) 211.
- [11] K. Weissermel und H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988).
- [12] J. Demuth und D. Eastman, Physical Review Letters 32 (1974) 1123.
- [13] J. Demuth und D. Eastman, Physical Review B (Solid State) 13 (1976) 1523.
- [14] J. B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Academic Press London and New York (1974).
- [15] M. A. Van Hove und S. Y. Tong, Surface Crystallography by LEED, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1979).

- [16] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg und C. M. Chan, Low Energy Electron Diffraction, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1986).
- [17] D. Briggs und M. Seah, Practical Surface Analysis; Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Verlag Salle und Sauerländer, Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg (1990).
- [18] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995).
- [19] H. Lüth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001).
- [20] D. Brune, R. Hellborg, H. Whitlow und O. Hunderi, Surface Characterization, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim (1997).
- [21] K. Christmann, Surface Physical Chemistry, Steinkopff Verlag Darmstadt (1991).
- [22] M. Henzler und W. Göpel, Oberflächenphysik, Teubner Stuttgart (1991).
- [23] C. Davisson und L. Germer, Phys. Rev. 30 (1927) 705.
- [24] E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306.
- [25] G. Held und W. Braun, CLEED manual, available from the authors.
- [26] W. Braun, Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Benzol auf Ru(001) mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED), Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1998).
- [27] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, Numerical Recipes in C, Cambridge Press (1988).
- [28] J. A. Nelder und R. Mead, Computer Journal 7 (1965) 308.
- [29] J. Pendry, J. Phys. C13 (1980) 937.
- [30] G. Held, Oberflächenstrukturuntersuchungen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED) bei geringer Probenbelastung: H, O, H₂O auf Ru(001), Dissertation, TU München (1994).
- [31] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, R. Nordbeck, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bengmark, S. E. Karlsson und I. L. B. Lindberg, ESCA. Atomic, molecular and solid state structure, studied by means of electron spectroscopy Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Ser. IV,20, Almquist and Wiksells Uppsala (1967).
- [32] F. C.S., in C.R. Brundle, A.D. Baker (Eds.) Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol.2, Academic Press New York (1978).
- [33] M. Seah und W. Dench, Surface and Interface Analysis 1 (1979) 2.
- [34] A. Kotani und Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 912.
- [35] S. Doniach und M. Sunjic, Journal of Physics C (Solid State Physics) 3 (1970) 285.

- [36] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder und G. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Corp. (1979).
- [37] P. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203.
- [38] G. Ehrlich, Appl. Phs. **32** (1961) 4.
- [39] A. de Jong und J. Niemantsverdriet, Surface Science 233 (1990) 355.
- [40] J. Krause, Aufbau einer Apparatur für elektronenspektroskopische Messungen und Untersuchungen zur Koadsorption von K und CO₂ auf Cu, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1993).
- [41] D. Shirley, Physical Review B (Solid State) 5 (1972) 4709.
- [42] R. Kleyna, Oberflächenspektroskopische Studie zur Adsorption und Reaktion von Propen auf Nickel-Einkristalloberflächen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1998).
- [43] L. Hammer, Universität Erlangen, Persönliche Mitteilung.
- [44] I. für Angewandte Physik Lehrstuhl für Festkörperphysik Universität Erlangen, AUTO-LEED Program Manual, Version 1.45 (1st update).
- [45] H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers und E. Latta, Surface Science 57 (1976) 475.
- [46] H. Froitzheim und U. Köhler, Surface Science 188 (1987) 70.
- [47] L. Surnev, Z. Xu und J. Yates, J.T., Surface Science 201 (1988) 14.
- [48] L. Surnev, Z. Xu und J. Yates, J.T., Surface Science 201 (1988) 1.
- [49] J. Campuzano, R. Dus und R. Greenler, Surface Science 102 (1981) 172.
- [50] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek und H. Steinrück, Surface Science 398 (1998) 154.
- [51] F. Netzer und T. Madey, Journal of Chemical Physics 76 (1982) 710.
- [52] R. Davis, D. Woodruff, P. Hofmann, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, V. Fritzsche und A. Bradshaw, Journal of Physics: Condensed Matter 8 (1996) 1367.
- [53] L. Mapeldoram, M. Bessent, A. Wander und D. King, Chem. Phys. Lett. 228 (1994) 527.
- [54] M. Davila, M. Asensio, D. Woodruff, K.-M. Schindler, P. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A. Bradshaw, J. Conesa und A. Gonzalez-Elipe, Surface Science **311** (1994) 337.
- [55] W. Erley, H. Wagner und H. Ibach, Bd. 80 (1979) S. 612, S. 612.
- [56] H. Froitzheim, U. Köhler und H. Lammering, Physical Review B (Condensed Matter) 34 (1986) 2125.
- [57] J. Campuzano und R. Greenler, Surface Science 83 (1979) 301.

- [58] L. Becker, S. Aminpirooz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase und D. Adams, Physical Review B (Condensed Matter) 47 (1993) 9710.
- [59] K.-M. Schindler, P. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A. Bradshaw, D. Woodruff, M. Davila, M. Asensio, J. Conesa und A. Gonzalez-Elipe, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 64-65 (1993) 75.
- [60] C. Elschenbroich und A. Salzer, Organometallchemie, Teubner Verlag, Stuttgart (1993).
- [61] L. Mapledoram, M. Bessent, A. Wander und D. King, Chemical Physics Letters 228 (1994) 527.
- [62] P. Sprunger, F. Besenbacher und I. Stensgaard, Chemical Physics Letters 243 (1995) 439.
- [63] W. Englert, W. Heiland, E. Taglauer und D. Menzel, Surface Science 83 (1979) 243.
- [64] J. Chen, W. Erley und H. Ibach, Surface Science 223 (1989) L891.
- [65] D. Ogletree, M. Van Hove und G. Somorjai, Surface Science 183 (1987) 1.
- [66] A. Eichler, Surface Science **526** (2003) 332.
- [67] D. Grimsby, Y. K. Wu und K. Mitchell, Surf. Sci. 232 (1990) 51.
- [68] E. Schmidtke, C. Schwennicke und H. Pfnür, Surf. Sci. 312 (1994) 301.
- [69] W. Eberhardt, F. Hoffmann, R. dePaola, D. Heskett, I. Strathy, E. Plummer und H. Moser, Physical Review Letters 54 (1985) 1856.
- [70] P. Schultz, C. Patterson und R. Messmer, Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films) 5 (1987) 1061.
- [71] D. Heskett, Surface Science **199** (1988) 67.
- [72] M. Hegde und M. Ayyoob, Proceedings of the Indian National Science Academy, Part A 51 (1985) 256.
- [73] H. Bonzel, Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films) 2 (1984) 866.
- [74] R. de Paola, F. Hoffmann, D. Heskett und E. Plummer, Phys. Rev. B 35 (1987) 4236.
- [75] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- [76] J. K. Nørskov, Prog. Phys. 53 (1990) 1253.
- [77] R. Diehl und R. McGrath, Surface Science Reports 23 (1996) 43.
- [78] H. Over, H. Bludau, R. Kose und G. Ertl, Phys. Rev. B 51 (1995) 4661.
- [79] B. Narloch, G. Held und D. Menzel, Surf. Sci. 340 (1995) 159.

- [80] V. Fernandez, K.-M. Schindler, O. Schaff, P. Hofmann, A. Theobald, A. Bradshaw, V. Fritzsche, R. Davis und D. Woodruff, Surface Science 351 (1996) 1.
- [81] J.-H. Kang, R. Toomes, J. Robinson, D. Woodruff, R. Terborg, M. Polcik, J. Hoeft, P. Baumgärtel und A. Bradshaw, J. Phys. Chem. 105 (2001) 3701.
- [82] K. Christmann, Surface Science Reports 9 (1988) 1.
- [83] K. Christmann, Bd. 48 (1995) S. 15, S. 15.
- [84] K. Christmann, R. Behm, G. Ertl, M. van Hove und W. Weinberg, Journal of Chemical Physics 70 (1979) 4168.
- [85] R. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M. van Hove und W. Weinberg, Surface Science 89 (1979) 403.
- [86] M. Van Hove, G. Ertl, K. Christmann, R. Behm und W. Weinberg, Solid State Communications 28 (1978) 373.
- [87] J. Behm, K. Christmann und G. Ertl, Solid State Communications 25 (1978) 763.
- [88] L. Hammer, H. Landskron, W. Nichtl-Pecher, A. Fricke, K. Heinz und K. Müller, Physical Review B (Condensed Matter) 47 (1993) 15969.
- [89] J. Bertolini und G. Dalmai-Imelik, Structures et Propriétés des Surfaces des Solides, CNRS Paris (1969).
- [90] E. Latta, Dissertation, TU München (1976).
- [91] G. Casalone, M. Cattania, M. Simonetta und M. Tescari, Surface Science 72 (1978) 739.
- [92] P. Jakob und D. Menzel, Surface Science 235 (1990) 15.
- [93] F. Netzer und J. Mack, Journal of Chemical Physics 79 (1983) 1017.
- [94] C. Mate und G. Somorjai, Surface Science 160 (1985) 542.
- [95] O. Schaff, V. Fernandez, P. Hofmann, K.-M. Schindler, A. Theobald, V. Fritsche, A. Bradshaw, R. Davis und D. Woodruff, Surface Science 348 (1996) 89.
- [96] A. Wander, G. Held, R. Hwang, G. Blackman, M. Xu, P. de Andres, M. Van Hove und G. Somorjai, Surface Science 249 (1991) 21.
- [97] G. Held, M. Bessent, S. Titmuss und D. King, Journal of Chemical Physics 105 (1996) 11305.
- [98] C. Stellwag, G. Held und D. Menzel, Surface Science 325 (1995) L379.
- [99] W. Braun, G. Held, H.-P. Steinrück, C. Stellwag und D. Menzel, Surface Science 475 (2001) 18.

- [100] G. Held, W. Braun, H.-P. Steinrück, S. Yamagishi, S. Jenkins und D. King, Physical Review Letters 87 (2001) 216102/1.
- [101] H.-P. Steinrück, W. Huber, T. Pache und D. Menzel, Surface Science 218 (1989) 293.
- [102] K. Habermehl-Cwirzen, J. Katainen, J. Lahtinen und P. Hautojarvi, Surface Science 507-510 (2002) 57.
- [103] P. Heimann, P. Jakob, T. Pache, H.-P. Steinrück und D. Menzel, Surface Science 210 (1989) 282.
- [104] A. Barbieri, M. A. V. Hove und G. A. Somorjai, Surface Science 306 (1994) 261.
- [105] W. Huber, P. Zebisch, T. Bornemann und H.-P. Steinrück, Surface Science 258 (1991) 16.
- [106] H. Ohtani, B. Bent, C. Mate, M. van Hove und G. Somorjai, Applied Surface Science 33-34 (1988) 254.
- [107] H. Ohtani, R. Wilson, S. Chiang und C. Mate, Physical Review Letters 60 (1988) 2398.
- [108] M. Van Hove, R. Lin, D. Ogletree, G. Blackman, C. Mate und G. Somorjai, Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films) 5 (1987) 692.
- [109] M. Van Hove, R. Lin und G. Somorjai, Journal of the American Chemical Society 108 (1986) 2532.
- [110] H. Rauscher, P. Jakob und D. Menzel, Surface Science 234 (1990) 108.
- [111] H. Rauscher, Diplomarbeit, TU München (1989).
- [112] M. Stichler, R. Weimar und D. Menzel, Surface Science 384 (1997) 179.
- [113] P. Zebisch, W. Huber und H.-P. Steinrück, Surface Science 258 (1991) 1.
- [114] P. Jakob und D. Menzel, Surface Science 235 (1990) 197.
- [115] C. Stellwag, Diplomarbeit, TU München (1994).
- [116] G. Michalk, W. Moritz und H. P. und D. Menzel, Surf. Sci. 129 (1983) 92.
- [117] P. Jakob und D. Menzel, Surface Science 201 (1988) 503.
- [118] H. Koschel, G. Held und H.-P. Steinrück, Surface Science 454-456 (2000) 83.
- [119] K. Weiss, S. Gebert, M. Wuhn, H. Wadepohl und C. Wöll, Journal of Vacuum Science and Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films) 16 (1998) 1017.
- [120] A. Myers, G. Schoofs und J. Benziger, Journal of Physical Chemistry 91 (1987) 2230.
- [121] J. C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik und J. Rousseau, Surface Sci. 67 (1977) 478.
- [122] S. Lehwald, H. Ibach und J. Demuth, Surface Science 78 (1978) 577.

- [123] W. Huber, H.-P. Steinrück, T. Pache und D. Menzel, Surface Science 217 (1989) 103.
- [124] H.-P. Steinrück, Journal of Physics: Condensed Matter 8 (1996) 6465.
- [125] S. Yamagishi, S. Jenkins und D. King, Journal of Chemical Physics 114 (2001) 5765.
- [126] F. Mittendorfer und J. Hafner, Surface Science 472 (2001) 133.
- [127] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Zweite Auflage, VCH, Weinheim (1996).
- [128] W. Sklarek, Untersuchungen zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [129] W. Huber, Elektronenspektroskopische Untersuchungen von zyklischen Kohlenwasserstoffen auf Nickeloberflächen mit Synchrotronstrahlung, Dissertation, TU München (1991).
- [130] J. Gland und G. Somorjai, Surface Science 38 (1973) 157.
- [131] L. Eberson und A. Senning, Organische Chemie I, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1983).
- [132] H.-P. Steinrück, Applied Physics A (Solids and Surfaces) A59 (1994) 517.
- [133] H. Koschel, G. Held und H.-P. Steinrück, Surface Review and Letters 6 (1999) 893.
- [134] E. Bauer, Applications of Surface Science 11-12 (1982) 479.
- [135] M. Volmer und A. Weber, Z. Phys. Chem. 119 (1926) 277.
- [136] F. Frank und J. van der Merwe, Proc. Roy. Soc A198 (1949) 205.
- [137] I. Stranski und L. Krastanov, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIb 149 (1938) 797.
- [138] B. Piveteau, D. Spanjaard und M. Desjonqueres, Physical Review B (Condensed Matter) 46 (1992) 7121.
- [139] R. Domnick, G. Held, H. Koschel, C. Ammon und H.-P. Steinrück, Surface Science 482-485 (2001) 1292.
- [140] M. Pedersen, I. Bonicke, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, A. Ruban, J. Nørskov und F. Besenbacher, Surface Science 387 (1997) 86.
- [141] S. Müller, G. Kostka, T. Schafer, J. de la Figuera, J. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, K. Heinz und K. Müller, Surface Science 352-354 (1996) 46.
- [142] J. de la Figuera, J. Prieto, G. Kostka, S. Müller, C. Ocal, R. Miranda und K. Heinz, Surface Science 349 (1996) L139.
- [143] P. Varga und M. Schmid, Applied Surface Science 141 (1999) 287.
- [144] C. Argile und G. Rhead, Surface Science Reports 10 (1989) 277.

- [145] H. Koschel, G. Held und H.-P. Steinrück, Surface Science 453 (2000) 201.
- [146] F. Maier, S. Kneitz, H. Koschel und H.-P. Steinrück, Surface Science 377-379 (1997) 1101.
- [147] P. Dobson und C. Serna, British Journal of Applied Physics (Journal of Physics D) 2 (1969) 1779.
- [148] S. Folsch, B.-C. Choi und K.-H. Rieder, Surface Science 377-379 (1997) 851.
- [149] S. Kneitz, Adsorptions- und Streumessungen von CO an ultradünnen Metallschichtsystemen mittels eines Überschalldüsen-Molekularstrahls, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [150] M. Kief und J. Egelhoff, W.F., Physical Review B (Condensed Matter) 47 (1993) 10785.
- [151] P. Zhdan, G. Boreskov, A. Boronin, A. Schepelin, S. Withrow und W. Weinberg, Applications of Surface Science 3 (1979) 145.
- [152] Y.-K. Kim, J. Y. Maeng, S. Y. Lee und S. Kim, Applied Surface Science 174 (2001) 316.
- [153] F. Nouvertne, U. May, M. Bamming, A. Rampe, U. Korte, G. Guntherodt, R. Pentcheva und M. Scheffler, Physical Review B (Condensed Matter) 60 (1999) 14382.
- [154] B. Hernnas, M. Karolewski, H. Tillborg, A. Nilsson und N. Martensson, Surface Science 302 (1994) 64.
- [155] Hollemann und Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin und New York (1995).
- [156] C. Gunther, J. Vrijmoeth, R. Hwang und R. Behm, Physical Review Letters 74 (1995) 754.
- [157] J. Meyer, P. Schmid und R. Behm, Physical Review Letters 74 (1995) 3864.
- [158] Riedel, Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin und New York (1994).
- [159] M. V. Hove, http://electron.lbl.gov/software/software.html, Internetseite.
- [160] S. Yang, M. Yu, G. Meigs, X. Feng und E. Garfunkel, Surface Science 205 (1988) L777.
- [161] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver und J. Kollar, Surface Science 411 (1998) 186.
- [162] W. Tyson und W. Miller, Surface Science 62 (1977) 267.
- [163] F. de Boer, R. Boom, W. Mattens, A. Miedema und A. Niessen, Cohesion in metals: transition metal alloys.
- [164] S. Kneitz, J. Gemeinhardt und H.-P. Steinrück, Surface Science 440 (1999) 307.
- [165] H. Koschel, U. Birkenheuer, G. Held und H.-P. Steinrück, Surface Science 477 (2001) 113.

- [166] G. Held, W. Sklarek, M. Mayan und H.-P. Steinrück, Surface Science 402-404 (1998) 322.
- [167] W. Kirstein, B. Krüger und F. Thieme, Surface Science 176 (1986) 505.
- [168] C. Rath, J. Prieto, S. Müller, R. Miranda und K. Keinz, Physical Review B (Condensed Matter) 55 (1997) 10791.
- [169] S. Ossicini, R. Memeo und F. Ciccacci, J. Vac. Sci. Technol. A3/2 (1985) 387ff.
- [170] S. Tanuma, C. Powell und D. R. Penn, Surface and Interface Analysis 11 (1988) 577.
- [171] W. Schlenk und E. Bauer, Surf. Sci. 93 (1980) 9.
- [172] S. Tanuma, C. Powell und D. R. Penn, Surface and Interface Analysis 17 (1991) 911.
- [173] H. Ascolani, J. Cerda, P. de Andres, J. de Miguel, R. Miranda und K. Heinz, Surface Science 345 (1996) 320.
- [174] J. Camarero, T. Graf, J. de Miguel, R. Miranda, W. Kuch, M. Zharnikov, A. Dittschar, C. Schneider und J. Kirschner, Physical Review Letters 76 (1996) 4428.
- [175] J. Lahtinen, J. Vaari und K. Kauraala, Surface Sci. 418 (1998) 502.
- [176] J. Lahtinen, J. Vaari, K. Kauraala, E. Soares und M. V. Hove, Surface Sci. 448 (2000) 269.
- [177] M. Debe und D. King, Journal of Physics C (Solid State Physics) 15 (1982) 2257.
- [178] B. Holland, R. Hannum, A. Gibbons und D. Woodruff, Surface Science 25 (1971) 576.
- [179] E. Zanazz, F. Jona, D. Jepsen und P. Marcus, Physical Review B (Solid State) 14 (1976) 432.
- [180] G. Held, A. Wander und D. King, Physical Review B (Condensed Matter) 51 (1995) 17856.
- [181] G. Schmidt, H. Zagel, H. Landskron, K. Heinz, K. Müller und J. Pendry, Surface Science 271 (1992) 416.
- [182] G. Held und H.-P. Steinrück, Surface Science 490 (2001) 274.

Anhang B

Kryostat mit Probenhalter

<u>Kryostat</u>

















Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	:	Braun
Vorname	:	Wolfgang
Geburtsdatum	:	20.04.1970
Familienstand	:	verheiratet, zwei Kinder

Schulbildung:

1976-1980	:	Grundschule Bergrheinfeld
1980-1989	:	Gymnasium Schweinfurt
Mai 1989	:	Abitur

Zivildienst:

1	991	-1992	
_	001	1004	

: Malteser Schweinfurt

Studium:

Erlangen 1992-1997 : Physikstudium an der Universität Würzbur 1998 : Diplomarbeit am Lehrstuhl für experimen telle Physik II der Universität Würzburg	1989-1990	:	Chemie-Ingenieur-Wesen an der Universität
1992-1997: Physikstudium an der Universität Würzbur1998: Diplomarbeit am Lehrstuhl für experiment telle Physik II der Universität Würzburg			Erlangen
1998 : Diplomarbeit am Lehrstuhl für experimen telle Physik II der Universität Würzburg	1992-1997	:	Physikstudium an der Universität Würzburg
telle Physik II der Universität Würzburg	1998	:	Diplomarbeit am Lehrstuhl für experimen-
			telle Physik II der Universität Würzburg

Promotion:

1999-2002 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen

Garstadt, den 28.02.2003

Danksagung

Am Ende möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herr Prof. Dr. H.-P. Steinrück gab mir die Möglichkeit an seinem Institut die Arbeit durchzuführen. Für das entgegengebrachte Vertrauen, sowie die Freiheit den Verlauf der Arbeit zu gestalten, möchte ich mich hiermit bedanken und ebenso wenig die gewissenhafte Betreuung meiner Arbeit in den letzten Wochen vergessen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer PD Dr. G. Held, der das Wort 'keine Zeit' nicht kannte und für viele Diskussionen zur Verfügung stand.

Dank auch an Prof. K. Heinz aus der Festkörperphysik der Universität Erlangen, der mir eines seiner LEED-IV Datenaufnahmesysteme zur Verfügung stellte und auch mal mit einem Filament weiter half. Besonderer Dank gilt hierbei auch Dr. L. Hammer und dem Werkstattmeister V. Geiger, die mir bei der Erneuerung des LEED-Schirms und der Elektronenkanone sehr geholfen haben.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. D.A. King, in dessen Arbeitsgruppe ich erstmals LEED-IV Datenaufnahmen beiwohnte und dessen Mitarbeiter Dr. S. Titmus, Dr. B. Sauerhammer und Dr. K. Johnson mich gastfreundlich aufnahmen.

Vielen Dank auch an Nadine Summa, die während ihrer Diplomarbeit einen wesentlichen Beitrag zum Kapitel 'Kobalt auf Ni(111)' lieferte.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. R. Fink für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Arbeit.

Da meine Arbeit auch von einem gut funktionierenden Computersystem abhing, möchte ich mich bei Christian Ammon und Burkhard Schmidt bedanken. Für die Sicherheit im Labor und eine jederzeit schnelle Problembehebung von elektronischer Seite, muss ich mich bei H.-P. Bäumler bedanken, betreffend der mechanischen Seite gilt mein Dank unserer Mechanikwerkstatt unter Leitung von Herrn E. Wallner. Herr R. Suda war mir hilfreich bei der Bearbeitung von Keramiken und Gläsern.

Vielen Dank auch an Herrn Dr. D. Borgmann, der die Goldbeschichtung von Teilen des TPD-Messsystems, Bestellungen und Wartungsaufträge organisierte. Prof. Dr. H. Froitzheim, der dem Labor benachbart war, gab manch wichtige Denkanstöße in wissenschaftlicher Hinsicht und entfachte so manche Diskussion.

Für das angenehme Arbeitsklima in den letzten Jahren waren vor allem meine Mitarbeiter verantwortlich, die ich hier jedoch nicht alle namentlich aufführen werde. Danke an Ralf Neubauer, Martin Engelhardt und Marc Probst für die angenehme Atmosphäre im Büro. Besonderer Dank gilt auch Martin Kinne und Nadine Summa, die mir in der wohnungslosen Zeit ein Zimmer zur Verfügung stellten. Danke auch an meine Projektmitarbeiter Christian Kovacs und Adrian Jung sowie meinem Kollegen Christian Papp für die Durchführung einiger Messungen.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Manuela und bei meinen Söhnen Joschka und Jan-Carlo, die in den letzten Monaten nicht viel von mir hatten, die es jedoch ermöglichten, mich voll und ganz auf meine Arbeit zu konzentrieren.