

# **Bimetallische Cr/Ru- und Cu/Ru-Schichten — Präparation und Adsorptionsverhalten von CO**

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

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Martin Peter Engelhardt

aus Feuchtwangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung:	23.07.2003
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. H. Kisch
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H.-P. Steinrück
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Froitzheim

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	4
2.1.1	Mechanismus des Auger-Prozesses	4
2.1.2	Energie der Auger-Peaks	5
2.1.3	Analyse von Wachstumsmodi	6
2.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	17
2.2.1	Klassifizierung von periodischen Oberflächenstrukturen	17
2.2.2	Bildung von Beugungsmustern	19
2.2.3	Das reziproke Gitter	21
2.3	Rastertunnelmikroskopie (STM)	23
2.3.1	Grundlagen	23
2.3.2	Das Modell von Tersoff und Hamann	25
2.3.3	Chemischer Kontrast	27
2.4	Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)	30
2.5	Haftfaktor	33
2.6	Adsorption und Desorption mit Precursor-Zuständen	37
2.6.1	Monomolekulare Adsorption	38
2.6.2	Monomolekulare Desorption	43
2.6.3	Dissoziative Adsorption	43
2.7	Gasdynamik der Molekularstrahlbildung	45
2.7.1	Fluss durch Bereiche mit sich veränderndem Querschnitt	45
2.7.2	Düsenexpansion	48
2.7.3	Übergang zu Ungleichgewichtsbedingungen	51
2.7.4	Energierelaxation	55
2.7.5	Binäre Gasgemische	56
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>59</b>
3.1	Molekularstrahlapparatur	60
3.2	Messkammer	63
3.3	Die Vakuumanlage des Raumtemperatur-STM	71
<b>4</b>	<b>Charakterisierung des Molekularstrahls</b>	<b>73</b>
4.1	Auswertung der Flugzeitspektren	74
4.2	Charakteristik des Molekularstrahls	76

<b>5</b>	<b>System Cr/Ru(0001)</b>	<b>85</b>
5.1	Wachstum von Chrom auf Ruthenium(0001)-Kristallen . . . . .	86
5.1.1	Einleitung . . . . .	86
5.1.2	Auger-Elektronen-Spektroskopie . . . . .	87
5.1.3	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) . . . . .	97
5.1.4	Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	102
5.1.5	Temperaturprogrammierte Desorption . . . . .	128
5.2	Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO . . . . .	130
5.2.1	Einleitung . . . . .	130
5.2.2	Temperaturprogrammierte Desorption . . . . .	131
5.2.3	Haftfaktormessungen nach King und Wells . . . . .	141
5.2.3.1	Aufbereitung der Messdaten . . . . .	141
5.2.3.2	Messergebnisse . . . . .	148
5.2.3.2.1	Anfangshaftfaktor . . . . .	150
5.2.3.2.2	Bedeckungsabhängiger Haftfaktor . . . . .	156
5.2.4	Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	164
<b>6</b>	<b>System CO/Cu/Ru(0001)</b>	<b>171</b>
6.1	Einleitung . . . . .	172
6.2	Schichtpräparation . . . . .	174
6.3	LEED-Messungen . . . . .	177
6.4	Korrelation zwischen den LEED-Strukturen und dem bedeckungsabhängigen Verlauf des Haftfaktors . . . . .	187
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>197</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>201</b>

## Einleitung

Die Eigenschaften bimetallischer Oberflächen sind sowohl in der Oberflächen- wie auch in der Materialforschung von großem Interesse. Ein bedeutendes Anliegen der laufenden Forschung ist die gezielte Modifikation der chemischen Eigenschaften, besonders im Hinblick auf Oberflächenreaktionen, welche relevant sind für katalytische Anwendungen. Die Motivation der experimentellen wie auch der theoretischen Arbeiten ist daher die detaillierte Charakterisierung der Materialeigenschaften auf der einen und die Abstimmung der elektronischen, geometrischen und chemischen Eigenschaften auf der anderen Seite. Es zeigte sich, dass für ultradünne (wenige Lagen dicke) Metallschichten auf Metallsubstraten diese Eigenschaften stark von denen des entsprechenden Volumenmaterials abweichen, besonders bezüglich der Adsorption von atomaren und molekularen Teilchen [Cam90, Rod92, Rod96, Goo94, Ham96, Hen96, Chr97, Bes98, Lar99, Rub99].

Wegen der großen Bedeutung von Kohlenmonoxid (CO) als Modell-Adsorbat in der Oberflächenforschung und Katalyse wurde dessen Wechselwirkung mit Metallschichtsystemen sehr detailliert untersucht [Cam90, Rod92, Rod96, Goo94, Ham96, Hen96, Hou86, Hof87a, Roc87, Hel98, Gem98, Kne99a, Kne99b, Kne99c, Kos00b, Kos01]. Es stellte sich heraus, dass sich die Desorptionstemperatur von CO auf einer Monolage eines Übergangsmetalls (wie Palladium) oder eines Münzmetalls (z.B. Kupfer) auf einem Übergangsmetall signifikant von der auf der entsprechenden reinen Metalloberfläche unterscheidet. Unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) adsorbiert und desorbiert CO auf allen bisher untersuchten Metallschichtsystemen reversibel in molekularer Form, d.h. ohne dass es beim Heizen des Substrats dissoziiert.

Die Motivation meiner Arbeit war es, die Messungen auf reaktivere Metalle wie Chrom auszudehnen, wo CO auf der reinen Metalloberfläche dissoziiert. Als Substrat wurde ein Ruthenium(0001)-Kristall gewählt, da die Adsorption von CO auf der reinen Kristalloberfläche

[Pfn78, Pfn80, Pfn83a, Pfn83b, Pfn84, Pfn86, Wil79, Mic83, Pie89, Bra97], wie auch auf ultradünnen Schichten mehrerer Metalle [Hou86, Hof87a, Roc87, Hel98, Gem98, Kne99a, Kne99b, Kne99c, Kos00b, Kos01] bereits sehr genau untersucht wurde. Insbesondere wurden die elektronischen Eigenschaften von Cu-Lagen auf Ru(0001) und die Adsorption von CO und Benzol auf diesen Schichten und auf dem Schichtsystem Ag/Ru(0001) in unserer Gruppe eingehend studiert [Gem98, Kne99a, Kne99b, Kne99c, Kos00c].

Diese bimetalischen Schichten sind relativ inert, so dass darauf keine CO-Dissoziation stattfindet. Da sich CO auf Cr(110)-Oberflächen zersetzt [Shi84, Shi85a, Shi85b, Shi86, Shi87, Shi88, Kat82, Meh86], vermuteten wir, dass dies auch auf ultradünnen Cr-Schichten der Fall sein müsste. Um die Reaktivität von Cr/Ru(0001)-Schichtsystemen zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf diesen Schichten studiert, nachdem man in der Lage war wohl definierte Cr-Schichten herzustellen. Dies waren zum einen eine pseudomorphe Cr-Monolage und eine Cr-Ru-Oberflächenlegierung mit 34 % Cr-Anteil.

Bevor darauf eingegangen wird, werden im Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen der angewandten Messmethoden [Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Rastertunnelmikroskopie (STM) und Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)], der Begriff des Haftfaktors und der Haftwahrscheinlichkeit, die Adsorptions- und Desorptionskinetik mit Precursor-Zuständen und die Gasdynamik des verwendeten Molekularstrahls näher erläutert. Es werden dabei nur Gesichtspunkte betrachtet, die für die vorliegende Arbeit von Relevanz sind. Weitere Informationen können den jeweils angeführten Referenzen entnommen werden.

In Kapitel 3 sind Details über den Aufbau der verwendeten Molekularstrahlapparatur und der Messkammer zu finden. Außerdem wird hierin die Vakuumanlage des am Institut für Allgemeine Physik der TU Wien genutzten Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskops (RT-STM) beschrieben. Die Charakteristik des Molekularstrahls wird in Kapitel 4 näher vorgestellt.

Im Kapitel 5 wird zunächst auf die mittels AES, LEED, STM und TPD gewonnenen Erkenntnisse über das temperaturabhängige Wachstum von Chrom auf Ru(0001)-Kristallen eingegangen. Im zweiten Teil des Kapitels 5 werden dann die TPD-Spektren und die energie-, temperatur- und bedeckungsabhängigen Haftfaktormessungen von CO auf dem System Cr/Ru(0001) vorgestellt und die sich daraus für die Adsorptions- und Desorptionskinetik ergebenden Schlussfolgerungen erläutert. Dabei konzentrieren sich die Haftfaktormessungen auf die wohl definierte Cr-Monolage und auf die Cr-Ru-Oberflächenlegierung. Zu Vergleichszwecken wird immer das entsprechende Ergebnis auf der Ru(0001)-Oberfläche mit angegeben. Ferner werden noch die Ergebnisse von STM-Messungen vorgestellt, die adsorbierte CO-Moleküle auf der Cr-Ru-Oberflächenlegierung zeigen.

In Kapitel 6 werden die bei bestimmten Bedeckungen auftretenden LEED-Überstrukturen von CO auf Ruthenium(0001) denen auf einer pseudomorphen Kupfermonolage und auf einer 100 Monolagen dicken Kupferschicht auf Ruthenium(0001) gegenübergestellt. Ferner wird versucht einen Bezug zwischen den vorhandenen LEED-Strukturen und dem bedeckungsabhängigen CO-Haftfaktor dieser Systeme herzustellen. Zum Schluss werden alle Ergebnisse noch einmal in einer Zusammenfassung angeführt.

**Physikalische Grundlagen**

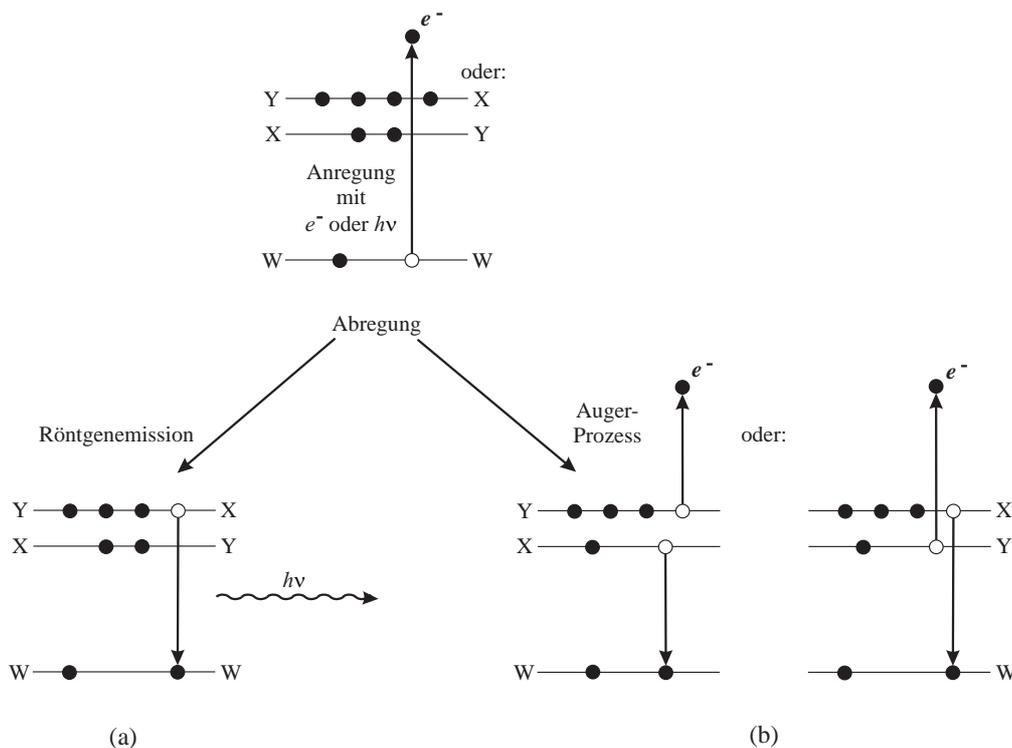
## 2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist eine weit verbreitete Methode zur Oberflächenanalytik, da diese Technik nur eine Elektronenquelle und einen Energieanalysator benötigt. Im Folgenden soll zuerst auf den Mechanismus des Auger-Prozesses, dann auf die Energie der jeweiligen Auger-Signale eingegangen werden. Da mit ihrer Hilfe in Kapitel 5.1.2 das Wachstum von Chrom auf Ru(0001)-Oberflächen untersucht werden soll, behandelt der letzte Abschnitt dieses Kapitels die Analyse von Wachstumsmodi mittels AES.

### 2.1.1 Mechanismus des Auger-Prozesses

Ein Atom, aus dem ein Elektron aus einer der inneren Schalen herausgeschlagen wurde, kann durch die folgenden zwei Prozesse in den elektronischen Grundzustand zurückkehren [Ert85]:

1. Ein Elektron eines energetisch höher liegenden Niveaus fällt in das Loch der inneren Schale und die dadurch frei werdende Energie wird in Form eines Röntgenquants  $h\nu$  ausgesandt (Abbildung 2.1 (a)). Dieser Prozess wird als Röntgenfluoreszenz oder Röntgenemission bezeichnet.
2. Das Loch der inneren Schale wird ebenfalls durch ein Außenelektron aufgefüllt. Die überschüssige Energie wird strahlungslos auf ein zweites Elektron (Auger-Elektron) übertragen, welches das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlässt (Abbildung 2.1 (b)).



**Abbildung 2.1:** Mögliche Prozesse zur Abregung von Elektronenlöchern in einem angeregten Atom. (a) Emission eines Röntgenquants  $h\nu$ . (b) Emission eines Augerelektrons. [Ert85].

Der zweite Prozess wird als Auger-Effekt bezeichnet [Aug25]. Wie die Anregung erfolgte, ist unwichtig, d.h. ob mit Elektronen oder Röntgenstrahlung, oder ob das Loch durch Kernumwandlung und K-Einfang entstand. Auger-Elektronen werden je nach den beteiligten Energieniveaus eingeteilt. In der Standard-Notation ist ein  $W_oX_pY_q$ -Auger-Elektron ein Elektron, welches aus der Schale  $Y$  emittiert wurde. Das Loch befand sich auf der Schale  $W$  und wurde durch ein Elektron aus der energetisch höher liegenden Schale  $X$  aufgefüllt. Mit  $o$ ,  $p$  und  $q$  werden die jeweiligen Nebenquantenzahlen der Schalen durchnummeriert. Mit zunehmender Kernladungszahl nimmt die Energie des Auger-Elektrons eines bestimmten Überganges zu, während die Auger-Elektronen-Ausbeute sich zu Gunsten der Röntgenemission vermindert.

Bisher wurden nur Auger-Elektronen betrachtet, die von einem isolierten Atom emittiert wurden. Im Falle von kondensierter Materie sind die Valenzniveaus nicht mehr diskret, sondern Energiebänder. Diese besitzen delokalisierte elektronische Zustände und eine endliche Energiebreite. In der Standard-Notation werden sie durch ein  $V$  gekennzeichnet. Auch wird die Linienform der Energieverteilung der Auger-Elektronen durch die Energieverteilung des Ausgangszustandes, d.h. durch die Bandstruktur, beeinflusst. Darüber hinaus ist das Bezugsniveau für Bindungsenergien und kinetische Energien das Fermi-niveau.

### 2.1.2 Energie der Auger-Peaks

Die kinetische Energie eines  $W_oX_pY_q$ -Auger-Elektrons aus einem freien Atom ist:

$$E(W_oX_pY_q) = E(W_o) - E(X_p) - E(Y_q) - U . \quad (2.1)$$

$E(W_o)$  ist die Bindungsenergie eines Elektrons im Orbital  $W_o$  des neutralen Atoms, bzw. die Bindungsenergie des unteren Lochzustandes,  $E(X_p)$  ist die Bindungsenergie des Elektrons im Niveau  $X_p$ , das den Lochzustand auffüllt und  $E(Y_q)$  ist die Bindungsenergie des Elektrons im Niveau  $Y_q$ , das emittiert wird. Der Term  $U$  steht für die Loch-Loch-Wechselwirkungsenergie [Woo86]. Für die Bindungsenergien der einzelnen Niveaus werden normalerweise die Werte aus XPS-Messungen herangezogen, die daher Ein-Loch-Relaxationseffekte beinhalten. Der Term  $U$  beinhaltet deshalb die Zwei-Loch-Wechselwirkungseffekte innerhalb des zu untersuchenden Materials und kann in folgende zwei Terme aufgeteilt werden:

$$U = H - P , \quad (2.2)$$

worin  $H$  die Loch-Loch-Wechselwirkungsenergie im freien Atom ist und  $P$  für die abschirmenden Polarisations- oder Relaxations-Effekte der Festkörperumgebung des Atoms steht.

Mit Gleichung (2.1) und tabellierten Atomniveaus kann die kinetische Energie eines Auger-Elektrons für isolierte Atome abgeschätzt werden. Weitere empirische und semiempirische Ansätze zur Berechnung von Auger-Energien sind in den Referenzen [Pru83] und [Tho85] zu finden. Ein Atom im Festkörper kann näherungsweise wie ein freies Atom behandelt werden, falls die am Auger-Prozess beteiligten Elektronenzustände tief liegende Kernniveaus sind, da diese kaum durch die chemische Bindung zwischen den Valenzelektronen beeinflusst werden. Nur der Betrag für die Austrittsarbeit  $e\phi_A$  muss noch abgezogen werden. Dieser ist üblicherweise

in der Größenordnung von wenigen eV. Wenn das Auger-Elektron aus einem Valenzband eines Festkörpers emittiert wird, müssen in Gleichung (2.1) die Energien  $E(X_p)$  und  $E(Y_q)$  durch Energien  $E(V_1)$  bzw.  $E(V_2)$ , die im Valenzband liegen, ersetzt werden, Es ergibt sich also folgende Gleichung für die Energie eines  $W_oV_1V_2$ -Auger-Elektrons:

$$E(W_oV_1V_2) = E(W_o) - E(V_1) - E(V_2) - U - e\phi_A . \quad (2.3)$$

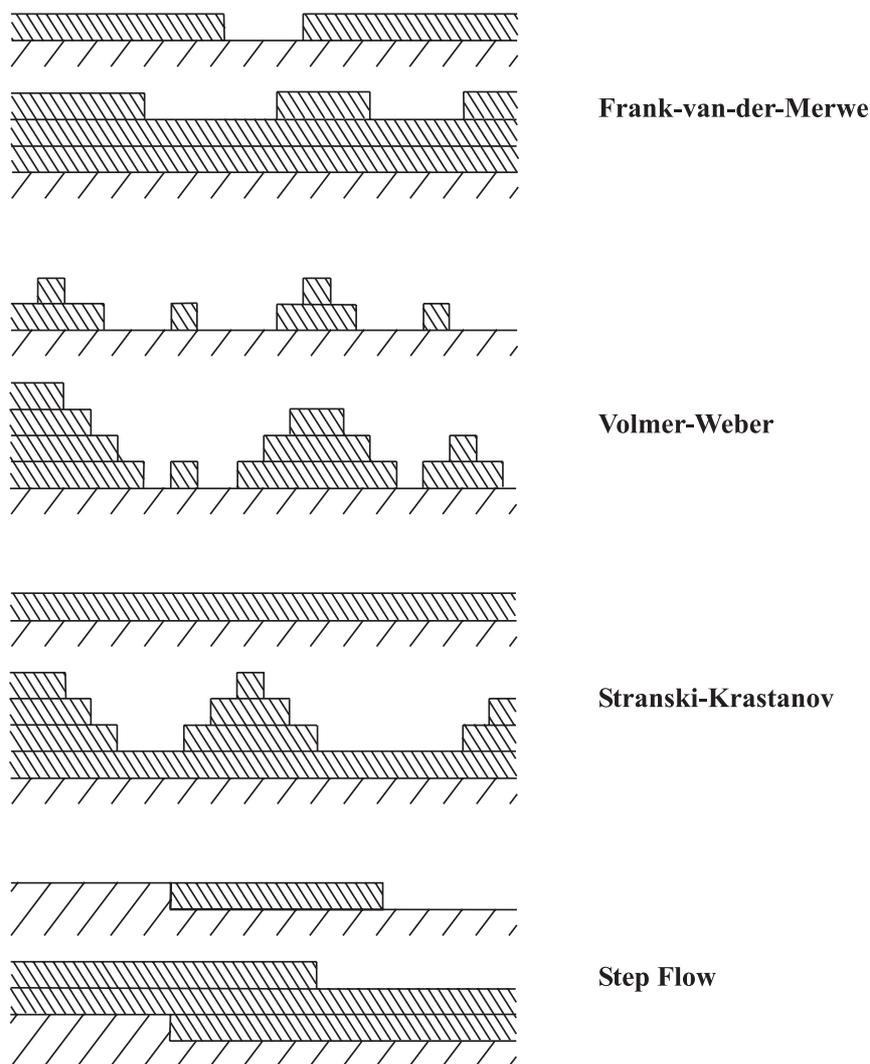
Da das Valenzband eine Breite von  $\Delta E_V$  aufweist, besitzen die Auger-Elektronen eine maximale Energiebreite von  $2 \Delta E_V$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Energieniveau  $E$  am Auger-Prozess beteiligt ist, hängt von der elektronischen Zustandsdichte  $N(E)$  ab, somit auch die Linienform des Auger-Peaks.

Noch komplizierter ist die Berechnung der Energien von Auger-Elektronen, die aus Adsorbat-Lagen emittiert werden. Falls alle relevanten Übergänge zwischen Niveaus in Kernnähe stattfinden, reicht Gleichung (2.1) mit Berücksichtigung der Austrittsarbeit aus, um die Energie des Auger-Elektrons zu berechnen. So entsprechen die Valenzniveaus der adsorbierten Teilchen ungefähr dem Fermi-Niveau von Metallen. Die Abweichungen betragen nur etwa 10 eV, weshalb ein Gleichsetzen vertretbar ist, auch hinsichtlich der begrenzten Auflösung des Spektrometers und der Berücksichtigung der Austrittsarbeit. Tabellierte Werte für Energien von Auger-Elektronen sind in den Referenzen [Car75], [Dav76] und [Bri83] zu finden. Da meist die Auger-Spektren als  $dN(E)/dE$ -Kurven mit Lock-In Techniken aufgenommen werden, wurde per Konvention die Energie der Auger-Übergänge als die Energie beim Minimum des differenzierten Signals festgelegt [Bis69].

### 2.1.3 Analyse von Wachstumsmodi

In diesem Abschnitt soll ein Ansatz zur semiempirischen Analyse des Wachstums von ultradünnen Metallfilmen auf Metallsubstraten mittels der AES-Technik vorgestellt werden. Mit Hilfe der AES lässt sich die Adsorption von Fremdatomen und das Lagenwachstum auf einem Substrat verfolgen. Es können prinzipiell folgende vier Wachstumsmechanismen für nicht mischende Systeme unterschieden werden (Abbildung 2.2):

1. **Frank-van-der-Merwe (FM) Modus:** Zweidimensionales, d.h. lagenweises Wachstum. Zuerst einlagige Inseln und hohe Stufendichte; nach Vollendung jeder Monolage geringe Stufendichte [Fra49].
2. **Volmer-Weber (VW) Modus:** Die deponierten Atome aggregieren und bilden mehrere Monolagen hohe Inseln (dreidimensionale Kristallite) auf dem Substrat; ständig ansteigende Stufendichte [Vol26].
3. **Stranski-Krastanov (SK) Modus:** Dieser Modus liegt zwischen den beiden bisher genannten. Am Anfang Ausbildung einlagiger Inseln, die zu einer geschlossenen Monolage zusammenwachsen. Nachdem die erste Lage geschlossen ist, wachsen darauf dreidimensionale Kristallinseln [Str38].
4. **Step Flow:** Teilchen lagern sich nur an schon vorhandenen Stufenkanten an, die Stufendichte ändert sich nicht.



**Abbildung 2.2:** Wachstumsmechanismen für nicht-mischende Systeme.

Die ersten drei Wachstumsmechanismen gelten streng genommen nur im thermodynamischem Gleichgewicht, werden aber auch für Nicht-Gleichgewichtsformen verwendet [Bau58]. Es treten auch noch andere als die oben erwähnten Wachstumsarten auf. Im Folgenden sollen nur die ersten drei betrachtet werden. In vielen Fällen kann der Wachstumsmodus durch Aufzeichnen des zeitlichen Verlaufs der Auger-Signale des Adsorbats und Substrats herausgefunden werden (Auger Signal Time plot - AST) [Rhe76]. Trotz des qualitativen Verständnisses ist es schwer, die AST-Plots quantitativ auszuwerten. In der Praxis müssen die Auger-Signale während des Aufdampfens kontinuierlich aufgenommen werden. Ferner muss die Aufdampfrate konstant gehalten werden. Meist kann der Wachstumsmodus erst nach Aufbringen mehrerer Lagen ausgemacht werden.

### Grundlegende Annahmen

Bevor wir die verschiedenen Wachstumsmodi im Einzelnen betrachten, sollen zuerst die grundlegenden Annahmen zusammengefasst werden [Oss85]. Diese sind:

1. Exponentieller Abfall der Intensität der Auger-Elektronen beim Durchgang durch die aufeinander folgenden Lagen des Substrat-Adsorbat-Systems. Die Dämpfung des Strahls wird

durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  (engl. inelastic mean free path - IMFP) der Elektronen beschrieben, die experimentell zu bestimmen ist. Nach [Pow99] ist die IMFP die gemessene mittlere Wegstrecke, entlang der Trajektorien, welche die Teilchen mit einer gegebenen Energie zwischen zwei inelastischen Stößen zurücklegen. Es hat sich gezeigt, dass  $\lambda$  stark von der kinetischen Energie der Elektronen  $E_{kin}$  abhängig ist, aber nur sehr wenig vom jeweiligen Material, welches das Elektron durchquert (siehe "Universalkurve"  $\lambda(E_{kin})$  in [Sea79, Sea86]), weshalb diese Abhängigkeit vernachlässigt werden soll. Für jede durchquerte Lage nimmt die Intensität des Auger-Strahls um den Faktor  $w = e^{-a/\lambda \cos\vartheta}$  ab, wobei  $a$  die Lagendicke bzw. der Lagenabstand ist und  $\vartheta$  der Winkel, unter dem die Auger-Elektronen relativ zur Oberflächennormalen emittiert werden. Es wird dabei angenommen, dass die Elektronen auf direktem Weg, d.h. ohne elastisch zu streuen, den Kristall verlassen (straight-line approximation - SLA).

2. Das Substrat ist homogen und wird durch die adsorbierten Teilchen nicht verändert, d. h. es findet keine Legierungsbildung oder Segregation statt.
3. Die Anzahl der Atome pro Fläche  $m$  ist für die Substrat- und Adsorbat-Lagen gleich groß.

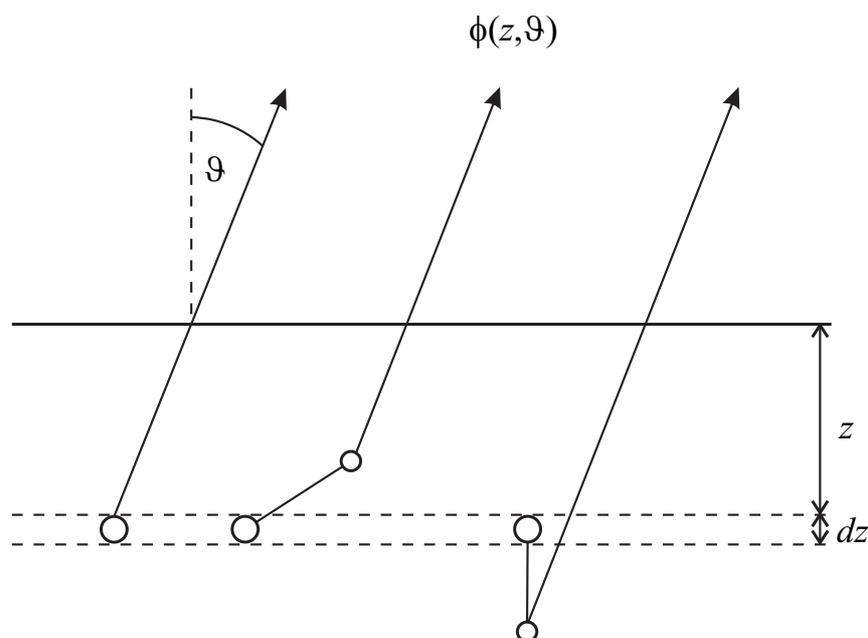
Dieses Modell ist sehr einfach und dürfte wegen obiger Annahmen für Metall-Halbleiter-Systeme zu grob sein, aber nicht für Metall-Metall-Systeme. In Referenz [Cum97] werden Monte-Carlo Rechnungen mit Ergebnissen des SLA-Modells bei Verwendung der IMFP verglichen. Es zeigt sich dort, dass sich bei Vernachlässigung der elastischen Streueffekte im Allgemeinen eine zu große Dicke der Adsorbatschicht ergibt. Mitte der 1980er Jahre wurde als passende Länge zur Beschreibung der Dämpfung innerhalb der Gleichungen zur Quantifizierung der Schichtdicke eine "Abschwächungslänge" (engl. attenuation length - AL) statt der IMFP vorgeschlagen. Im Jahre 1988 zeigten Jablonski und Ebel [Jab88], dass im Allgemeinen die Dämpfung der Elektronen in einem Festkörper nicht exponentiell verläuft. Dieses Ergebnis wirft die Frage nach einer geeigneten Definition der AL auf. Die mikroskopische Definition der AL beinhaltet Trajektorien der Elektronen im Festkörper. Das ASTM E-42 Committee on Surface Analysis definierte die AL als die mittlere Distanz, die ein Elektron mit einer gegebenen Energie zwischen zwei aufeinander folgenden inelastischen Stößen zurücklegt, abgeleitet aus einem bestimmten Modell, in welchem elastische Streuung als nicht signifikant angenommen wird [AST92, Jab93].

Eine andere Definition basiert auf der so genannten "Depth Distribution Function" (DDF). Diese Funktion, mit  $\phi(z, \vartheta)$  abgekürzt, beschreibt den Beitrag  $dI$  einer Lage mit Dicke  $dz$  in einer bestimmten Tiefe  $z$  zum Signal  $I$ , das unter einem Winkel  $\vartheta$  relativ zur Oberflächennormalen gemessen wird (siehe Abbildung 2.3). Die mathematische Definition der DDF ist:  $\phi(z, \vartheta) = (dI/dz)/I$  [Jab88]. Jablonski und Ebel definierten die AL als den Mittelwert der DDF dividiert durch  $\cos\vartheta$ :

$$AL = \frac{1}{\cos\vartheta} \int_0^{\infty} z \phi(z, \vartheta) dz . \quad (2.4)$$

Gries und Werner führten den Begriff der effektiven AL (EAL) ein [Gri90, Wer91a, Wer91b]:

$$EAL = \frac{1}{\cos\vartheta} \cdot \frac{z_2 - z_1}{\ln[\phi(z_1, \vartheta)/\phi(z_2, \vartheta)]} , \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung repräsentativer Trajektorien ohne elastische Streuung (links), einer elastischen Einfachstreuung mit kleinem Streuwinkel (Mitte) und einer elastischen Streuung mit großer Richtungsänderung (rechts), welche zur "Depth Distribution Function"  $\phi(z, \vartheta)$  in einer bestimmten Ausdringtiefe  $z$  unter einem bestimmten Emissionswinkel  $\vartheta$  beitragen [Jab93].

worin  $z_1$  und  $z_2$  ausgesuchte Tiefen im Festkörper sind, die den interessanten Bereich umfassen. Die EAL ist also für einen Schichtdickenbereich zwischen  $z_1$  und  $z_2$  definiert, in dem eine exponentielle Abschwächung angenommen werden kann.

Die Motivation hinter der Definition einer AL ist, ein genaueres Ergebnis zu erhalten, wenn diese statt der IMFP in die Bestimmungsgleichungen eingesetzt wird. Dies ist so, da die Standardgleichungen eine Anzahl an signifikanten Sekundäreffekten vernachlässigen, außer den einfachen Verlusten, wie inelastische Streuung. Es ist zu erwarten, dass AL-Werte verschieden sind für Adsorbat- und Substratmaterialien mit stark unterschiedlichen Atomzahlen, als eine Folge ihres unterschiedlichen Verhaltens bezüglich elastischer Streuung. Korrekturen für inelastische Streueffekte werden immer bedeutender bei Probenmaterialien mit hoher Atomzahl. Das Produkt  $\lambda \cos \vartheta$  ist die mittlere Ausdringtiefe (engl. mean escape depth), d.h. die durchschnittliche Tiefe normal zur Oberfläche, aus der die spezifischen Teilchen (oder Strahlung) entkommen, und ist definiert durch [Pow99]:  $\int_0^\infty z \phi(z, \vartheta) dz / \int_0^\infty \phi(z, \vartheta) dz$ .

Die Intensitäten der gemessenen Auger-Elektronen hängen von der Intensität des einfallenden Elektronenstrahls  $I_0$  ab. Somit ist es besser, das Verhältnis der Peak-zu-Peak Auger-Signale von Adsorbat und Substrat (siehe Abbildung 5.1 und 5.2) zu betrachten, da dadurch  $I_0$  eliminiert werden kann. Um den unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten der Auger-Übergänge Rechnung zu tragen, ist es besser, folgendes gewichtete Verhältnis  $R$  zu definieren:

$$R = \frac{I_A/S_A}{I_S/S_S} \quad (2.6)$$

Dabei sind  $I_A$  und  $I_S$  die Peak-zu-Peak Auger-Signale des Adsorbates bzw. Substrates,  $S_A$  und  $S_S$  sind charakteristische Faktoren für das jeweilige Element und den jeweiligen Übergang. Letztere

sind proportional zum Wirkungsquerschnitt des Auger-Prozesses und enthalten Terme für die Rückstreuung. Im Allgemeinen sind die Energien der Auger-Linien von Adsorbat und Substrat verschieden. Es muss also in beiden Fällen jeweils ein anderes  $\lambda$  und somit zwei verschiedene Dämpfungsfaktoren  $w_A$  bzw.  $w_S$  herangezogen werden, und zwar:

$$w_A = e^{-a_A/\lambda_A \cos \vartheta} \quad (2.7)$$

$$w_S = e^{-a_S/\lambda_S \cos \vartheta} . \quad (2.8)$$

Der Index A steht jeweils für das Adsorbat, der Index S für das Substrat. Mit diesem Schema wollen wir uns zunächst dem lagenweisen Wachstum einer Schicht auf einem Substrat zuwenden. Dabei ist zu beachten, dass die Dämpfungsfaktoren noch vom Material abhängen, das die Elektronen durchlaufen.

### Frank-van-der-Merwe Wachstum

In diesem Fall besteht die aufgebrauchte Adsorbatschicht aus  $h$  vollständigen Lagen und der obersten Lage, die zu einem Bruchteil  $x$  gefüllt ist, mit  $0 \leq x \leq 1$  (siehe Abbildung 2.4 oben). Wir wollen mit  $I_A^{(k)}$  ( $k = 0, 1, \dots, h$ ) und  $I_S^{(k)}$  ( $k = h + 1, h + 2, \dots, \infty$ ) den Fluss von Auger-Elektronen bezeichnen, der von den aufeinander folgenden Adsorbat- bzw. Substratlagen kommt. Allgemein ist der Beitrag der  $k$ -ten Adsorbat- bzw. Substrat-Lage gegeben durch [Oss85]:

$$I_A^{(k)} = I_0 S_A n_A^{(k)} f_A(k) \quad (2.9)$$

$$I_S^{(k)} = I_0 S_S n_S^{(k)} f_S(k) . \quad (2.10)$$

Darin sind  $n_A^{(k)}$  und  $n_S^{(k)}$  die Anzahl der Adsorbat- bzw. Substratome pro Fläche in der  $k$ -ten Lage. Die Funktion  $f_{A/S}(k)$  steht für die unterschiedliche Abschwächung des Elektronenstrahls in der jeweiligen Lage. Es gilt  $f_{A/S}(k) = w_{A/S}^k$ , wobei  $k$  der Index der jeweiligen Lage ist (2.4). Unter Berücksichtigung, dass in diesem Modell die Atomdichte  $m$  in den Adsorbat- und Substratschichten die gleiche ist, gilt beim FM-Wachstumsmodus folgendes:

$$n_A^{(k)} = \begin{cases} x \cdot m & : k = 0 \\ m & : k = 1, \dots, h \end{cases} \quad (2.11)$$

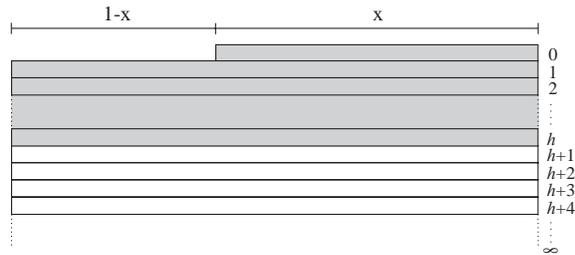
$$n_S^{(k)} = m \quad : \quad k = h + 1, \dots, \infty . \quad (2.12)$$

Die Anzahl aller Adatome pro Fläche  $N_A$  ist:

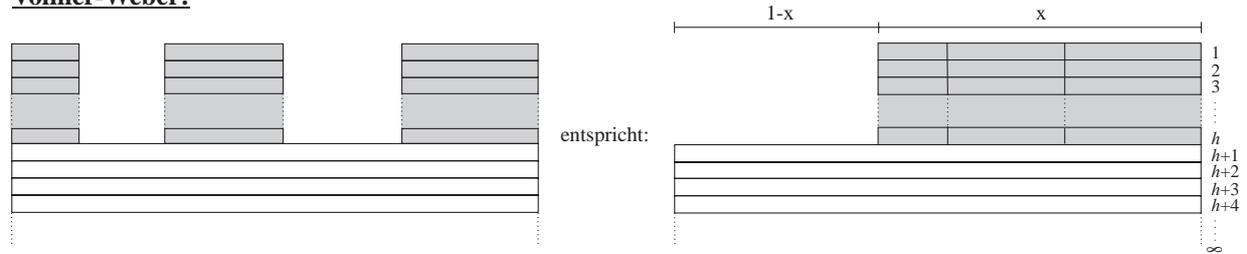
$$N_A = \sum_{k=0}^h n_A^{(k)} = (x + h) \cdot m . \quad (2.13)$$

Durch Aufsummieren der Beiträge aller Lagen ergeben sich für die Auger-Signale von Adsorbat und Substrat folgende Zusammenhänge:

**Frank-van-der-Merwe:**



**Volmer-Weber:**



**Stranski-Krastanov:**

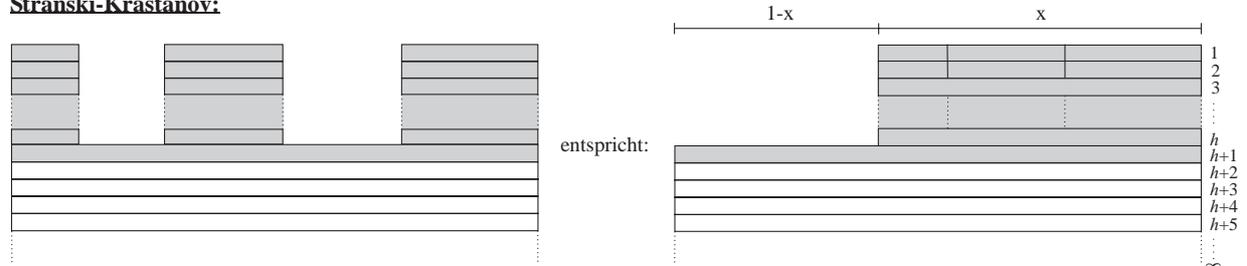


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der drei grundlegenden Wachstumsmodi zur Berechnung von  $R$ .

$$\begin{aligned}
 I_A &= \sum_{k=0}^h I_A^{(k)} \\
 &= I_0 S_A m \left[ (1-x) \cdot \sum_{k=1}^h w_A^{k-1} + x \cdot \sum_{k=0}^h w_A^k \right] \\
 &= I_0 S_A m \left[ (1-x + x \cdot w_A) \cdot \frac{1 - w_A^h}{1 - w_A} \right]. \tag{2.14}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_S &= \sum_{k=h+1}^{\infty} I_S^{(k)} \\
 &= I_0 S_S m \left[ \sum_{k=h+1}^{\infty} \left\{ (1-x) \cdot w_S^{k-1} + x \cdot w_S^k \right\} \right] \\
 &= I_0 S_S m \left[ (1-x + x \cdot w_S) \cdot \frac{w_S^h}{1 - w_S} \right]. \tag{2.15}
 \end{aligned}$$

In den zweiten Zeilen beider Gleichungen steht der Term mit  $x$  für den Teil, bei dem in der obersten Lage ( $k = 0$ ) ein Adteilchen vorhanden ist, während der Summand mit  $(1 - x)$  für den

Bereich steht, bei dem keines dort vorhanden ist. Bei der Rechnung wurde noch die geometrische Reihe ( $\sum_{i=0}^n q^i = \frac{1-q^{n+1}}{1-q}$  für  $|q| < 1$ ) verwendet. Schließlich ergibt sich der in Gleichung (2.6) definierte Quotient  $R_{FM}$  für den FM-Wachstumsmodus zu [Oss85]:

$$R_{FM} = \frac{x \cdot w_A^h + \frac{1-w_A^h}{1-w_A}}{w_S^h \cdot \left( \frac{1}{1-w_S} - x \right)}. \quad (2.16)$$

$R_{FM}$  steigt sehr schnell mit der Anzahl der Adsorbatlagen  $h$  an. Dies ist charakteristisch für lagenweises Wachstum.

### Volmer-Weber Wachstum

Um die Charakteristik dieses Wachstumsmodus mit dem Peak-zu-Peak Intensitätsverhältnis  $R$  zu verbinden, nehmen wir an, dass die Inseln alle dieselbe mittlere Höhe besitzen (d.h. alle die gleiche Anzahl an Lagen  $h$  aufweisen), welche zusammen einen Bruchteil  $0 \leq x \leq 1$  der Substratoberfläche bedecken (siehe Abbildung 2.4 Mitte). Diese Annahme ist sehr vereinfachend, liefert aber trotzdem ein qualitatives Verständnis des Wachstumsprozesses und ferner Informationen, in wie weit die Substratoberfläche bedeckt ist. Für die Anzahldichten der Adsorbat- und Substratteilchen gelten folgende Zusammenhänge beim VW-Wachstumsmodus [Oss85]:

$$n_A^{(k)} = x \cdot m \quad : \quad k = 1, \dots, h \quad (2.17)$$

$$n_S^{(k)} = \begin{cases} (1-x) \cdot m & : \quad k = 1, \dots, h \\ m & : \quad k = h+1, \dots, \infty. \end{cases} \quad (2.18)$$

Die Gesamtzahl der Adsorbatteilchen pro Fläche  $N_A$  ist:

$$N_A = \sum_{k=1}^h n_A^{(k)} = h \cdot x \cdot m. \quad (2.19)$$

Analog zur Vorgehensweise im Falle des FM-Modus ergeben sich hier für die Auger-Intensitäten von Adsorbat und Substrat folgende Formeln:

$$\begin{aligned} I_A &= I_0 S_A m \cdot x \cdot \sum_{k=1}^h w_A^{k-1} \\ &= I_0 S_A m \cdot x \cdot \frac{1-w_A^h}{1-w_A}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} I_S &= I_0 S_S m \left[ (1-x) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} w_S^{k-1} + x \cdot \sum_{k=h+1}^{\infty} w_S^{k-1} \right] \\ &= I_0 S_S m \left[ \left( 1-x + x \cdot w_S^h \right) \cdot \frac{1}{1-w_S} \right]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Somit ist das gewichtete Peak-zu-Peak Verhältnis für den VW-Wachstumsmodus [Oss85]:

$$R_{VW} = x \cdot \frac{(1 - w_A^h)(1 - w_S)}{(1 - x + x \cdot w_S^h)(1 - w_A)} . \quad (2.22)$$

Das Verhältnis  $R_{VW}$  steigt mit zunehmender Adsorbatbelegung nicht so schnell an, wie der Quotient  $R_{FW}$  und strebt einem Sättigungswert zu, da die Substratoberfläche nicht vollständig bedeckt wird ( $x < 1$ ).

### Wachstum nach Stranski-Krastanov

Wie schon erwähnt wurde ist der SK-Wachstumsmodus eine Mischung aus dem FM- und VW-Modus. Bei diesem Typ beginnt das dreidimensionale Wachstum erst nach Vollendung der ersten Monolage. Daher kann der Adsorbatfilm bestehend aus Kristallinseln mit einer mittleren Höhe von  $h \cdot a$  auf einer vollständigen Monolage Adsorbat angesehen werden. Wie beim VW-Modus bedecken die Inseln einen Bruchteil  $x$  der darunter liegenden Oberfläche (siehe Abbildung 2.4 unten). Die Anzahldichten von Adsorbat und Substrat in den verschiedenen Lagen  $k$  sind bei diesem Modus wie folgt [Oss85]:

$$n_A^{(k)} = \begin{cases} x \cdot m & : k = 1, \dots, h \\ m & : k = h + 1 \end{cases} \quad (2.23)$$

$$n_S^{(k)} = m \quad : k = h + 2, \dots, \infty . \quad (2.24)$$

Die Gesamtzahl der Adsorbatteilchen pro Fläche  $N_A$  ist:

$$N_A = \sum_{k=1}^{h+1} n_A^{(k)} = (h \cdot x + 1) \cdot m . \quad (2.25)$$

Unter Anwendung des bereits entwickelten Formalismus erhält man für die Auger-Intensitäten von Adsorbat und Substrat folgende Formeln:

$$\begin{aligned} I_A &= I_0 S_S m \left[ (1 - x) + x \cdot \sum_{k=1}^{h+1} w_A^{k-1} \right] \\ &= I_0 S_S m \left[ 1 - x + \frac{1 - w_A^{h+1}}{1 - w_A} \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} I_S &= I_0 S_S m \left[ (1 - x) \cdot \sum_{k=2}^{\infty} w_S^{k-1} + x \cdot \sum_{k=h+2}^{\infty} w_S^{k-1} \right] \\ &= I_0 S_S m \left[ \left( 1 - x + x \cdot w_S^h \right) \cdot \frac{w_S}{1 - w_S} \right] . \end{aligned} \quad (2.27)$$

Für das Verhältnis  $R_{SK}$  ergibt sich daher folgendes [Oss85]:

$$R_{SK} = \frac{1 - x + x \cdot \frac{1 - w_A^{h+1}}{1 - w_A}}{\left(1 - x + x \cdot w_S^h\right) \cdot \frac{w_S}{1 - w_S}}. \quad (2.28)$$

Diese Gleichung gilt nur für  $h > 0$ . Für  $h = 0$  ist Gleichung (2.16) für  $R_{FM}$  zu verwenden. Bei hohen Bedeckungen ist der Verlauf von  $R_{SK}$  und  $R_{FM}$  sehr unterschiedlich: während  $R_{FM}$  gegen Unendlich strebt, sättigt  $R_{SK}$  aus dem gleichen Grund wie  $R_{VW}$ . Bei gleicher Gesamtzahl an Adsorbatteilchen ist  $R_{SK}$  stets kleiner als  $R_{FM}$ .

Bisher wurden nur Systeme betrachtet, bei denen sich die Adsorbatteilchen mit den Substratteilchen nicht mischen, wie es bei der Segregation und Legierungsbildung der Fall wäre. Dies wird, zusätzlich zu den schon behandelten Fällen, in den Referenzen [Oss85] und [Ece88] diskutiert.

### Quasi-isotropes Wachstumsmodell (engl. quasi-isotropic growth model)

In Ergänzung zu den oben diskutierten Modell zur Analyse von Wachstumsmodi soll noch ein weiteres Wachstumsmodell vorgestellt werden, welches in Referenz [Zhu86] zu finden ist. Das Wachstum von dreidimensionalen Inseln kann prinzipiell nur durch die beiden Parameter  $x$  und  $h_I$  beschrieben werden, d.h. durch den Bruchteil an bedeckter Substratoberfläche und durch die mittlere Inselhöhe der Adsorbatkristalle. Aus dem Prinzip der Massenerhaltung folgt unmittelbar:

$$x \cdot h_I = d_A - d_{A,0}. \quad (2.29)$$

Hierin ist  $d_A$  die nominale Gesamtschichtdicke des aufgetragenen Adsorbatfilms und  $d_{A,0}$  die Dicke vollständiger Adsorbatlagen zwischen Substrat und Inseln. Bei streng lagenweisem Wachstum und  $x = 1$  ergibt  $d_A$  die tatsächliche Gesamtschichtdicke. Falls ebenfalls Inseln im Spiel sind, ist  $d_A$  eine Pseudo-Schichtdicke, als ob die Inseln (nominal) gleichmäßig über die Oberfläche verteilt wären.

Wir wollen nun das quasi-isotrope Wachstumsmodell (engl. quasi-isotropic growth model) betrachten, was auf folgenden Annahmen basiert:

1. Die Oberfläche ist wohl geordnet. Daher sind die Nukleationskeime der Inseln homogen über die Oberfläche verteilt.
2. Alle Nukleationskeime des Inselwachstums werden zu Beginn innerhalb einer sehr kurzen Zeit gebildet. Danach bleibt die Anzahl der Inseln konstant bis sie miteinander verschmelzen.
3. Das Inselwachstum wird von ihrer Gleichgewichtsform bestimmt (quasi-isotropes Wachstum).

Aus der letzten Annahme folgt, dass die Inselbreiten  $b_1$  und  $b_2$  in lateraler Richtung linear mit der vertikalen Inselhöhe  $h_I$  anwachsen, d.h.

$$b_1 = c_1 \cdot h_I \quad (2.30)$$

$$b_2 = c_2 \cdot h_I, \quad (2.31)$$

wobei  $c_1$  und  $c_2$  charakteristische Koeffizienten sind, welche die Geometrie der Insel beschreiben. Die Grundfläche einer Insel  $A_1$  ergibt sich direkt aus den Gleichungen (2.30) und (2.31) zu:

$$A_1 = c_3 \cdot b_1 \cdot b_2 = c \cdot h_I^2, \quad (2.32)$$

mit  $c = c_1 \cdot c_2 \cdot c_3$ . Der Koeffizient  $c_3$  wird bestimmt durch den Winkel zwischen  $b_1$  und  $b_2$ . Ferner gilt mit Gleichung (2.32):

$$x = n_I \cdot A_1 = c \cdot n_I \cdot h_I^2. \quad (2.33)$$

Hierin ist  $n_I$  die Anzahldichte der Inseln. Die letzte Gleichung zusammen mit der Massenerhaltung (2.29) liefert:

$$x = (c \cdot n_I)^{1/3} \cdot (d_A - d_{A,0})^{2/3} \quad (2.34)$$

$$h_I = (c \cdot n_I)^{-1/3} \cdot (d_A - d_{A,0})^{1/3}. \quad (2.35)$$

Nach Gleichung (2.34) ist  $x$  proportional zu  $(d_A - d_{A,0})^{2/3}$ . Der Exponent  $2/3$  ist ein Fingerabdruck für quasi-isotropes Wachstum. Sind auf dem ebenen Substrat auch Defekte vorhanden, könnte die Inselbildung bevorzugt an den Defekten stattfinden. Das laterale Wachstum entlang der Defekte mag zu einem sehr frühen Zeitpunkt stoppen. Dies führt zu einem anisotropen Wachstum weg vom Defekt [Zhu86]. Analog zu den Gleichungen (2.30) und (2.31) kann anisotropes Wachstum wie folgt formuliert werden:

$$b_1 = b_0 = \textit{konstant} \quad (2.36)$$

$$b_2 = c' \cdot h_I, \quad (2.37)$$

hierin ist  $c'$  wiederum ein geometrischer Faktor. Da nun das Wachstum in einer Richtung unterdrückt ist, verliert  $A$  einen Freiheitsgrad.  $A$  ist nur noch proportional zu  $b_2$ , der lateralen Ausdehnung der bevorzugten Wachstumsrichtung. Somit sollte  $x$  linear mit  $h_I$  anwachsen, nicht mit  $h_I^2$  wie in Gleichung (2.34), d.h.

$$x = c' \cdot n_I \cdot h_I, \quad (2.38)$$

und daher:

$$x = (c' \cdot n_I)^{1/2} \cdot (d_A - d_{A,0})^{1/2} \quad (2.39)$$

$$h_I = (c' \cdot n_I)^{-1/2} \cdot (d_A - d_{A,0})^{1/2}. \quad (2.40)$$

Nach diesen Gleichungen ist für anisotropes Wachstum ein Exponent  $1/2$  charakteristisch. Experimentell kann die Gültigkeit obiger Exponentengesetze leicht durch Auger-Messungen nachgeprüft werden, was im Folgenden dargelegt wird. Die Auger-Peakintensität  $I_S$ , verknüpft mit einem bestimmten Übergang des Substratmaterials, ist gegeben durch [Zhu86]:

$$\frac{I_S}{I_{S,0}} = x \cdot e^{-(h_I + d_{A,0})/\lambda \cos \vartheta} + (1 - x) \cdot e^{-d_{A,0}/\lambda \cos \vartheta} . \quad (2.41)$$

Dabei ist  $I_{S,0}$  die Auger-Peakintensität des unbelegten Substrats,  $\lambda$  der Dämpfungsfaktor der Elektronen innerhalb der Adsorbatschicht (vergleiche obige Diskussion), und  $\vartheta$  der Emissionswinkel der Auger-Elektronen relativ zur Oberflächennormalen. Gleichung (2.41) kann umgeschrieben werden, um  $h_I$  zu eliminieren, durch Verwendung von Gleichung (2.29):

$$\frac{I_S}{I_{S,0}} = e^{-d_{A,0}/\lambda \cos \vartheta} \left[ 1 - x \cdot \left( 1 - e^{-(d_A + d_{A,0})/x \lambda \cos \vartheta} \right) \right] . \quad (2.42)$$

Der Wert für  $d_{A,0}$  entspricht der Schichtdicke, ab der  $I_S$  in Abhängigkeit von  $d_A$  vom anfänglichen exponentiellen Verlauf  $I_S = I_{S,0} \cdot e^{-d_S/\lambda \cos \vartheta}$  für lagenweises Wachstum abzuweichen beginnt. Für eine gegebene mittlere Ausdringtiefe  $\lambda \cos \vartheta$  ist nun  $x$  der einzig verbleibende unbekannte Parameter in Gleichung (2.42). Durch Messen von  $I_S$  in Abhängigkeit von  $d_A$ , kann  $x$  als Funktion von  $d_A - d_{A,0}$  bestimmt werden. Es sei bemerkt, dass obige Vorgehensweise unabhängig ist von den jeweiligen Annahmen des Wachstumsmoduses. Daher liefert die Abhängigkeit  $x$  von  $d_A - d_{A,0}$  einen direkten Hinweis auf die Art des Wachstums.

## 2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Neben der Auger-Elektronenspektroskopie ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction, kurz LEED) die am häufigsten angewandte Technik zur Untersuchung von Einkristalloberflächen [Ert85]. Da in den Kapiteln 5.1.3 und 6.3 verschiedene LEED-Strukturen vorgestellt werden, soll in den folgenden Abschnitten die für die Interpretation von LEED-Bildern nötige theoretischen Grundlagen behandelt werden.

### 2.2.1 Klassifizierung von periodischen Oberflächenstrukturen

Periodische zweidimensionale Oberflächenstrukturen können, wie dreidimensionale Kristallstrukturen, in bestimmte Gittertypen eingeteilt werden. Die Oberflächenregion hat eine endliche Dicke, aber keine Periodizität in Richtung der Oberflächennormalen. Die Oberfläche entspricht der Kristallebene im Volumen. Im Kristall existieren 14 Bravaisgitter. Im Falle der Oberfläche gibt es nur fünf Typen von zweidimensionalen Bravaisgittern, welche aus äquivalenten Gitterpunkten aufgebaut sind. Die Formen dieser Oberflächenbravaisgitter sind quadratisch, rechteckig, rechteckig zentriert, hexagonal und schiefwinklig [Ert85]. Gleichwertige Gitterpunkte werden durch translatorische Gittervektoren  $\vec{R}_{h'k'}$  verbunden:

$$\vec{R}_{h'k'} = h' \cdot \vec{a}_1 + k' \cdot \vec{a}_2 \quad (h', k' = \text{ganze Zahlen}). \quad (2.43)$$

Die Periodizität der Oberfläche wird üblicherweise auf das Substratgitter bezogen, d.h. auf die Periodizität, welche durch die Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  der Substratebene beschrieben wird. Die Substratgitterebene entspricht der Kristallebene parallel zur Oberfläche. Eine Oberflächenüberstruktur ist definiert als der Bereich der Substratoberfläche, in welchem die Periodizität sich unterscheidet bzw. keine Periodizität normal zur Oberfläche zu finden ist [May70a]. Wie in der Röntgenkristallographie wird die Indizierung so gewählt, dass  $|\vec{a}_1| \leq |\vec{a}_2|$ .

Die Periodizität der Oberflächenüberstruktur mit der des Substrats zu verbinden ist zweckmäßig, da auch die Beugungsreflexe, die von der Periodizität des Substrats herrühren, im LEED-Beugungsbild erscheinen und leicht zu identifizieren sind. Die anderen Reflexe sind der Überstruktur zuzuordnen. Für die meisten sauberen Metalloberflächen ist die Oberflächenüberstruktur identisch mit der Substratstruktur. Bei sauberen Halbleiteroberflächen können hingegen beträchtliche Abweichungen vorkommen. Die Oberflächenperiodizität ändert sich besonders stark bei der Ausbildung von geordneten Adsorbatüberstrukturen.

Die Klassifizierung der Oberflächenüberstruktur erfolgt häufig nach der von Wood vorgeschlagenen Notation [Woo64]. Die Beziehung zwischen der Oberflächenüberstruktur (mit den Basisvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$ ) und dem Substratgitter (Basisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ) wird ausgedrückt durch das Längenverhältnis der Basisvektoren  $|\vec{b}_1|/|\vec{a}_1|$  und  $|\vec{b}_2|/|\vec{a}_2|$  und durch den Winkel  $\angle(\vec{a}_1, \vec{b}_1)$ , um den die beiden Gitter verdreht sind. Falls  $\vec{a}_1 \parallel \vec{b}_1$  und  $\vec{a}_2 \parallel \vec{b}_2$  ist  $\angle(\vec{a}_1, \vec{b}_1) = 0$  und wird weggelassen. Die Einheitszelle der Überstruktur kann entweder primitiv (Index p) oder zentriert (Index c) sein. Die Wood-Notation hat also folgendes Gesicht:

$$c/p = \left( \frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\angle(\vec{a}_1, \vec{b}_1). \quad (2.44)$$

Diese Notation ist zwar einfach, aber mit ihr können nicht alle Überstrukturtypen beschrieben werden. So versagt sie, falls Über- und Substratstruktur keine gemeinsame Periodizität besitzen ("inkohärente" Struktur), oder falls der Winkel, den die Basisvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  einschließen, verschieden ist von dem zwischen den Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$ .

Eine universell anwendbare Möglichkeit der Strukturbeschreibung wurde von Park und Madden vorgeschlagen [Par68]. Die Einheitszellen des Substrats ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) und der Überstruktur ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ) sind allgemein durch folgende Transformation miteinander verbunden:

$$\vec{b}_1 = m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2 \quad (2.45)$$

$$\vec{b}_2 = m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2. \quad (2.46)$$

Die zugehörige Matrixschreibweise:

$$\vec{b} = M \cdot \vec{a}. \quad (2.47)$$

$M$  ist die Transformationsmatrix und hat die Form

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Die Flächen der Einheitszellen des Substrats bzw. der Überstruktur  $A$  bzw.  $B$  können aus folgenden Gleichungen errechnet werden:

$$A = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| \quad (2.49)$$

$$B = |\vec{b}_1 \times \vec{b}_2|. \quad (2.50)$$

Ferner gilt:

$$B = (m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21}) \cdot A = \det M \cdot A. \quad (2.51)$$

Periodische Oberflächenstrukturen können je nach Lage zum jeweilig darunter liegenden Substratgitter in die folgenden drei Kategorien eingeteilt werden:

1. Kommensurabel (einfache Struktur): Hier sind alle  $m_{ij}$  ganze Zahlen. Auch  $\det M$  ist ganzzahlig. Die Teilchen der Überstruktur befinden sich auf identischen Adsorptionsplätzen.
2. Inkommensurabel mit Koinzidenz-Gitter : Es ist mindestens ein  $m_{ij}$  nicht ganzzahlig, aber rational. Damit ist auch  $\det M$  ein einfacher Bruch. Die beiden Gitter weisen immer noch eine gemeinsame Periodizität auf.

3. Inkommensurabel mit inkohärenter Struktur: Hier sind  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  durch irrationale Zahlen  $m_{ij}$  miteinander verbunden. Folglich ist  $\det M$  irrational. Es existiert zwischen beiden Gittern keine gemeinsame Periodizität mehr.

Eine klare Unterscheidung zwischen Koinzidenz-Gitter und inkohärenter Struktur ist schwierig, falls die Überstruktur eine sehr große gemeinsame Periodizität mit dem Substratgitter besitzt.

Die Ebenen im Kristallvolumen werden mit Hilfe der Miller Indizes ( $h' k' l'$ ) benannt. Analog dazu werden die Punktreihen der Oberfläche eines Kristalls mit den Indizes ( $h' k'$ ) bezeichnet. Da die Spots eines LEED-Bildes von der Beugung an den Atomreihen ( $h' k'$ ) herrühren, können die Indizes ( $h' k'$ ) auch zur Beschreibung des LEED-Beugungsbildes herangezogen werden.

Der Abstand  $d_{h'k'}$  zwischen zwei benachbarten Atomreihen in Richtung  $[h' k']$  lässt sich aus nachstehender Gleichung ermitteln [Ert85]:

$$\frac{1}{d_{h'k'}^2} = \frac{h'^2}{b_1^2 \sin^2 \beta} + \frac{k'^2}{b_2^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h'k' \cos \beta}{b_1 b_2 \sin^2 \beta}, \quad (2.52)$$

wobei  $\beta$  der Winkel zwischen den Basisvektoren der Einheitszelle mit den Längen  $b_1$  bzw.  $b_2$  ist. Im Falle einer rechtwinkligen Einheitszelle ( $\beta = 90^\circ$ ) vereinfacht sich obige Gleichung zu:

$$\frac{1}{d_{h'k'}^2} = \left(\frac{h'}{b_1}\right)^2 + \left(\frac{k'}{b_2}\right)^2. \quad (2.53)$$

## 2.2.2 Bildung von Beugungsmustern

L. de Broglie postulierte im Jahre 1924 die Wellennatur der Materie [Bro24]. Danach kann einem Teilchen der Masse  $m$  und Geschwindigkeit  $v$  eine Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{mit } h = \text{Plancksche Konstante}) \quad (2.54)$$

zugeordnet werden. Diese Gleichung stellt die Grundlage der Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen dar. Aus ihr folgt z.B., dass Elektronen mit einer kinetischen Energie ( $E_{kin}$ ) von 150 eV eine Wellenlänge von etwa 1 Å besitzen. Deshalb werden Elektronen dieser Energie an periodischen Kristallgittern gebeugt. Es kann somit ein Interferenzmuster erzeugt werden, genau wie bei der Brechung von Röntgenstrahlung gleicher Wellenlänge. Zur Berechnung von  $\lambda$  ist folgende Näherungsformel hilfreich:

$$\lambda[\text{Å}] \approx \sqrt{\frac{150}{E_{kin}[\text{eV}]}}. \quad (2.55)$$

Bei der Streuung ebener Wellen an einer periodischen Punktreihe findet nur konstruktive Interferenz statt, falls die gestreuten Wellen zweier benachbarter Gitterpunkte einen Wegunterschied

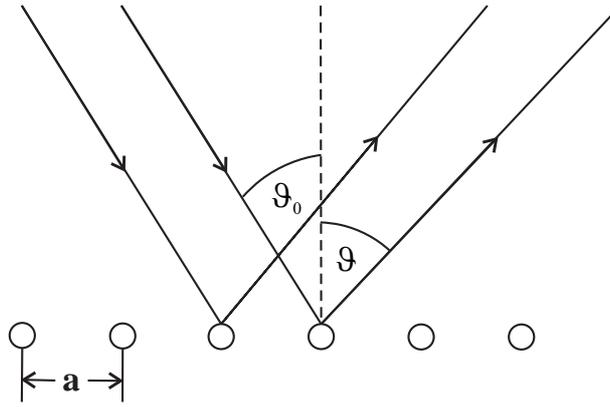


Abbildung 2.5: Beugung einer ebenen Welle an einem eindimensionalen periodischen Gitter [Ert85].

aufweisen, der der Wellenlänge  $\lambda$  der gestreuten Elektronen oder einem Vielfachen davon entspricht. Trifft die einfallende Welle mit einem Winkel  $\vartheta_0$  bezüglich der Normalen auf die Oberfläche auf (siehe Abbildung 2.5), so ergibt sich der Ausfallswinkel  $\vartheta$  bezüglich der Oberflächennormalen, bei dem die gestreuten Wellen konstruktiv interferieren, aus folgender Bedingung:

$$a(\sin\vartheta - \sin\vartheta_0) = n\lambda. \quad (2.56)$$

Dabei ist  $a$  der Abstand zwischen benachbarten Streuern und  $n$  ist eine ganze Zahl, welche die Beugungsordnung angibt.

Eine Fläche von Gitterpunkten, die in zwei Richtungen eine Periodizität ausweist, kann als eine Anordnung von Punktreihen mit jeweiliger Richtung  $[h' k']$  und gegenseitigen Abständen  $d_{h'k'}$  angesehen werden. Aus nachstehender Gleichung erhält man die Richtung der auftretenden Interferenz-Maxima:

$$d_{h'k'}(\sin\vartheta - \sin\vartheta_0) = n\lambda. \quad (2.57)$$

Die meisten LEED-Experimente werden bei normalem Einfall der Primär-Elektronen durchgeführt ( $\vartheta_0 = 0$ ). In diesem Fall (mit Gleichung 2.55) vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$\sin\vartheta = \frac{n\lambda}{d_{h'k'}} \approx \frac{n}{d_{h'k'}[\text{\AA}]} \cdot \sqrt{\frac{150}{E_{kin}[\text{eV}]}}. \quad (2.58)$$

Jeder Satz von Atomreihen  $\{h' k'\}$  verursacht eine Serie von Beugungsmaxima  $nh', nk'$  mit verschiedenen Beugungsordnungen  $n$ . Normalerweise wird  $n$  in die Miller-Indizes mit hineingezogen, was die Laue-Indizes  $h = nh'$  und  $k = nk'$  ergibt. Die Interferenz-Bedingung für normalen Einfall wird dann zu:

$$\sin\vartheta = \frac{\lambda}{d_{hk}} \approx \frac{1}{d_{hk}[\text{\AA}]} \cdot \sqrt{\frac{150}{E_{kin}[\text{eV}]}}. \quad (2.59)$$

Für einen halbbunendlichen Kristall erscheint ein beliebiger Reflex  $(hk)$  zum ersten Mal (für  $\vartheta = 90^\circ$  und  $n = 1$ ) bei einer Elektronenenergie von

$$E_{kin}[eV] \approx \frac{150}{(d_{hk}[\text{\AA}])^2} . \quad (2.60)$$

Man beachte hierbei, dass übliche LEED-Optiken nur Öffnungswinkel von  $\pm 60^\circ$  besitzen und die Reflexe daher erst ab diesem Winkel beobachtet werden können. Je größer die Einheitszelle, desto näher befindet sich der erste Beugungsreflex an der Oberflächennormalen. Bei Erhöhung der Elektronenenergie wandern die Beugungsreflexe in Richtung des (0,0)-Reflexes, welcher zur direkten Reflexion gehört.

Der Vorteil dieser einfachen Betrachtungsweise ist, dass eine vollständige Beschreibung der Richtung der Interferenzmaxima möglich ist. Allerdings können die Intensitäten der Maxima damit nicht abgeschätzt werden. Die Richtung kann direkt mit einer konventionellen LEED-Optik beobachtet werden. Daraus lassen sich die  $d_{hk}$ -Werte und damit die Geometrie der Einheitszelle leicht bestimmen. Aus der Position der Beugungsreflexe kann nicht auf die Anordnung der Atome innerhalb einer Einheitszelle, d.h. auf die Basis, geschlossen werden. Wie im Falle der Röntgenstrukturanalyse ist dies nur aus den Intensitätsänderungen der Beugungsreflexe bei Variation der Elektronenenergie zu ermitteln (LEED-IV-Analyse).

### 2.2.3 Das reziproke Gitter

Die Wechselwirkung von Elektronen mit einer Festkörperoberfläche kann als elastische Streuung von ebenen Wellen an einem zweidimensionalen Gitter beschrieben werden. Hierbei wird die endliche Dicke der Oberflächenregion und das Eindringen der Elektronen in tiefere Lagen vernachlässigt. Dieses zweidimensionale Gitter stellt die einfachste Anordnung von Punkten dar, mit der gleichen Periodizität wie die Atome an der Oberfläche. Die Einheitszelle mit den Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  ist das kleinste Parallelogramm, aus dem durch Translation das ganze Oberflächengitter aufgebaut werden kann.

Das dazugehörige reziproke Gitter ist definiert durch die Basisvektoren  $a'_1$  und  $a'_2$ , die aus folgenden Gleichungen erhalten werden:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}'_j = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2). \quad (2.61)$$

Hierin ist  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Symbol ( $\delta_{ij} = 0$  falls  $i \neq j$  und  $\delta_{ij} = 1$  falls  $i = j$ ). Aus der Definitionsgleichung (2.61) können folgende Zusammenhänge zwischen dem reziproken Gitter und dem des Realraumes abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} \vec{a}'_1 &\perp \vec{a}_2 \\ \vec{a}'_2 &\perp \vec{a}_1 \\ a'_1 &= \frac{1}{a_1 \cdot \sin\alpha} \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$a'_2 = \frac{1}{a_2 \cdot \sin\alpha} . \quad (2.63)$$

Dabei sind  $a'_1, a'_2, a_1$  und  $a_2$  die Längen der jeweiligen Vektoren.  $\alpha$  ist der Winkel zwischen den Basisvektoren des Realraumes, der wie folgt mit dem entsprechenden Winkel  $\alpha'$  im reziproken Gitter zusammenhängt:

$$\alpha' = \pi - \alpha . \quad (2.64)$$

Die Fläche der Elementarzelle im Realraum  $A$  und die entsprechende Fläche im reziproken Gitter  $A'$  lassen sich durch folgende Gleichungen berechnen:

$$A = a_1 \cdot a_2 \cdot \sin\alpha = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| \quad (2.65)$$

$$A' = a'_1 \cdot a'_2 \cdot \sin\alpha' = |\vec{a}'_1 \times \vec{a}'_2| = \frac{1}{A} . \quad (2.66)$$

Die Basisvektoren der Überstruktur im reziproken Raum  $\vec{b}'_1$  und  $\vec{b}'_2$  ergeben sich aus Basisvektoren des reziproken Substratgitters wie folgt:

$$\vec{b}'_1 = m'_{11}\vec{a}'_1 + m'_{12}\vec{a}'_2 \quad (2.67)$$

$$\vec{b}'_2 = m'_{21}\vec{a}'_1 + m'_{22}\vec{a}'_2 . \quad (2.68)$$

Oder in Matrixschreibweise:

$$\vec{b}' = M' \cdot \vec{a}' . \quad (2.69)$$

Diese Beziehungen sind ganz analog zu denen im Realraum (siehe Kapitel 2.2.1). Die Matrix  $M'$  ist die inverse und transponierte Matrix zu  $M$ , d.h.  $M' = M^{\dagger-1}$  und  $M = M'^{\dagger-1}$ . Dies führt zu folgenden Beziehungen:

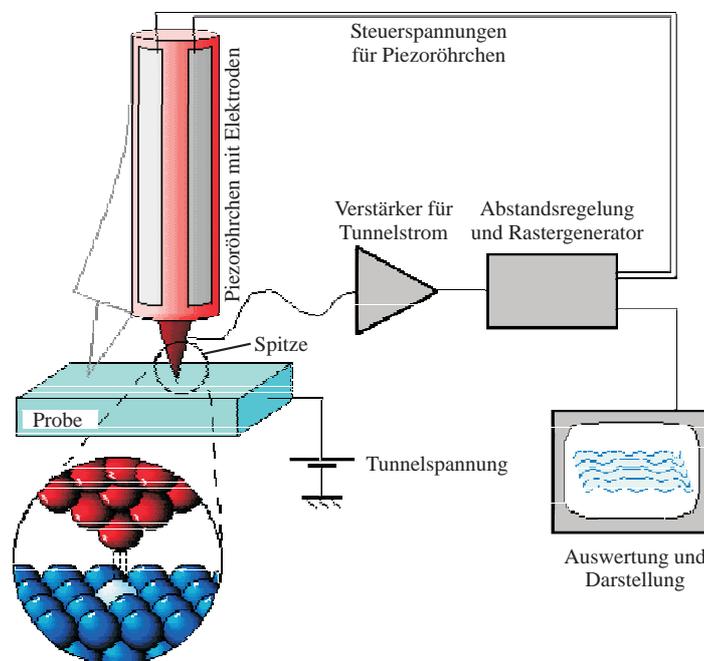
$$\begin{aligned} m_{11} &= \frac{1}{\det M'} \cdot m'_{22} \\ m_{12} &= -\frac{1}{\det M'} \cdot m'_{21} \\ m_{21} &= -\frac{1}{\det M'} \cdot m'_{12} \\ m_{22} &= \frac{1}{\det M'} \cdot m'_{11} . \end{aligned} \quad (2.70)$$

Hierbei ist  $\det M' = m'_{11} \cdot m'_{22} - m'_{12} \cdot m'_{21}$ . Die Koeffizienten  $m'_{ij}$  können aus dem Beugungsbild ermittelt werden und daraus mit Hilfe von Gleichung (2.70) die Koeffizienten  $m_{ij}$ . Diese wiederum ermöglichen die Angabe der Einheitszelle der Oberflächenüberstruktur, ausgedrückt durch die Basisvektoren des Substratgitters (siehe Gleichungen (2.45) und (2.46)).

## 2.3 Rastertunnelmikroskopie (STM)

### 2.3.1 Grundlagen

Rastersondenmikroskope nutzen die Wechselwirkung von einer kleinen Sonde (engl. probe) mit einer Probe (engl. sample) für die Abbildung der Probe aus. In der Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy - STM) wird dafür der elektrische Strom, der zwischen einer Spitze (engl. tip) und der (leitfähigen) Probe fließt, verwendet. Selbst wenn sich Probe und Spitze nicht berühren, fließt wegen des quantenmechanischen Tunneleffekts ein Strom. D.h. die Elektronen tunneln durch die Potentialbarriere zwischen den beiden Partnern. Selbst an Luft und in Flüssigkeiten fließt ein Tunnelstrom, der stark (exponentiell) vom Abstand abhängt. Wichtig für das erfolgreiche Betreiben eines Rastertunnelmikroskops ist das weitgehende Verhindern von Vibrationen und die Bewegung der Spitze mittels piezoelektrischer Materialien [Sch00, Sta00].



*Abbildung 2.6: Zur Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops [Sch02b].*

Es gibt zwei Modi, in denen ein Rastertunnelmikroskop betrieben werden kann [Gün91, Bai92, Che93, Str93]. Meistens wird der **Konstantstrommodus** (engl. constant current mode) gewählt. Hierbei wird eine feste Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt und mittels einer Regelschleife (engl. control loop, feedback) der Abstand zwischen der Spitze und Probe so eingestellt, dass sich der Tunnelstrom nicht verändert (Abbildung 2.6). Nimmt der Strom zu, wird die Spitze weggefahren; ist er zu gering, wird die Spitze der Probe angenähert. Mit der Spitze rastert man derart über die Probenoberfläche (in x und y-Richtung), dass sie Konturen gleichen Tunnelstroms folgt. Gleichzeitig dazu wird die z-Piezospaltung aufgezeichnet, die der Höhe entspricht, so dass ein Bild der Oberflächentopographie erhalten wird. Der zweite Modus ist der **Konstanthöhenmodus** (engl. constant height mode). In diesem Modus wird die vertikale Höhe der Spitze (in z-Richtung) konstant gehalten, was äquivalent zu einem langsamen oder unterdrückten Feedback ist. Der Strom als Funktion der lateralen Position entspricht hier dem Abbild der Probenoberfläche. Der Konstanthöhenmodus ist nur für Oberflächen mit geringen Höhenun-

terschieden von wenigen Atomlagen geeignet. Andernfalls besteht die Gefahr, dass die Spitze in die Oberfläche fährt. Der Vorteil dieses Modus ist die Möglichkeit, mit hohen Bildfrequenzen zu messen (bis zu 10 kHz). Die Abstraten im Konstantstrommodus liegen im Bereich von einem Bild pro Sekunde oder sogar einigen Minuten. Typische Tunnelströme liegen zwischen 0,1 und 10 nA. Die Tunnelspannungen liegen meist zwischen 1 mV und einigen Volt. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt etwa 0,5 bis 1,5 nm.

Nach der klassischen Physik ist es einem Elektron nicht möglich eine Potentialbarriere zu überwinden, falls dessen Energie  $E$  kleiner ist als die Barrierenhöhe  $\phi$ . Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (2.71)$$

liefert für ein Rechteckpotential  $V$  eine innerhalb der Potentialbarriere exponentiell abklingende Wellenfunktion  $\psi$  der Elektronen der Form:

$$\psi(z) = \psi(0) \cdot e^{-\kappa z} \quad (2.72)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(\phi - eU)}{\hbar^2}}. \quad (2.73)$$

Da nur Elektronen nahe der Fermikante  $E_F$  betrachtet werden, ist die Barrierenhöhe gleich der Austrittsarbeit. Die Höhe der Potentialbarriere ( $V - E$ ) kann also gut durch den Mittelwert der Austrittsarbeiten von Probe und Spitze  $\phi = \frac{1}{2}(\phi_{Probe} + \phi_{Spitze})$  angenähert werden (Abbildung 2.7). Da die angelegten Vorspannungen viel kleiner sind als die Austrittsarbeit ( $eU \ll \phi$ ), vereinfacht sich die inverse Abklinglänge  $\kappa$  für alle Tunnelelektronen zu:

$$\kappa \approx \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}. \quad (2.74)$$

Die Transmission bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons hinter der Barriere mit einer Breite  $d$ , ist:

$$T(d) \propto |\psi(d)|^2 = |\psi(0)|^2 \cdot e^{-2\kappa d} \quad (2.75)$$

Der Tunnelstrom  $I$  ist dieser Transmission proportional:

$$I \propto \sum_{E_n=E_F-eU}^{E_F} |\psi(0)|^2 \cdot e^{-2\kappa d}, \quad (2.76)$$

wobei über alle Energieniveaus  $E_n$  der Spitze zwischen  $E_F - eU$  und  $E_F$  summiert wird. Der Tunnelstrom nimmt exponentiell, d.h. sehr rasch mit dem Abstand  $d$  zwischen Probe und Spitze

ab. Bei Austrittsarbeiten im Bereich von 3 bis 5 eV und einer Abstandsänderung von 0,1 nm ändert sich der Tunnelstrom um einen Faktor 5 bis 10. Hält man den Tunnelstrom auf 1 bis 2 Prozent konstant, erreicht man eine z-Auflösung von 1 pm, falls keine sonstigen Störungen auftreten.

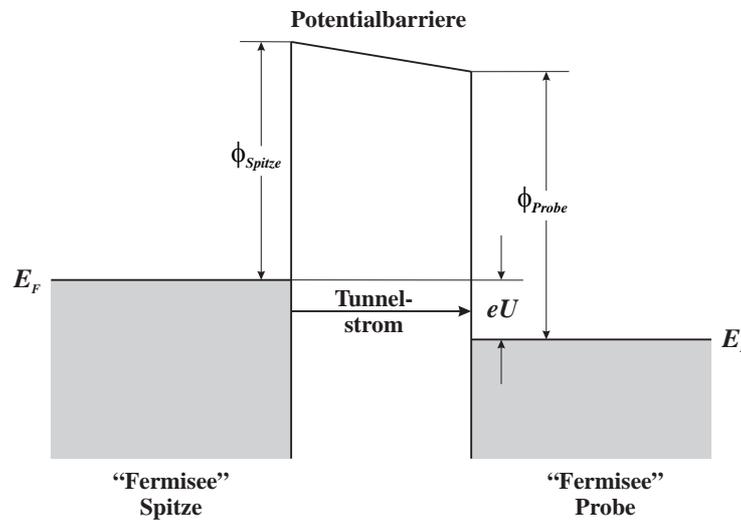


Abbildung 2.7: Rechteckige Potentialbarriere [Sch00, Sta00].

### 2.3.2 Das Modell von Tersoff und Hamann

Um den Einfluss der Zustandsdichten von Spitze und Probe und den der dreidimensionalen Geometrie zu berücksichtigen, wendeten Hamann und Tersoff die zeitabhängige Störungstheorie an. Sie leiteten für den Tunnelstrom folgende Beziehung ab [Ter83, Ter85]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (2.77)$$

Darin sind  $E_\mu$  und  $E_\nu$  die Energie des Spitzenzustands  $\mu$  bzw. Probenzustands  $\nu$  und  $f$  ist die Fermifunktion, d.h. die Besetzungswahrscheinlichkeit. Hier wird der Strom von besetzten Spitzenzuständen in unbesetzte Probenzustände betrachtet. Die  $\delta$ -Funktion steht für die Energieerhaltung (elastisches Tunneln) und das Matrixelement  $M_{\mu\nu}$  für die Transmission der Barriere, das für kleine Tunnelspannungen ( $eU \ll \phi$ ), gemäß dem Ansatz nach Bardeen [Bar61], wie folgt berechnet werden kann:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) d\vec{S}. \quad (2.78)$$

Es wird über eine (beliebige unendliche) Fläche zwischen Spitze und Probe integriert. Die Spitze wird als sphärisch angenommen, mit Krümmungsradius  $R$  und Abstand  $d$  zur Probe (Abbildung 2.8). Weiter wird angenommen, dass nur s-Wellenfunktionen dieses quantenmechanischen Problems (sphärischer Potentialtopf) wichtig sind (s-wave-tip model). Die Wellenfunktionen der Probe werden in zweidimensionale Blochwellen entwickelt, da senkrecht zur Oberfläche keine Periodizität vorliegt. Es wird von diskreten ( $\mu, \nu$ ) zu kontinuierlichen Zuständen übergegangen.

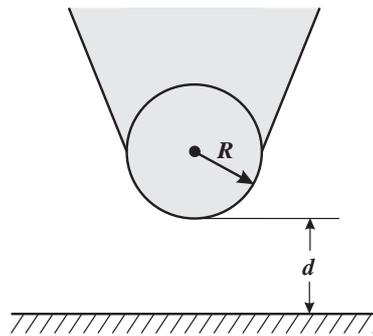


Abbildung 2.8: Geometrie im Modell nach Tersoff und Hamann [Sch00].

Das Modell von Tersoff und Hamann liefert folgende Ergebnisse:

- Für kleine Tunnelspannungen ist der Tunnelstrom proportional zu den Zustandsdichten von Probe und Spitze an der Fermikante  $\rho(E_F)$  und zur Tunnelspannung selbst. Für die Tunnelstrecke gilt also das Ohm'sche Gesetz. Bei positiver Tunnelspannung fließen Elektronen von der Spitze in unbesetzte Probenzustände und bei negativer Spannung von besetzten Probenzuständen in die Spitze. Zusätzlich ist der Tunnelstrom  $I$  proportional zu  $e^{-2\kappa d}$ . Aus dieser Distanzabhängigkeit des Tunnelstroms und Gleichung (2.74) folgt:

$$\phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2. \quad (2.79)$$

Es kann also der Mittelwert der Austrittsarbeiten  $\phi$  von Probe und Spitze (was der Höhe der Potentialbarriere entspricht) direkt gemessen werden, durch Variation des Abstandes  $d$ , was durch Modulation des Stromes bei eingeschaltener Regelschleife möglich ist.

- Im Konstantstrommodus folgt die Mitte der sphärischen Spitze Linien gleicher Zustandsdichte (siehe Abbildung 2.9).

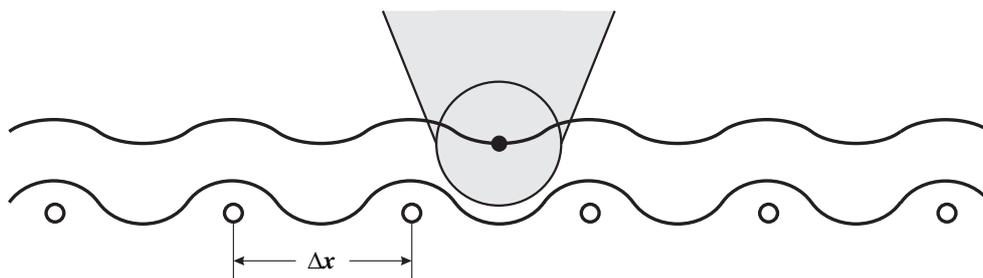


Abbildung 2.9: Im Konstantstrommodus bildet die Tunnelspitze Linien bzw. Flächen konstanter Zustandsdichte (bei  $E_F$ ) ab [Sch00].

Das Rastertunnelmikroskop bildet also die elektronische Struktur der Probe ab, nicht deren Topographie (Atompositionen). Atome mit geringer Zustandsdichte erscheinen im STM-Bild tiefer, auch wenn sie auf der Oberfläche höher liegen als andere, und umgekehrt.

- Da die Zustandsdichte an der Fermikante mit  $e^{-2\kappa d}$  abfällt, nimmt die Welligkeit bzw. Korrugation mit der Entfernung von der Probe stark ab. Die kleinste laterale Auflösung, die man erreichen kann, ist etwa:

$$\Delta x_{min} = \sqrt{\frac{2(R+d)}{\kappa}}. \quad (2.80)$$

Für  $\kappa \approx 10\text{nm}^{-1}$  und  $R+d = 0,5\text{nm}$  ist  $\Delta x_{min}$  etwa 0,32 nm. Dies liegt im Bereich der Atomabstände von Metallen (0,25 bis 0,35 nm). Die Korrugation ist hier aber nur noch im Bereich von einigen pm.

### 2.3.3 Chemischer Kontrast

Der Tunnelstrom hängt nicht nur vom Abstand zwischen Probe und Spitze ab, sondern auch von deren elektronischen Eigenschaften. Daher enthält ein STM-Bild im Konstantstrommodus Informationen sowohl der geometrischen, wie auch der elektronischen Struktur, die oft sehr schwer zu trennen sind. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 bemerkt, entsprechen die im Konstantstrommodus erhaltenen Bilder der Topographie konstanter Zustandsdichte am Fermi-niveau [Ter83, Ter85]. Im Falle von Metallen kann angenommen werden, dass sich die Atome an der Stelle befinden, an der das STM-Bild eine Erhebung zeigt, da sich meistens die höchste Zustandsdichte an der Stelle des Atoms befindet (Ausnahmen sind Fe(100)- und Cr(100)-Oberflächen) [Spo98, Hof00]. Im Konstantstrommodus ist sogar eine Unterscheidung der verschiedenen Metallatome an einer Legierungsoberfläche im STM-Bild möglich. Dieses wird als chemischer Kontrast bezeichnet [Var99, Sch02c]. Voraussetzung für solche Bilder ist eine Auflösung, welche hoch genug ist, um die unterschiedlichen Zustandsdichten der Atome zu messen. Daher dürfen die Vibrationen im STM in z-Richtung (normal zur Oberfläche) nur sehr klein sein (maximal einige pm).

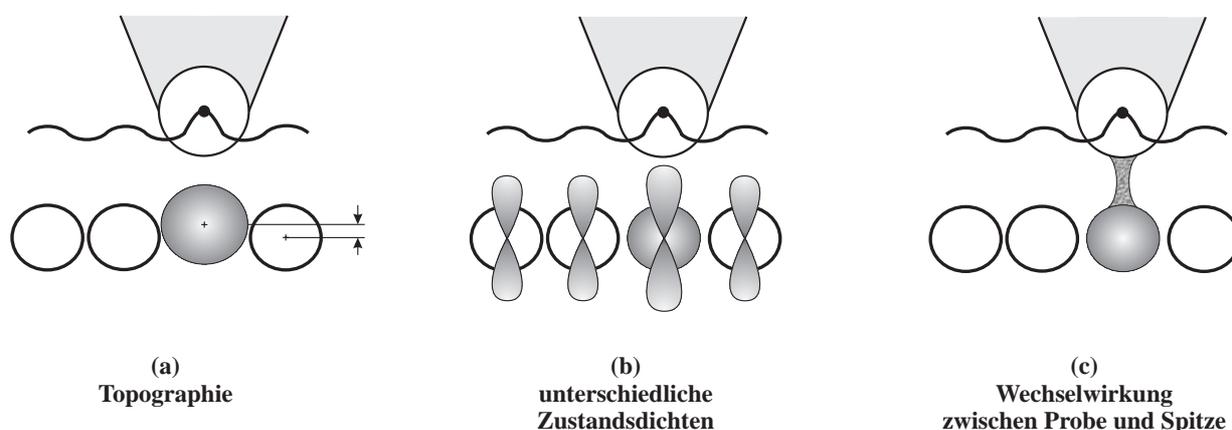
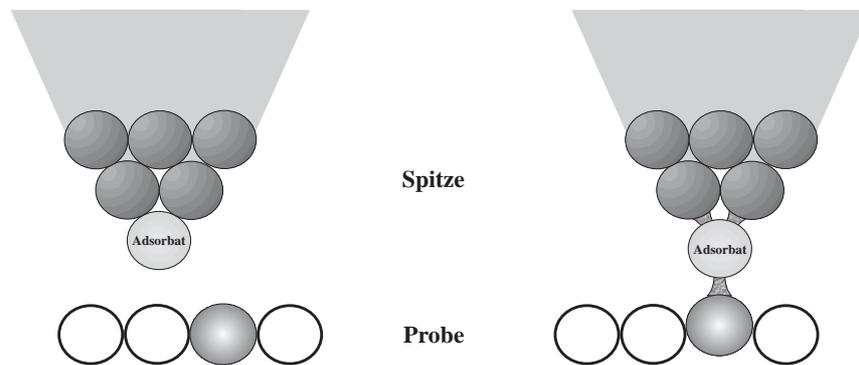


Abbildung 2.10: Mechanismen des chemischen Kontrastes im STM [Sch02c].

Die Ursachen für den chemischen Kontrast sind folgende (Abbildung 2.10):

- **Echter topographischer Effekt:** Der einfachste Grund für einen chemischen Kontrast zwischen unterschiedlichen Atomsorten ist, dass eine Atomsorte wesentlich größer ist und/oder geometrisch höher liegt als die andere, also im STM-Bild heller erscheint.
- **Unterschied in der lokalen elektronischen Zustandsdichte:** Dies ist ein rein elektronischer Effekt, gemäß der Theorie von Tersoff und Hamann (vergleiche Kapitel 2.3.2). Diese Theorie wurde für kleine Tunnelspannungen abgeleitet, unter der Annahme, dass



**Abbildung 2.11:** Vorgeschlagener Mechanismus, der durch eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zum chemischen Kontrast im STM führt [Sch02c].

die Wellenfunktion der Spitze sphärische Symmetrie besitzt. Jede Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche wird vernachlässigt, außer dem Tunnelstrom. Der Kontrast im STM-Bild beruht dann auf dem Unterschied der elektronischen Zustandsdichten nahe der Fermi-Kante an der Position der Spitze, d.h. über den unterschiedlichen Atomen. Solch ein Unterschied ist besonders ausgeprägt in Legierungen zwischen Übergangsmetallen mit halb gefüllten d-Bändern und Edelmetallen, wegen des großen Unterschieds in den Zustandsdichten am Fermi-Niveau. Die Edelmetallatome dürften demnach im STM-Bild dunkler erscheinen, d.h. niedriger als die Atome des Übergangsmetalls. Bei Legierungen, die nur aus Übergangsmetallen mit teilweise gefüllten d-Bändern bestehen, ist ein chemischer Kontrast nur schwer vorherzusagen, wegen des geringen Unterschieds in den Zustandsdichten der reinen Elemente und der geringen Auswirkung möglicher Legierungseffekte auf die Zustandsdichten. Um herauszufinden, ob die unterschiedlichen Zustandsdichten für einen chemischen Kontrast in Frage kommen oder nicht, muss man diese mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnen.

- Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche:** Diese ist nicht in der Theorie nach Tersoff und Hamann enthalten und ist sehr schwer zu beschreiben. Die unbekannte geometrische und chemische Struktur der Spitze und das komplizierte Wechselwirkungspotential von Spitze und Oberfläche, verhinderten bisher eine genaue theoretische Beschreibung des Tunnelstroms. Es wird aber angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche den chemischen Kontrast hervorruft, falls die gemessene Korrugation nicht durch topographische oder elektronische Effekte erklärt werden kann. In allen Fällen, in denen Experimente nur gelegentlich chemischen Kontrast zeigen, deutet dies auf eine Abhängigkeit des Kontrastes von der Struktur und/oder Zusammensetzung der Spitze hin. Aus experimentellen Hinweisen wurde folgendes Modell vorgeschlagen, welches die unterschiedliche chemische Reaktivität der Elemente in der Oberfläche berücksichtigt [Sch93, Var99]. Bei kleinen Abständen (abgeschätzter Kern-Kern Abstand ungefähr 4-5 Å) ist die Kraft zwischen dem vordersten Spitzenatom und dem Atom der Oberfläche mit der Stärke der chemischen Bindung zwischen diesen beiden Atomen korreliert, auch wenn der Abstand zu groß ist, um eine feste Bindung auszubilden. Die Bewegung (Relaxation) beider Atome aufgrund dieser Kraft und die mögliche Vergrößerung der Ladungsdichte zwischen Spitze und Probenoberfläche als Folge dieser Vorstufe einer chemischen Bindung, lässt den Tunnelstrom ansteigen. Daher erscheinen die Oberflächenatome mit einer höheren chemischen Affinität zum vordersten Atom der Spitze, meistens

die reaktiveren, im STM-Bild heller (Abbildung 2.11). Dieser Effekt hängt stark von der Art des vordersten Spitzenatoms ab. Es wird allgemein angenommen, dass die Atome an der Spitze, die für den chemischen Kontrast verantwortlich sind, typisch adsorbierte Verunreinigungen sind, wie Schwefel und Kohlenmonoxid. Dieses Modell wird untermauert durch die Tatsache, dass reaktivere Elemente immer heller erscheinen im Falle von gelegentlichem Kontrast (z.B. Rh in PtRh, Ni in PtNi und Cr in PtCr) [Sch02c]. Die Wechselwirkung von Spitze und Probenoberfläche kann auf allen Oberflächen auftreten und zu einer Verstärkung, Verminderung oder sogar kompletten Umkehrung des chemischen Kontrastes führen, der durch einen der anderen Effekte hervorgerufen wird. Im Normalfall können solche Fälle durch Variation der experimentellen Parameter identifiziert werden.

## 2.4 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Eine der am weitesten verbreiteten Techniken zur Untersuchung der Kinetik von einfachen Oberflächenreaktionen ist die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Dabei werden Teilchen einer Art, falls die Desorption untersucht werden soll, oder unterschiedliche Moleküle, falls Reaktionen untersucht werden sollen, bei tiefen Temperaturen auf einer Substratoberfläche adsorbiert. Danach wird die Probenkammer evakuiert und das Substrat geheizt, was zur Desorption und/oder Reaktion der Teilchen führt. Die Probenkammer muss nach der Adsorption der Teilchen ausreichend evakuiert werden, um den Partialdruck der zu untersuchenden Teilchen im Restgas ausreichend gering zu halten, so dass bei der Messung mittels eines Quadrupolmassenspektrometers das TPD-Signal klar vom Untergrund getrennt ist und um eine gleichzeitige Adsorption während der Messung zu vermeiden. Am einfachsten ist die Auswertung von TPD-Spektren, wenn eine lineare Heizrampe gefahren wird:

$$T(t) = T_0 + \beta t . \quad (2.81)$$

Darin ist  $T_0$  die Anfangstemperatur und  $\beta = \frac{dT}{dt}$  die Heizrate. Während des Heizens wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer die Anzahl der Teilchen pro Zeit gemessen, die in die Gasphase desorbieren, d.h. die Desorptionsrate. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität des Messsignals wird als thermisches Desorptionsspektrum bzw. TPD-Spektrum bezeichnet. Die Analyse dieser Spektren liefert die Desorptionsrate in Abhängigkeit der Temperatur und Bedeckung. Der Prozess der Desorption ist ein thermisch aktivierter Prozess. Daher kann die Desorptionsrate durch ein Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie  $E_a$  beschrieben werden. Es können außerdem noch verschiedene Abhängigkeiten von der Bedeckung auftreten. Die Desorptionsrate  $R_{Des}$  kann also wie folgt beschrieben werden [Chr91, Zhd91, Hen94]:

$$R_{Des} = -\frac{dN_{ads}}{dt} = k_{Des}N_{ads}^n = k_0e^{-E_a/kT}N_{ads}^n = N_{Sub}\nu e^{-E_a/kT}\theta^n = -N_{Sub}\frac{d\theta}{dt} . \quad (2.82)$$

Diese Gleichung wird als Polanyi-Wigner-Gleichung bezeichnet, worin  $n$  für die Ordnung der Desorption steht.  $N_{ads}$  ist die Anzahl der adsorbierten Teilchen pro Fläche,  $\theta = \frac{N_{ads}}{N_{Sub}}$  die Adsorbatbedeckung bezogen auf die Anzahl  $N_{Sub}$  der Oberflächenatome des Substrats pro Flächeneinheit,  $k_{Des}$  ist die Geschwindigkeits- bzw. Ratenkonstante der Desorption,  $\nu$  und  $k_0 = \frac{\nu}{N_{Sub}^{n-1}}$  sind die Präexponentialfaktoren.

Bei einer Desorption nullter Ordnung ( $n = 0$ ) ist die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung, was z.B. bei der Sublimation eines homogenen Festkörpers der Fall ist. Die monomolekulare Desorption hat die Ordnung  $n = 1$ . Hier ist die Desorptionswahrscheinlichkeit eines Teilchens abhängig von der Adsorbatdichte an der Oberfläche. Der Präexponentialfaktor  $\nu$  hat hier die Bedeutung einer "attempt frequency", die im Bereich von Gitterschwingungen liegt [Sch00]. Bei der assoziativen Desorption ist die Ordnung  $n = 2$ , falls die Bildung des Moleküls und nicht dessen Desorption der ratenbestimmende Schritt ist. Nimmt man eine Serie von TPD-Spektren mit unterschiedlicher Anfangsbedeckung auf, so erkennt man, dass sich bei der Desorption nullter Ordnung sich das Desorptionsmaximum mit zunehmender Bedeckung zu höheren Temperaturen verschiebt. Bei Desorption erster Ordnung bleibt das Maximum an der gleichen Stelle im TPD-Spektrum, während sich bei Desorption zweiter Ordnung das Maximum mit zunehmender

Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt [Chr91, Zhd91, Hen94].

Nimmt man an, dass die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Desorption nicht von der Bedeckung abhängt, so kann diese mit Hilfe der Gleichungen von Redhead aus der Lage des Desorptionsmaximums  $T_{Max}$  bestimmt werden [Red62, Zhd91]. Die Redhead-Gleichungen lauten für die

- monomolekulare Desorption ( $A_{ads} \rightarrow A_{gas}$ ):

$$\frac{E_a}{kT_{Max}} = \ln \left( \frac{\nu k T_{Max}^2}{\beta E_a} \right). \quad (2.83)$$

Gleichung (2.83) zeigt, dass  $T_{Max}$  unabhängig von der Bedeckung ist und somit kann  $E_a$  direkt aus der Lage von  $T_{Max}$  ermittelt werden, falls der Wert des Präexponentialfaktors  $\nu$  bekannt ist bzw. ein Wert dafür angenommen wird. Die Beziehung zwischen  $E_a$  und  $T_{Max}$  ist annähernd linear und für  $10^8 \text{ K}^{-1} < \nu/\beta < 10^{13} \text{ K}^{-1}$  gilt im Rahmen eines Fehlers von  $\pm 1,5 \%$ :

$$\frac{E_a}{kT_{Max}} \approx \ln \left( \frac{\nu T_{Max}}{\beta} \right) - 3,64. \quad (2.84)$$

Der Präexponentialfaktor  $\nu$  der monomolekularen Desorption liegt in einem Bereich von  $10^{13} - 10^{19} \text{ s}^{-1}$ . Hohe Werte von Präexponentialfaktoren der Desorption korrespondieren zu hohen Präexponentialfaktoren der Adsorption und umgekehrt. Bei der Desorption von CO auf Metallen, liegen die maximalen Werte für  $\nu$  zwischen  $10^{17}$  und  $10^{18} \text{ s}^{-1}$ . In den bisherigen Betrachtungen wurden keine Vorläuferzustände (engl. Precursor) mit einbezogen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass durch das Vorhandensein solcher Zustände der Bereich des Präexponentialfaktors nicht wesentlich geändert wird [Zhd91].

- assoziative Desorption ( $2A_{ads} \rightarrow (A_2)_{gas}$ ):

$$\frac{E_a}{kT_{Max}} = \ln \left( \frac{2\theta_{Max}\nu k T_{Max}^2}{\beta E_a} \right) \approx \ln \left( \frac{\theta_0 \nu k T_{Max}^2}{\beta E_a} \right). \quad (2.85)$$

Wobei  $\theta_0$  die Anfangsbedeckung und  $\theta_{Max}$  die Absorbatbedeckung bei  $T = T_{Max}$  ist. Im rechten Teil der Gleichung wurde  $\theta_{Max} \approx \theta_0/2$  gesetzt, was bei Desorption zweiter Ordnung gut erfüllt ist [Red62]. Wie aus Gleichung (2.85) hervorgeht hängt in diesem Fall  $T_{Max}$  von der Bedeckung ab.  $\theta_0$  kann aus dem TPD-Spektrum ermittelt werden. Trägt man  $\ln(\theta_0 T_{Max}^2)$  gegen  $1/T_{Max}$  auf, erhält man eine gerade Linie deren Steigung  $E_a/k$  entspricht. Der Wert für  $\nu$  kann nun aus Gleichung (2.85) errechnet werden. Für einen immobilen aktivierten Komplex und falls die Zustandssumme des adsorbierten Teilchens groß ist, liegt  $\nu$  zwischen  $10^{11}$  und  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Falls der Aktivierungskomplex auch Rotations- und Translationsfreiheitsgrade besitzt, weitet sich der Bereich des Präexponentialfaktors zu höheren Werten aus ( $\nu \simeq 10^{11} - 10^{19} \text{ s}^{-1}$ ) [Zhd91].

- bimolekulare Reaktion in der adsorbierten Lage = Langmuir-Hinshelwood Mechanismus ( $A_{ads} + B_{ads} \rightarrow (AB)_{gas}$ ):

$$\frac{E_a}{kT_{Max}} = \ln \left[ \frac{(\theta_A + \theta_B)_{Max} \nu k T_{Max}^2}{\beta E_a} \right]. \quad (2.86)$$

Dabei ist  $(\theta_A + \theta_B)_{Max}$  die Gesamtbedeckung bei  $T = T_{Max}$ . Die Werte von  $\nu$  liegen auch hier im Bereich von  $10^{11} - 10^{19} \text{ s}^{-1}$  [Zhd91].

Ferner lassen sich durch Variation der Heizrate  $\beta$  die Werte für  $\nu$  und  $E_a$  unabhängig voneinander ermitteln [Kin75, Bau75, Cha78, Tay78]. Ist im TPD-Spektrum ein zweites Desorptionsmaximum bei niedrigeren Temperaturen zu sehen, weist dies auf eine repulsive laterale Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen bei hoher Bedeckung hin, oder auf einen zweiten, energetisch ungünstigeren Adsorptionsplatz, auf den die Teilchen erst dann adsorbieren, wenn alle attraktiveren Plätze besetzt sind. Die Position und die Form der Desorptionsmaxima sind u.a. abhängig von den lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen, von der Inselbildung, der adsorbatinduzierten Änderungen der Substratoberfläche, der Oberflächeninhomogenitäten und von der Diffusion ins Kristallvolumen [Zhd91]. Wie man aus der Form der TPD-Spektren die Bedeckungsabhängigkeit der Arrhenius-Parameter bestimmt ist in den Referenzen [Tok79, Sol83, For84, Nie88, Jon90] beschrieben. Eine Methode zur numerischen Analyse von TPD-Spektren ist in [Fro93] zu finden.

## 2.5 Haftfaktor

Trifft ein Gasteilchen auf eine Festkörperoberfläche, wird es entweder reflektiert oder adsorbiert. Falls die attraktive Wechselwirkung zwischen Gasteilchen und Substrat van-der-Waals-Kräfte sind, wird das Teilchen auf der Oberfläche physisorbiert. Kommt eine chemische Bindung zwischen Adsorbat und Substrat zustande, wird dies als Chemisorption bezeichnet. In beiden Fällen ist das Adsorbatteilchen vollständig thermisch akkommodiert (thermalisiert). Der Haftfaktor bzw. Haftkoeffizient (engl. sticking coefficient)  $S$  ist definiert als das Verhältnis der Teilchenstöße, die zur Adsorption führen, zur Gesamtzahl der Stöße [Hen94]. Adsorptionsraten  $R_{Ads}$  werden wie folgt über den Haftfaktor charakterisiert:

$$R_{Ads} = \frac{dN_{ads}}{dt} = S \cdot F . \quad (2.87)$$

Dabei ist  $N_{ads}$  die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Fläche.  $F$  ist der Teilchenfluss, d.h. die Zahl der Gasteilchen die pro Zeit und Fläche auf die Oberfläche treffen. Für Gasteilchen mit einer Maxwell-Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung gilt:

$$F = \frac{1}{4} N_{Vol} \bar{v} = N_{Vol} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} . \quad (2.88)$$

Hierin ist  $N_{Vol} = N/V$  die die Anzahldichte und  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion der Gasteilchen im Volumen  $V$  und mit einem Gasdruck  $p = N_{Vol} kT$  (ideales Gas). Im Allgemeinen sinkt die Adsorptionsrate, wenn die Oberfläche zunehmend mit Adsorbatteilchen belegt wird, da immer weniger freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Für die Rate bei direkter nicht dissoziativer Adsorption von Gasteilchen (Langmuir-Adsorption) gilt:

$$R_{Ads}(\theta) = R_{Ads}(\theta = 0) \cdot (1 - \theta) - k_{Des} \cdot \theta . \quad (2.89)$$

Dabei wurde die Sättigungsbedeckung gleich 1 gesetzt. Mit Definition (2.87) ergibt sich für den Haftfaktor, bei Abwesenheit der Desorption ( $k_{Des} = 0$ ):

$$S(\theta) = S(\theta = 0) \cdot (1 - \theta) . \quad (2.90)$$

Der Haftfaktor nimmt hier linear mit der Bedeckung ab (Langmuir-Adsorption). Werden die Teilchen aber in einen mobilen Precursor-Zustand physisorbiert, nimmt der Haftfaktor mit zunehmender Bedeckung nicht so steil ab, wie es bei Langmuir-artiger Adsorption der Fall wäre. Die zu adsorbierenden Teilchen können auf bereits belegten Plätzen akkommodieren und auf der Oberfläche umher diffundieren, bis sie einen freien Adsorptionsplatz finden, in dem sie chemisorbieren können (siehe dazu Kapitel 2.6). Es kann auch sein, wie in den Beispielen  $N_2/W(110)$  [Bow79] und  $C_2H_6/Pt(111)$  [Aru91], dass der Haftfaktor mit der Bedeckung zunimmt. Hier erhöhen die bereits adsorbierten Teilchen den Akkommodationskoeffizienten bzw. den Haftfaktor, wegen des höheren Impulsübertrages (geringerer "mass mismatch") bzw. der

besseren Umlenkung des ankommenden Teilches in paralleler Richtung zur Oberfläche ("steering effekt"), wo es nach und nach seine kinetische Energie verlieren kann. Der Haftfaktor von  $N_2/Ru(0001)$  zeigt eine ungewöhnliche Bedeckungsabhängigkeit. Anfänglich bleibt er mit zunehmender Bedeckung konstant, steigt danach auf das doppelte seines ursprünglichen Wertes an und fällt anschließend annähernd linear auf Null ab [Feu82]. Dieses Verhalten wurde auf die Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Arten von Adsorptionsplätzen zurückgeführt.

Außer von der Bedeckung bereits adsorbierter Teilchen kann der Haftfaktor noch von der Temperatur abhängen. Im Falle einer aktivierten Adsorption, z.B. einer dissoziativen Adsorption, kann dies durch folgende Gleichung beschrieben werden [Hen94]:

$$S(\theta) = \alpha \cdot f(\theta) \cdot e^{-E_a/kT} . \quad (2.91)$$

Darin ist  $E_a$  die Aktivierungsenergie des Übergangs vom Precursor-Zustand in den adsorbierten (chemisorbierten) Zustand bzw. der Dissoziation. Die Funktion  $f(\theta)$  gibt den auf die Sättigungsbedeckung normierten Anteil noch unbesetzter Adsorptionsplätze auf der Oberfläche an. Sie kann für einfache Fälle berechnet werden. Wird die Sättigungsbedeckung gleich eins gesetzt und laterale Wechselwirkungen unter den adsorbierten Teilchen vernachlässigt, so ist für den Fall der nicht dissoziativen (molekularen) Adsorption  $f(\theta) = 1 - \theta$ . Bei dissoziativer Adsorption ist  $f(\theta) = (1 - \theta)^2$  für mobile Lagen und für immobile Lagen ist  $f(\theta) = \frac{n}{n-\theta}(1 - \theta)^2$ , wobei  $n$  die Zahl der nächsten Nachbarn eines Adsorptionsplatzes ist [Hen94].

Bei aktivierter Adsorption können aus der Eyring-Theorie des Übergangszustandes Beziehungen für die Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  abgeleitet werden [Hay64, Pon74]. Dabei wird angenommen, dass der aktivierte Komplex schon bei der ersten Schwingung zerfällt und sich mit den Teilchen in der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dies ist für Aktivierungsenergien größer als  $kT$  der Fall, da sich hier nur ein geringer, schnell nachzulieferender Anteil aller Teilchen im Übergangszustand befindet. Die Teilchen in der Gasphase werden als ideal angesehen. Die Gleichgewichtskonstante wird über Einteilchen-Zustandssummen des aktivierten Komplexes und der Gasteilchen ausgedrückt. Alle Adsorptionsplätze werden als energetisch gleichwertig betrachtet. Für eine nicht dissoziative Adsorption und immobilen aktivierten Adsorptionskomplex ergibt sich [Gla41, Lai49, Hen94]:

$$\alpha = \frac{z_{trans+rot}^\#}{z_{trans} \cdot z_{rot+vib}^{gas}} \cdot N_{Plätze} . \quad (2.92)$$

Darin ist  $z_{trans}$  die auf die Fläche bezogene Zustandsfunktion der zweidimensionalen Translation,  $z_{trans+rot}^\#$  die Zustandsfunktion des aktivierten Komplexes,  $z_{rot+vib}^{gas}$  die Zustandssumme der Rotation und Schwingung (Vibration) der Teilchen in der Gasphase und  $N_{Plätze}$  die Gesamtzahl an besetzten und freien Adsorptionsplätzen pro Fläche. Aus Gleichung(2.92) ist zu ersehen, dass die Haftwahrscheinlichkeit höher ist, wenn die Zustandssumme des zu adsorbierenden Teilchens im aktivierten Übergangszustand größer ist als in der Gasphase. Ist der aktivierte Komplex mobil, ist die Haftwahrscheinlichkeit gleich eins. Friert allerdings ein Rotationsfreiheitsgrad ein, so nimmt die Haftwahrscheinlichkeit ab. Für zweiatomige Moleküle ist  $\alpha \simeq 1/\sqrt{z_{rot+vib}^{gas}}$ . Allgemein gilt, dass je beweglicher der aktivierte Komplex ist, desto höher ist die Haftwahrscheinlichkeit.

Die aus der Eyring-Theorie abgeleitete Haftwahrscheinlichkeit für dissoziative Adsorption ist:

$$\alpha = \frac{n}{2} \cdot \frac{z_{trans+rot}^{\#}}{z_{trans} \cdot z_{rot+vib}^{gas}} \cdot N_{Plätze} \quad (2.93)$$

Ist die Adsorption nicht aktiviert, verliert die Eyring-Theorie ihre Gültigkeit. Es können zwar Haftwahrscheinlichkeiten  $\alpha$  in der Größenordnung von 1 (für  $E_a/kT \gg 1$ ) damit erklärt werden, nicht jedoch Haftfaktoren  $S$  von etwa 1, da hier die Haftwahrscheinlichkeit durch den zeitabhängigen Energietransfer zwischen auftreffenden Teilchen und dem Substratatom bestimmt wird. Dies wird von der Eyring-Theorie nicht erfasst. Werte für  $\alpha$  nahe 1 werden für Teilchen erwartet, die eine große Adsorptionsenergie besitzen. Derartige Teilchen bleiben lange genug auf der Oberfläche, so dass sie akkommodieren können. Dies ist bei der Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) auf Metalloberflächen der Fall. CO hat eine Adsorptionswärme pro Teilchen von etwa 1,30 eV (125 kJ/mol).

Im Falle der molekularen Adsorption nimmt der Haftfaktor mit zunehmender kinetischer Energie der Gasteilchen ab. Der Haftfaktor ist auch stark von der geometrischen Struktur der Oberfläche abhängig, so z.B. von der Konzentration an Ecken- und Kantenatomen.

### ”Hard-Cube”-Modell zur Abschätzung der Haftwahrscheinlichkeit

Das ”Hard-Cube”-Modell erlaubt die Abschätzung der Energieakkommodation bei Stößen von Gasteilchen mit Festkörperoberflächen. Die Grundannahmen dieses Modells sind [Log66,Kui88]:

- Der repulsive Anteil des Wechselwirkungspotentials zwischen den Gasteilchen und Substratatomen ist überall auf der Oberfläche gleich und derart, dass die Stoßpartner als starre Körper elastisch miteinander wechselwirken.
- Die Stoßwechselwirkung ändert nicht die tangentielle Komponente der Geschwindigkeit der Gasteilchen, da keine Kräfte parallel zur Oberfläche wirken.
- Die Oberflächenatome sind starre Würfel (engl. hard cubes) mit einer Fläche parallel zur Oberfläche, die sich nur normal zur Oberfläche bewegen und sich in einem rechteckigen Potentialtopf befinden.
- Jedes Gasteilchen wechselwirkt mit nur einem Substratatom, welches als freies Teilchen betrachtet wird.
- Für die Normalkomponente der Oberflächenatome wird eine eindimensionale Maxwell’sche Geschwindigkeitsverteilung gewählt.
- Das Gasteilchen bewegt sich in einem attraktiven Potentialminimum nahe der Substratoberfläche.

Falls der Verlauf des attraktiven Potentials mit Minimum  $V_{Min}$  keine Potentialbarriere in Richtung der Gasphase aufweist, wird das Gasteilchen mit Masse  $m_{Gas}$  auf die Geschwindigkeit  $v_{PotMin}$  beschleunigt [Kui88]:

$$v_{PotMin} = -\sqrt{v_{Gas}^2 + 2V_{Min}/m_{Gas}} \quad (2.94)$$

Mit dieser Geschwindigkeit stößt das Teilchen mit den Substratatomen zusammen, welche sich mit  $v_{Sub}$  bewegen und die effektive Masse  $m_{Sub}$  besitzen. Nach dem Stoß werden die Teilchen mit der Geschwindigkeit

$$v'_{PotMin} = \frac{v_{PotMin}(\mu - 1) + 2v_{Sub}}{\mu + 1}, \quad (2.95)$$

reflektiert, dabei ist  $\mu = m_{Gas}/m_{Sub}$ . Falls  $v'_{PotMin} < \sqrt{2V_{Min}/m_{Gas}}$ , kann das Teilchen das Potentialminimum nicht verlassen und wird eingefangen. Daher haftet das auftreffende Teilchen auf der Oberfläche, falls sich die Substratome mit einer Geschwindigkeit kleiner als

$$v_{Grenze} = \frac{\mu + 1}{2} \sqrt{\frac{2V_{Min}}{m_{Gas}}} + \frac{\mu - 1}{2} \sqrt{v_{Gas}^2 + \frac{2V_{Min}}{m_{Gas}}}. \quad (2.96)$$

bewegen. Die Haftwahrscheinlichkeit wird demnach als die Wahrscheinlichkeit interpretiert, dass das Substratgitter mehr Energie absorbiert, als das einfallende Teilchen ursprünglich besaß. Mathematisch kann dies wie folgt ausgedrückt werden:

$$\alpha(v_{Grenze}(v_{Gas})) = \int_{-\infty}^{v_{Grenze}} P_{Stoß}(v_{Sub}) dv_{Sub}. \quad (2.97)$$

Hierin ist  $P_{Stoß}(v_{Sub})$  die normierte Geschwindigkeitsverteilung der Substrateilchen, bei der Stöße stattfinden. In Referenz [Gri80] wird sie wie folgt angegeben:

$$P_{Stoß}(v_{Sub}) = -\frac{2a}{N} \frac{v_{Sub} - v_{PotMin}}{\sqrt{\pi} v_{PotMin}} \cdot \exp\left[-(av_{Sub})^2\right] \quad (v_{Grenze} < v_{Sub} < \infty), \quad (2.98)$$

mit

$$a = \sqrt{\frac{m_{Sub}}{2kT_{Sub}}} = \sqrt{\frac{M_{Sub}}{2RT_{Sub}}} \quad (2.99)$$

und

$$N = 1 - \operatorname{erf}(av_{Grenze}) - \frac{1}{\sqrt{\pi}av_{PotMin}} \cdot \exp\left[-(av_{Grenze})^2\right]. \quad (2.100)$$

Darin ist  $\operatorname{erf}(x)$  die Fehler-Funktion (engl. error function).

Setzt man Gleichung (2.98) in (2.97) ein, so erhält man für die Haftwahrscheinlichkeit:

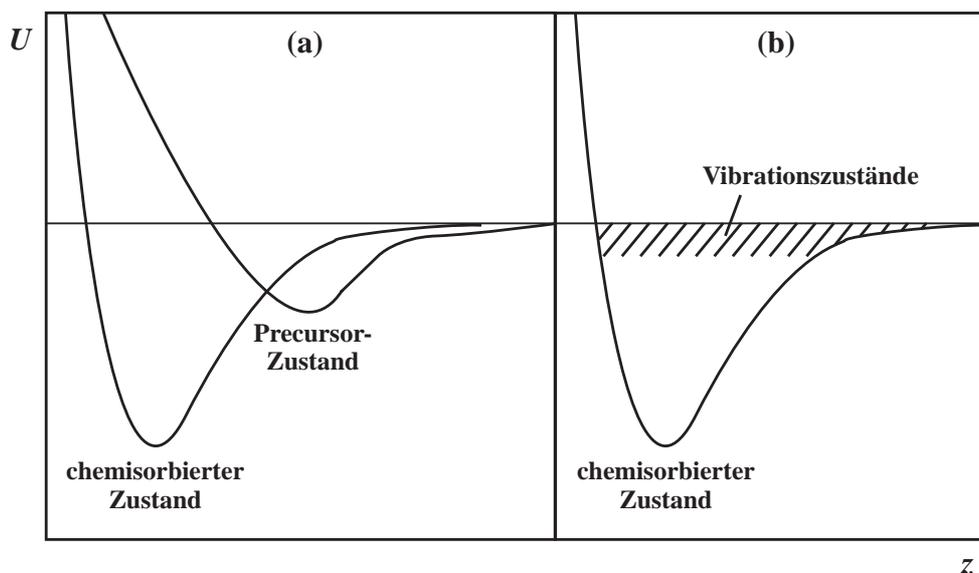
$$\alpha(v_{Grenze}(v_{Gas})) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(av_{Grenze}) + \frac{\exp\left[-(av_{Grenze})^2\right]}{2\sqrt{\pi}av_{PotMin}}. \quad (2.101)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_{Sub}$  und der Geschwindigkeit des auftreffenden Gasteilchens  $v_{Gas}$  normal zur Oberfläche abgeschätzt werden [Kui88].

## 2.6 Adsorption und Desorption mit Precursor-Zuständen

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nähere Informationen über das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf Cr/Ru-Schichten zu erhalten. Wie noch in Kapitel 5.2.3 gezeigt wird, ist die Adsorption stets Precursor-assistiert. Deshalb wird in diesem Kapitel auf die Adsorptions- und Desorptionskinetik mit Precursor-Zuständen eingegangen. Eine ausführliche Abhandlung der Adsorptions- und Desorptionskinetik im Allgemeinen ist z.B. in [Kis57, Kis58, Zhd91, Kre96] zu finden. Bei der Precursor-assistierten Adsorption gibt es neben der direkten molekularen Adsorption auf dem unbedeckten Teil der Substratoberfläche auch Prozesse, bei denen die Teilchen in der zweiten Adsorbatlage physisorbiert werden und auf der ersten Adsorbatlage umherwandern, d.h. zu einem benachbarten gefüllten Platz springen. Solche Prozesse beeinflussen die Bedeckungsabhängigkeit der Adsorption und Desorption. Vom Standpunkt der formalen Kinetik ist es zweckmäßig, diese Prozesse mit Hilfe von so genannten Vorläufer- bzw. Precursor-Zuständen zu beschreiben [Zhd91]. Ein Precursor-Zustand ist ein schwach gebundener Zustand, von dem ein Teilchen in einen chemisorbierten Zustand oder in einen anderen Precursor-Zustand übergehen kann. Es werden dabei zwei Arten von Precursor-Zuständen unterschieden, je nachdem, ob dieser sich über einem besetzten (extrinsischer Precursor) oder unbesetzten (intrinsischer Precursor) Adsorptionsplatz befindet. Der extrinsische Precursor-Zustand eines Teilchens ist der physisorbierte Zustand über dem besetzten Platz. Die Natur eines intrinsischen Precursor-Zustands über einem unbesetzten Platz ist komplizierter und nicht eindeutig. Es kann auf der einen Seite einen echten intrinsischen Precursor-Zustand geben, der zu einem Potentialminimum gehört, das dem chemisorbierten Zustand vorgelagert ist (Abbildung 2.12 (a)). Auf der anderen Seite kann dieser Zustand fehlen, d.h. die Potentialkurve der Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkung hat nur ein Potentialminimum (Abbildung 2.12 (b)). Im letzten Fall spielen die stark angeregten Vibrationszustände der Teilchen im Adsorptionspotential die Rolle des intrinsischen Precursors. In einem solchen Zustand kann das Teilchen in einen besetzten oder unbesetzten Zustand springen. Alle stark angeregten Vibrationszustände können in der Adsorptionskinetik formal auch durch einen dazu äquivalenten effektiven Zustand beschrieben werden. Aus den experimentellen Daten ist es sehr schwer zu ersehen, ob ein echter oder effektiver intrinsischer Precursor-Zustand vorliegt. Eine Unterscheidung ist eventuell über die Temperaturabhängigkeit möglich. Wenn der Precursor-Zustand vom energetisch günstigen Zustand durch eine große Aktivierungsbarriere separiert ist, können Haftfaktoren kleiner als 1 beobachtet werden, selbst bei niedriger Bedeckung. Falls das nicht der Fall sein sollte, sollte man bei der Beschreibung der Adsorptionskinetik einen solchen Zustand nicht mit berücksichtigen.

Als erster hat Kisliuk einen Formalismus zur Berechnung der monomolekularen und dissoziativen Adsorption aufgestellt [Kis57, Kis58]. Die Verteilung der Adsorbate auf der Oberfläche wurde dabei als willkürlich angenommen, also wurden auch die lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen vernachlässigt. Die Adsorption wurde sowohl mit Hilfe von Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Prozesse, als auch mit Hilfe von kinetischen Gleichungen bei Annahme eines stationären Gleichgewichts beschrieben. Schönhammer hat in [Sch79] gezeigt, dass beide Ansätze äquivalent sind. Weitere kinetische Ausdrücke zur Beschreibung der Adsorptions- und Desorptionskinetik unter Berücksichtigung eines Precursor-Zustandes für Teilchen ohne laterale Wechselwirkung sind in [Koh73, Gom75, Kin73, Gor78, Aru91] zu finden. Derartige Formalismen unter Einbeziehen der lateralen Wechselwirkung werden in [Kin74, Kin78, Cas81, Zha81, Kol89, Kre96, Pay02] ausführlich beschrieben. Die folgende



**Abbildung 2.12:** Potentielle Energie eines Teilchens in Abhängigkeit von dessen Abstand  $z$  zur Oberfläche. (a) Mit echtem intrinsischem Precursor und (b) ohne echten intrinsischen Precursor; dessen Rolle übernehmen stark angeregte Vibrationszustände (gestreifter Bereich) im Adsorptionspotential [Zhd91].

Diskussion stützt sich hauptsächlich auf [Zha81, Zhd91].

## 2.6.1 Monomolekulare Adsorption

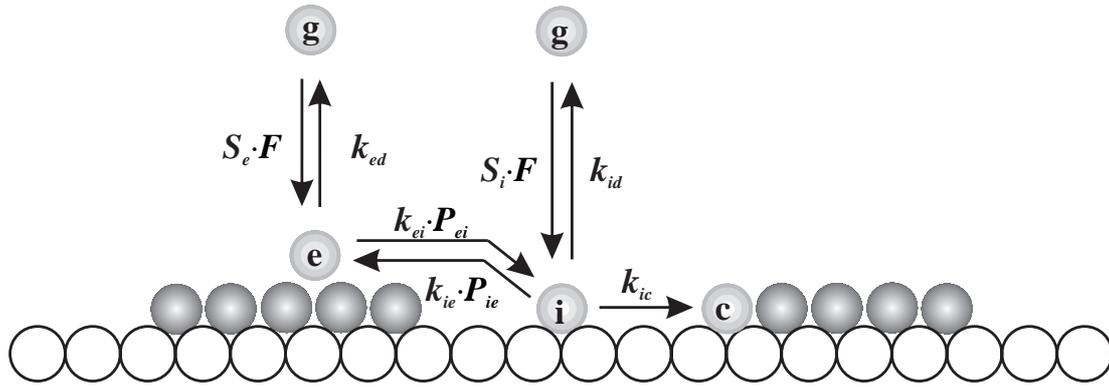
Die monomolekulare Adsorption bei Beteiligung von Precursor-Zuständen (Abbildung 2.13) kann durch die zeitliche Änderung der Teilchenzahl pro Fläche in den intrinsischen und extrinsischen Precursor-Zuständen beschrieben werden. Die entsprechenden Gleichungen sind:

$$\frac{dN_i}{dt} = (1 - \theta)S_i F - k_{ic}N_i - k_{ie}P_{ie}N_i + k_{ei}P_{ei}N_e - k_{id}N_i \quad (2.102)$$

und

$$\frac{dN_e}{dt} = \theta S_e F + k_{ie}P_{ie}N_i - k_{ei}P_{ei}N_e - k_{ed}N_e . \quad (2.103)$$

Hierin ist  $N_i$  und  $N_e$  die Anzahl der Teilchen pro Fläche in intrinsischen bzw. extrinsischen Precursor-Zuständen,  $\theta$  ist die Adsorbatbedeckung bezogen auf die Anzahl der Oberflächenelemente des Substrats (vergleiche Kapitel 2.4),  $F$  ist der Fluss der auf die Oberfläche treffenden Teilchen.  $S_i$  und  $S_e$  sind die Haftfaktoren der unbesetzten bzw. besetzten Adsorptionsplätze.  $S_i$  ist gleichzeitig der Anfangshaftfaktor  $S_0$ , falls die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang vom intrinsischen Precursor zum chemisorbierten Zustand,  $k_{ic}$ , groß ist. Diese und die anderen Geschwindigkeitskonstanten werden als bedeckungsunabhängig angenommen, d.h. die lateralen Wechselwirkungen zwischen Teilchen in einem Precursor-Zustand und den benachbarten Adsorbatteilchen werden vernachlässigt. Der Einfluss dieser Wechselwirkung auf die Adsorptionskinetik wird in [Kol89] behandelt.  $k_{id}$  und  $k_{ed}$  sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Desorption aus den Precursor-Zuständen.  $k_{ie}$  ist die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang eines Teilchen von einem intrinsischen Precursor-Zustand in einen extrinsischen, voraus-



**Abbildung 2.13:** Ratengleichungen zur Beschreibung der monomolekularen Adsorption unter Beteiligung von intrinsischen und extrinsischen Precursor-Zuständen.

gesetzt alle benachbarten Plätze sind besetzt. Analog ist  $k_{ei}$  die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang eines Teilchen von einem extrinsischen Precursor-Zustand in einen intrinsischen, falls alle benachbarten Plätze unbesetzt sind.  $P_{ie}$  und  $P_{ei}$  sind die Wahrscheinlichkeiten, dass sich ein besetzter bzw. unbesetzter Adsorptionsplatz in der unmittelbaren Nachbarschaft eines intrinsischen bzw. extrinsischen Precursor-Zustandes befindet. Ferner wurde in obiger Gleichung, der besseren Lesbarkeit wegen, die Sättigungsbedeckung gleich 1 gesetzt, was auch in allen nun folgenden Gleichungen beibehalten wird.

Der einfachste statistische Ansatz, welcher auch den Einfluss der Ordnung der Adsorbatteilchen auf die Übergangsraten der Teilchen von Precursor-Zuständen berücksichtigt, ist die quasi-chemische Näherung (engl. quasi-chemical approximation). Der direkteste Weg zur quasi-chemischen Näherung basiert auf der Anwendung der großkanonischen Verteilung auf einem Zwei-Platz-Cluster (engl. two-site cluster). Berücksichtigt man die Wechselwirkung der Teilchen innerhalb des Clusters und ersetzt die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen und der Umgebung durch eine gemittelte selbst-konsistente Wechselwirkung, erhält man folgende Beziehung [Zhd91, San95]:

$$P_{AA}P_{00}/P_{A0} = \frac{1}{4} \exp(-\epsilon_{AA}/kT) . \quad (2.104)$$

$P_{AA}$ ,  $P_{A0}$  und  $P_{00}$  sind die quasi-chemischen Wahrscheinlichkeiten, dass zwei benachbarte Plätze mit zwei, einem oder keinem Teilchen A besetzt sind.  $\epsilon_{AA}$  ist die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung. Ferner gelten folgende zwei Gleichungen [Zhd91]:

$$P_{AA} + P_{A0} + P_{00} = 1 \quad (2.105)$$

$$2P_{AA} + P_{A0} = 2\theta . \quad (2.106)$$

Die analytische Lösungen zu den Gleichungen (2.104) - (2.106) sind:

$$P_{AA} = \theta - \alpha \quad (2.107)$$

$$P_{A0} = 2\alpha \quad (2.108)$$

$$P_{00} = 1 - \theta - \alpha \quad (2.109)$$

mit

$$\alpha = \left\{ 1 - [1 - 2\beta\theta(1 - \theta)]^{1/2} \right\} / \beta \quad (2.110)$$

$$\beta = 2 [1 - \exp(-\epsilon_{AA}/kT)] . \quad (2.111)$$

Das chemische Potential der Teilchen ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\exp(\mu/kT) = \frac{\theta}{1 - \theta} \left( \frac{P_{00}\exp(\epsilon_{AA}/kT) + 0,5P_{A0}}{P_{AA} + 0,5P_{A0}} \right)^z . \quad (2.112)$$

Die Adsorptionsenergie pro Platz ist:

$$E_{Ads} = \frac{1}{2} z \epsilon_{AA} P_{AA} . \quad (2.113)$$

Wobei  $z$  die Anzahl an nächsten Nachbarplätzen ist.

Innerhalb der quasi-chemischen Näherung gilt:

$$P_{ie} = 0,5P_{A0}/(P_{00} + 0,5P_{A0}) \quad (2.114)$$

$$P_{ei} = 0,5P_{A0}/(P_{AA} + 0,5P_{A0}) . \quad (2.115)$$

Ist die laterale Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen vernachlässigbar, dann ist  $P_{ie} = \theta$  und  $P_{ei} = 1 - \theta$ .

Die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten in den Gleichungen (2.102) und (2.103) sind miteinander gekoppelt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$(1 - \theta)S_iF = k_{id}N_i \quad (2.116)$$

$$\theta S_eF = k_{ed}N_e \quad (2.117)$$

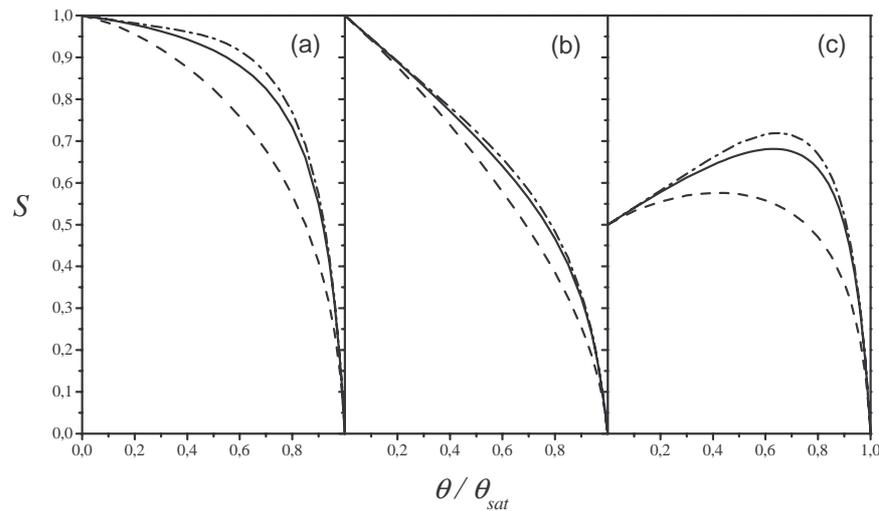
$$k_{ie}P_{ie}N_i = k_{ei}P_{ei}N_e . \quad (2.118)$$

Aus obigen Gleichungen kann man leicht folgende Beziehung ableiten:

$$S_i k_{ed} k_{ie} = S_e k_{id} k_{ei} . \quad (2.119)$$

Der Haftfaktor ist der Quotient aus der Adsorptionsrate  $R_{ads}$  und dem Fluss  $F$  auftreffender Teilchen:

$$S = R_{Ads}/F = k_{ic}N_i/F . \quad (2.120)$$



**Abbildung 2.14:** Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S(\theta)$  nach Gleichung (2.123) für  $\frac{k_{ed}}{k_{ei}} = 0, 1$  und  $\varepsilon_{AA}/kT = 3$  (strich-punktierte Linien),  $0$  (durchgezogene Linien) bzw.  $-3$  (gestrichelte Linien). (a)  $S_0 = S_e = 1$ ; (b)  $S_0 = 1$  und  $S_e = 0,5$ ; (c)  $S_0 = 0,5$  und  $S_e = 1$ .

Unter der Annahme eines stationären Gleichgewichts ( $\frac{dN_i}{dt} = 0 = \frac{dN_e}{dt}$ ) ergibt sich:

$$S = \frac{k_{ic}}{I} \left[ (1 - \theta)S_i + \theta S_e \frac{P_{ei}}{P_{ei} + \frac{k_{ed}}{k_{ei}}} \right] \quad (2.121)$$

mit

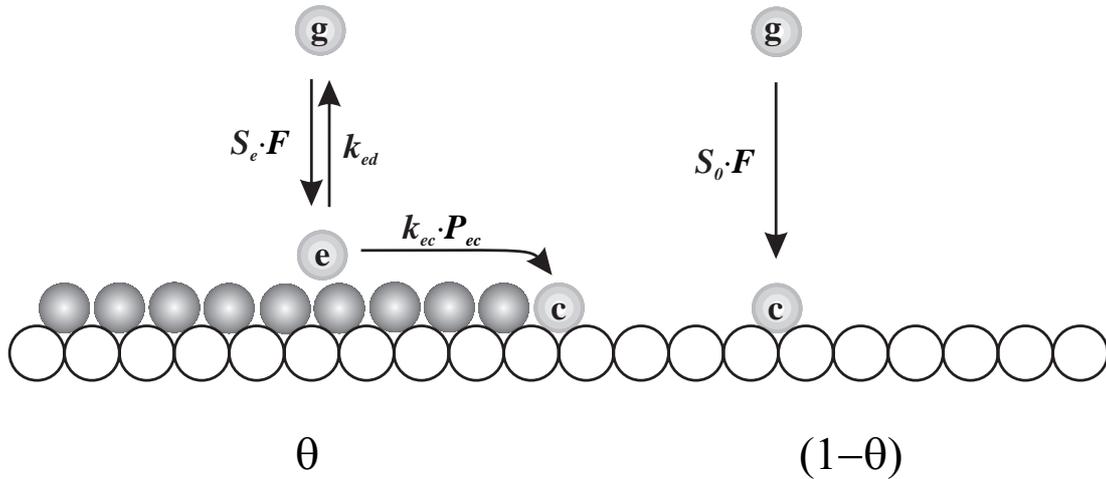
$$I = k_{ic} + k_{id} + \frac{k_{ie}P_{ie}k_{ed}}{k_{ei}P_{ei} + k_{ed}}. \quad (2.122)$$

Bei Abwesenheit der lateralen Wechselwirkung geht Gleichung (2.121) in den Ausdruck über, wie er im Kisliuk-Modell angegeben wird [Kis57, Kis58]. Falls der Übergang vom intrinsischen Precursor zum chemisorbierten Zustand schnell ist im Vergleich zum Übergang in den extrinsischen Precursor bzw. zur Desorption, d.h.  $k_{ic} \gg k_{ie} + k_{id}$  und  $S_0 = S(\theta = 0) = S_i k_{ic}/I \approx S_i$ , vereinfacht sich Gleichung (2.121) zu [Zhd91]:

$$S = (1 - \theta)S_0 + \theta S_e \frac{P_{ei}}{P_{ei} + \frac{k_{ed}}{k_{ei}}}. \quad (2.123)$$

Typische Kurven für den bedeckungsabhängigen Verlauf des Haftfaktors, welche mit Gleichung (2.123) berechnet wurden, sind in Abbildung 2.14 zu sehen. Darin ist zu sehen, dass attraktive laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen den Haftfaktor vermindern, wohingegen eine repulsive Wechselwirkung zu einer Erhöhung führt. Die Auswirkungen der lateralen Wechselwirkungen auf den Haftfaktor sind aber sehr gering. Der Grund hierfür ist, dass ein in der zweiten physisorbierten Lage über besetzten Plätzen wanderndes Teilchen sofort in einen unbesetzten Platz springt, sobald es einen findet, und chemisorbiert wird, egal ob die bereits adsorbierten Teilchen aufgrund der lateralen Wechselwirkung geordnet sind oder nicht. Deshalb sind die berechneten Haftfaktoren ohne Berücksichtigung der lateralen Wechselwirkung meist in

guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, auch wenn laterale Wechselwirkungen vorhanden sind.



**Abbildung 2.15:** Ratengleichungen zur Beschreibung der monomolekularen Adsorption nur unter Beteiligung von extrinsischen Precursor-Zuständen.

Existiert nur ein extrinsischer und aber kein intrinsischer Precursor (Abbildung 2.15), so sieht die kinetische Gleichung zur Beschreibung der Teilchen im extrinsischen Precursor wie folgt aus:

$$\frac{dN_e}{dt} = \theta S_e F - k_{ec} P_{ec} N_e - k_{ed} N_e . \quad (2.124)$$

Darin ist  $k_{ec}$  die Geschwindigkeitskonstante des Übergangs vom extrinsischen Precursor zum chemisorbierten Zustand, falls alle Nachbarplätze der Teilchen im extrinsischen Precursor unbesetzt sind.  $P_{ec}$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen im extrinsische Precursor in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem unbesetzten Platz befindet, in dem das Teilchen chemisorbieren kann.  $P_{ec}$  entspricht  $P_{ei}$ . Die Adsorptionsrate ist in diesem Fall:

$$R_{Ads} = (1 - \theta) S_0 F + k_{ec} P_{ec} N_e . \quad (2.125)$$

Der erste Term beschreibt die Adsorption von Teilchen, die auf einen unbedeckten Teil der Oberfläche auftreffen, und der zweite diejenigen, die über den bereits bedeckten Teil adsorbieren.

Aus den Gleichungen (2.124) und (2.125), zusammen mit der Definitionsgleichung (2.120), ergibt sich für den Fall eines stationären Gleichgewichts eine zu Gleichung (2.123) analoge Beziehung:

$$S = (1 - \theta) S_0 + \theta S_e \frac{P_{ec}}{P_{ec} + \frac{k_{ed}}{k_{ec}}} . \quad (2.126)$$

Daher ist der Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors bei Systemen mit und ohne intrinsischen Precursor-Zuständen der gleiche. Gleichung (2.126) ist mit der in [Aru91] abgeleiteten Gleichung für das modifizierte Kisliuk-Modell identisch, wenn man  $P_{ec} = 1 - \theta$  setzt (keine laterale Wechselwirkung).

### 2.6.2 Monomolekulare Desorption

Die Kinetik der Desorption unter Einfluss von Precursor-Zuständen lässt sich mit folgenden Gleichungen beschreiben [Zhd91]:

$$\frac{dN_i}{dt} = k_{ci}\theta N_0 - k_{ic}N_i - k_{ie}P_{ie}N_i + k_{ei}P_{ei}N_e - k_{id}N_i \quad (2.127)$$

und

$$\frac{dN_e}{dt} = k_{ie}P_{ie}N_i - k_{ei}P_{ei}N_e - k_{ed}N_e . \quad (2.128)$$

Darin ist  $N_0$  die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Fläche.  $k_{ci}$  ist die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang vom chemisorbierten Zustand in den intrinsischen Precursor-Zustand. Sie ist von der Bedeckung abhängig. Die Desorptionsrate  $R_{Des}$  ist folgende Summe:

$$R_{Des} = k_{id}N_i + k_{ed}N_e . \quad (2.129)$$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption ist wie folgt definiert:

$$k_{Des} = \frac{R_{Des}}{\theta N_0} . \quad (2.130)$$

Aus den Gleichungen (2.127) bis (2.130) und der Annahme eines stationären Gleichgewichts folgt:

$$k_{Des} = \frac{k_{ci}}{I} \left[ k_{id} + \frac{k_{ed}k_{ie}P_{ie}}{k_{ei}P_{ei} + k_{ed}} \right] \quad (2.131)$$

mit  $I$  aus Gleichung (2.122).

Durch Vergleichen von Gleichung (2.121) mit (2.131) und unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.119) kann man zeigen, dass sich die Geschwindigkeitskonstante der Desorption bei Vorhandensein von Precursor-Zuständen nur durch den Vorfaktor  $\frac{S}{S_0 \cdot (1-\theta)}$  von der Geschwindigkeitskonstanten ohne Precursor-Zustände unterscheidet.  $S$  wird dabei mit Gleichung (2.121) berechnet.

### 2.6.3 Dissoziative Adsorption

Bei der Beschreibung der dissoziativen Adsorption,  $(A_2)_{gas} \rightarrow 2A$ , nimmt man an, dass das ankommende Molekül  $A_2$  zuerst im intrinsischen oder extrinsischem Precursor-Zustand eingefangen wird, und dass der anschließende Übergang in den chemisorbierten Zustand nur möglich ist, falls mindestens zwei benachbarte Plätze unbesetzt sind. Mit diesen Annahmen kann die dissoziative Adsorption auch mit den Gleichungen (2.102) und (2.103) beschrieben werden. Jedoch hängt die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang des Teilchens vom intrinsischen

Precursor-Zustand in den chemisorbierten Zustand  $k_{ic}$  nun von der Bedeckung ab, und zwar wie folgt:

$$k_{ic}(\theta) = k_{ic}(0)P_{0,0} . \quad (2.132)$$

Hierin ist  $P_{0,0}$  die Wahrscheinlichkeit, dass der Nachbarplatz eines unbesetzten Platzes ebenfalls unbesetzt ist. In der quasi-chemischen Näherung gilt:

$$P_{0,0} = P_{00} / (P_{00} + 0,5P_{A0}) . \quad (2.133)$$

Hierin sind  $P_{00}$  und  $P_{A0}$  die quasi-chemischen Wahrscheinlichkeiten aus Gleichung (2.109) bzw. (2.108).

Der Haftfaktor kann ebenfalls mit Gleichung (2.121) berechnet werden, wenn man darin die Substitution aus Gleichung (2.132) vornimmt. Ordnungseffekte haben auf den bedeckungsabhängigen Verlauf des Haftfaktors bei dissoziativer Adsorption einen erheblichen Einfluss, da die benachbarten Plätze unbesetzt sein müssen. Bei lateraler Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander, nimmt die Wahrscheinlichkeit  $P_{0,0}$  mit der Bedeckung schnell ab. Dies führt zu einer schnellen Abnahme des Haftfaktors bei steigender Bedeckung. Precursor-Zustände verringern die Abnahme bei niedrigen Bedeckungen. Daher bleibt der Haftfaktor bei niedrigen Bedeckungen annähernd konstant, bevor er schnell abnimmt.

## 2.7 Gasdynamik der Molekularstrahlbildung

Bei der Messung der Haftfaktoren wurde ein Molekularstrahl verwendet. In diesem Kapitel sollen nun die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Molekularstrahlbildung dargelegt werden. Dabei stützt sich die Diskussion hauptsächlich auf die Referenz [Pau00]. Weitere Abhandlungen diesbezüglich sind in [Sau60, Vic65, And74, Mil88, Aue88] zu finden. Das Ausströmen aus einer Düse stellt den Fluss durch einen Bereich mit sich veränderndem Querschnitt dar, weshalb die Diskussion mit diesem Thema begonnen wird. Im Anschluss daran wird auf die Expansion des Gases nach der Düse eingegangen und der Übergang zu den Ungleichgewichtsbedingungen näher beschrieben. Danach wird die Energierelaxation während der Expansion diskutiert. Um höhere Energien im Molekularstrahl zu erreichen ist es unerlässlich ein leichtes Trägergas zur Beschleunigung der gewünschten Gasart beizumischen. Daher wird noch zum Schluss die Expansion binärer Gasgemische betrachtet. Einige der in diesem Kapitel aufgeführten Größen, die sich theoretisch errechnen lassen, werden in Kapitel 4.2 mit den gemessenen Größen verglichen. In Kapitel 4.2 werden die Messwerte der in diesem Kapitel aufgeführten Größen mit den theoretischen Werten verglichen, sofern sie berechnet werden können.

### 2.7.1 Fluss durch Bereiche mit sich veränderndem Querschnitt

Die Strömung aus Überschallexpansionen ist hydrodynamischer Natur und kann mit Hilfe der Thermodynamik beschrieben werden. Dabei wird zur Vereinfachung der Gasfluss als eindimensional betrachtet. Damit sind alle Kenngrößen des Gasflusses innerhalb jeder Querschnittsfläche des Strahlbereichs konstant. Deshalb hängen die Größen Geschwindigkeit  $w$ , Dichte  $\rho$ , Druck  $p$  und Temperatur  $T$  des Gasstrahls nur von der Wegstrecke  $x$  in Flussrichtung ab. Zur Beschreibung der charakteristischen Eigenschaften von Strömungen in Röhren und Düsen ist die Näherung des eindimensionalen Flusses ausreichend, falls die Änderungen der Strahlgrößen innerhalb der Querschnittsfläche in Flussrichtung klein sind.

Durch Kombinieren der Kontinuumsgleichung und Impulserhaltung mit entsprechenden kalorimetrischen Grundgleichungen, kann eine Beziehung abgeleitet werden, die angibt, wie sich die Flussgeschwindigkeit  $w$  eines idealen Gases in einem Bereich mit variierendem Querschnitt  $A$  ändert [Pau00]. Sie geht auf Hugoniot (1887) zurück und lautet [Hug87]:

$$\frac{dA}{A} + \frac{dw}{w} \left( 1 - \frac{w^2}{c_S^2} \right) = 0. \quad (2.134)$$

Hierin ist  $c_S$  die Schallgeschwindigkeit. Die Schallgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der sich eine Schallwelle oder eine kleine Druckstörung in einem kontinuierlichen Medium fortpflanzt. Die Schallgeschwindigkeit eines idealen Gases (der Molmasse  $M$ , mit Adiabatenkoeffizient  $\kappa$ , der Dichte  $\rho$  bei einem Druck  $p$  und Temperatur  $T$ ) ist gegeben durch

$$c_S = \sqrt{\kappa \cdot \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa \cdot \frac{RT}{M}}, \quad (2.135)$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist. Eine ebenfalls wichtige Größe zur Charakterisierung von Gasflüssen ist die Mach-Zahl  $M_a$ . Sie ist ein Maß für das Verhältnis von gerichteter Be-

wegung des Gasflusses zu der willkürlichen thermischen Molekülbewegung. Sie ist wie folgt definiert:

$$M_a \equiv \frac{w}{c_S}. \quad (2.136)$$

Gleichung (2.134) lautet unter Verwendung der Mach-Zahl:

$$\frac{dA}{A} + \frac{dw}{w} (1 - M_a^2) = 0. \quad (2.137)$$

Für  $w < c_S$  ( $M_a < 1$ ) nimmt die Flussgeschwindigkeit  $w$  mit zunehmender Querschnittsfläche  $A$  ab und mit kleiner werdendem  $A$  zu. Im Falle  $w > c_S$  ( $M_a > 1$ ) ist alles genau umgekehrt. Für  $w = c_S$  ( $M_a = 1$ ) ist  $dA = 0$ , d.h. der Querschnitt wird minimal, bei genügend großen Druckgradienten. Um also an der Düsenöffnung Überschallgeschwindigkeit zu erreichen, muss eine konvergent-divergente Düse verwendet werden (Laval-Düse).

Nach dem Energieerhaltungssatz sind die Flussgeschwindigkeiten an zwei unterschiedlichen Orten (mit den Indizes 1 und 2 kenntlich gemacht) wie folgt miteinander verknüpft:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = h_1 - h_2 = \int_{T_2}^{T_1} c_p dT. \quad (2.138)$$

Darin ist  $c_p$  die massenspezifische Wärmekapazität und  $h_1$  bzw.  $h_2$  die spezifischen Enthalpien am Ort 1 bzw. 2. Für ideale Gase ist:

$$c_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{R}{M}. \quad (2.139)$$

Integration von Gleichung (2.138) liefert für ideale Gase:

$$w_2^2 - w_1^2 = 2c_p T_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right), \quad (2.140)$$

oder, wenn man den Temperatur- durch den Druckquotienten bei adiabatischer Zustandsänderung ersetzt:

$$w_2^2 - w_1^2 = 2c_p T_1 \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right]. \quad (2.141)$$

Bei Ausfluss eines Gases aus einem großen Reservoir (Quelle) durch eine Düse, wird der Ort 1 als innerhalb des Reservoirs liegend angenommen. In der Quelle herrscht ein Druck  $p_0$  und eine Temperatur  $T_0$ , die Flussgeschwindigkeit ist vernachlässigbar klein ( $w_1 \approx 0$ ). Die isentropische Expansionsgeschwindigkeit  $w$  ( $= w_2$ ) ist demnach:

$$w = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{RT_0}{M} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right)}, \quad (2.142)$$

oder mit dem Druckverhältnis ausgedrückt:

$$w = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{RT_0}{M} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right]}. \quad (2.143)$$

Die Gleichung (2.143) wird als die De Saint Venant-Wantzel Gleichung bezeichnet [SV39]. Die Flussgeschwindigkeit wird maximal bei Expansion ins Vakuum ( $p_2 = 0$ ). Diese ist:

$$w_{max} = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{RT_0}{M}} = v_w \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1}}. \quad (2.144)$$

Die maximale Expansionsgeschwindigkeit  $w_{max}$  ist nur ein wenig höher als die wahrscheinlichste (häufigste) Geschwindigkeit  $v_w$  der Teilchen in der Gasphase. Für eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ist:

$$v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (2.145)$$

Alle thermodynamischen Größen können wie folgt, als Funktion der Mach-Zahl ausgedrückt werden:

$$\frac{T}{T_0} = \left( 1 + \frac{\kappa-1}{2} M_a^2 \right)^{-1}, \quad M_a = \sqrt{\frac{2}{\kappa-1} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}. \quad (2.146)$$

$$w = M_a \sqrt{\frac{\kappa RT_0}{M \left( 1 + \frac{\kappa-1}{2} M_a^2 \right)}}, \quad M_a = w \left( c_{S,0}^2 - \frac{\kappa-1}{2} w^2 \right)^{-1/2}. \quad (2.147)$$

$$\frac{p}{p_0} = \left( 1 + \frac{\kappa-1}{2} M_a^2 \right)^{-\kappa/(\kappa-1)}, \quad M_a = \sqrt{\frac{2}{\kappa-1} \left[ \left( \frac{p_0}{p} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1 \right]}. \quad (2.148)$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left( 1 + \frac{\kappa-1}{2} M_a^2 \right)^{-1/(\kappa-1)}, \quad M_a = \sqrt{\frac{2}{\kappa-1} \left[ \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\kappa-1} - 1 \right]}. \quad (2.149)$$

Eine konstante Mach-Zahl bedeutet konstante Strahlgrößen. Aus der Gleichung (2.146) folgt, dass die Mach-Zahl bei geeigneten Expansionsbedingungen ( $T_0/T \gg 1$ ) sehr hoch werden kann. Daher kann bei einer Expansion die willkürliche thermische Bewegung der Teilchen (Brown'sche Molekularbewegung) stark reduziert werden. Die Halbwertsbreite der thermischen Geschwindigkeitsverteilung wird sehr klein. Dies stimmt mit folgender Ungleichung aus den Maxwell'schen Relationen der Thermodynamik überein:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S < 0. \quad (2.150)$$

Aus obiger Ungleichung folgt, dass bei einer isentropen Expansion die Temperatur sinkt. Diese Abkühlung kommt zustande, da die ungerichtete thermische Energie im statischen Gas in gerichtete Translationsenergie im expandierenden Molekularstrahl umgewandelt wird. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass hohe Mach-Zahlen keine hohen Strömungsgeschwindigkeiten bedeuten müssen. Die Mach-Zahlen sind hoch, da durch die tiefen Temperaturen im Strömungsfeld nach der Düse die lokalen Schallgeschwindigkeiten sehr klein sind [siehe Gleichungen (2.135) und (2.136)].

## 2.7.2 Düsenexpansion

Zur Erzeugung von Molekularstrahlen werden meist schnell konvergierende Düsen verwendet. Für diese Art von Düsen kann der Fluss als isentrop angenommen werden. Ferner kann Reibung und Wärmeleitung vernachlässigt werden. In Abbildung 2.16 sind Merkmale der Düsenexpansion schematisch dargestellt [Pau00, Mil88].

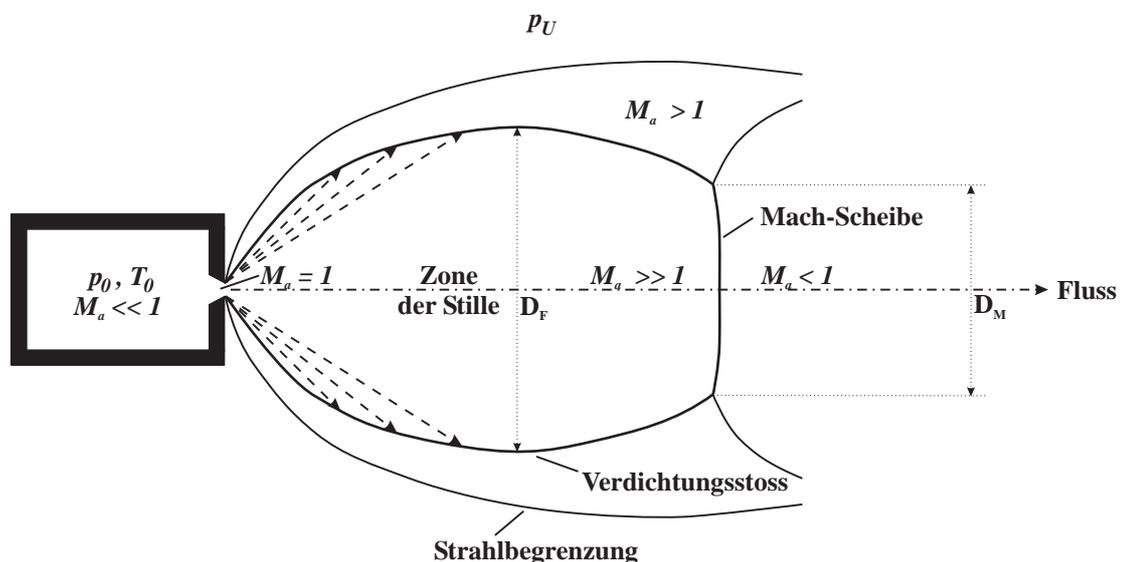


Abbildung 2.16: Schema der Verdichtungsstöße eines frei expandierenden Gasstrahls [Pau00, Mil88].

Das Gas in der Quelle befindet sich in Ruhe. Es besitzt dort die Temperatur  $T_0$  und den Druck  $p_0$ . Der Druck in der Umgebung außerhalb der Quelle  $p_U$  ist kleiner als  $p_0$ . Durch diese Druckdifferenz ( $p_0 - p_U$ ) wird das Gas innerhalb der Quelle in Richtung der sich verengenden Düsenöffnung beschleunigt. An der Düsenöffnung ist die Geschwindigkeit des Gasflusses  $w$  gleich der Schallgeschwindigkeit  $c_S$ . Also hat  $M_a$  an der Düsenöffnung den Wert 1. Für  $M_a = 1$  folgt aus (2.148), dass das Expansionsverhältnis  $\frac{p_0}{p_U}$  gleich oder kleiner als ein kritischer Wert sein muss, d.h. folgende Bedingung erfüllt sein muss:

$$\frac{p_0}{p_U} \geq \left( \frac{\kappa + 1}{2} \right)^{\kappa/(\kappa-1)} \quad (2.151)$$

Die rechte Seite der Bedingung (2.151) hat für alle (idealen) Gase maximal den Wert 2,1, da  $\kappa \leq 5/3$ . Falls das Expansionsverhältnis kleiner als dieser kritische Wert ist, wird der Gasfluss nur Unterschallgeschwindigkeit ohne weitere Expansion erreichen. Bei Überschreiten des kritischen Wertes wird der Druck an der Düsenöffnung unabhängig von  $p_U$  und hat den Wert

$p_0(2/(\kappa + 1))^{\kappa/(\kappa-1)}$ . Da der Druck in der Düsenöffnung immer noch größer ist als der Umgebungsdruck  $p_U$ , ist der Gasfluss weiterhin unterexpandiert. Als Folge expandiert das Gas weiter in Richtung des Umgebungsdrucks. Vom Rand der Düsenöffnung gehen schwache Druckstörungen in Form von Expansionswellen aus, deren Amplituden vergleichbar sind mit der einer Schallwelle (Prandtl-Meyer Expansion). Ihre Richtungen sind in Abbildung 2.16 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Unter der Annahme, dass die Mach-Zahl  $M_a \geq 1$  ist, bleibt der Bereich stromaufwärts in Richtung der Expansion unbeeinflusst. Stromabwärts ändert die Strömung ihre Richtung um einen Winkel  $\vartheta$ , während die Strömungsgeschwindigkeit zunimmt, da der Gasfluss versucht die neuen Randbedingungen anzunehmen und daher expandiert. Je niedriger der Hintergrunddruck  $p_U$  ist, je größer ist der ablenkende Winkel  $\vartheta$ , also auch die Ausdehnung des Gasstrahls. Folge des Hintergrunddrucks ist die Ausbildung von Unstetigkeitsstellen, auch Schockfronten oder Verdichtungsstöße genannt. Die Expansionswellen werden an der Druckbegrenzung des freien Düsenstrahls als Kompressionswelle reflektiert, was die Begrenzung des Düsenstrahls bzw. die Expansionszone in Richtung der zentralen Strahlachse abbiegen lässt.

Die Mach-Zahl nimmt mit dem Abstand zur Düse immer mehr zu, der Fluss wird zur Überschallströmung ( $M_a > 1$ ). Da der Überschallstrom nicht die Randbedingungen stromabwärts "bemerkt", überexpandiert er auf einen Druck kleiner als  $p_U$ . Daher wird die Expansion durch Schockwellen an der Strahlbegrenzung wieder rekomprimiert. Dies ändert die Flussrichtung und kann die Mach-Zahl auf Unterschallwerte vermindern, falls die Richtungsänderung nicht genügt, um die Randbedingungen anzunehmen. Als Folge verkleinert sich die Querschnittsfläche der Expansion und der Druck nimmt zu, bis er schließlich wieder an der so genannten Mach-Scheibe, bei der sich alle Kompressionswellen schneiden, durch die Schockwellen senkrecht zur zentralen Strahlachse den ursprünglichen Wert annimmt ( $M_a = 1$ ). Auf diese Weise nimmt der Gasfluss die stromabwärtigen Randbedingungen an. Abhängig vom Expansionsverhältnis kann der Gasstrahl stromabwärts von der Mach-Scheibe nochmals expandieren und der ganze Prozess von vorne beginnen. Unter den üblichen Bedingungen eines Molekularstrahl-Experiments ist dies jedoch unwahrscheinlich. Die Anzahl an Stößen zwischen den Gasteilchen nimmt drastisch ab. Das Gas kann nicht mehr länger als kontinuierliches Medium betrachtet werden.

Numerische Rechnungen von Stromfeldern eines axialsymmetrisch expandierenden Gases zeigen, dass in einiger Entfernung zur Düse die Stromlinien geradlinig verlaufen und kugelsymmetrisch von einer Punktquelle auszugehen scheinen. Im Falle einer ebenen Expansion verhält sich der Gasfluss wie eine zylinderförmige Expansion aus einer linearen Quelle. Die Kontinuitätsgleichung liefert für den Fluss durch zwei sphärische bzw. zylindrische Querschnitte, die sich an der Düsenöffnung bei  $x'$  und an einem Punkt  $x$  weit weg im Stromfeld befinden, folgende Beziehung:

$$\frac{x}{x'} = \left( \frac{\rho' w'}{\rho w} \right)^{(2-\delta)/2}, \quad (2.152)$$

mit  $\delta = 1$  für eine axialsymmetrische und  $\delta = 0$  für eine ebene Expansion.

Unter Verwendung der Gleichungen (2.146) bis (2.149) erhält man für  $(\kappa - 1)M_a^2/2 \gg 1$  und  $M_a(x') = 1$ :

$$M_a = \left( \frac{x}{x'} \right)^{(\kappa-1)/(2-\delta)} \left( \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)^{(\kappa+1)/4}. \quad (2.153)$$

Diese Gleichung für  $M_a$  kann mit numerischen Methoden gelöst werden. Die Näherungsformeln

sind in [Mil88] angegeben. Sie geben  $M_a$  als Funktion des Abstandes  $x$  von der Düsenöffnung an. Für eine axialsymmetrische Expansion ( $\delta = 1$ ) eines idealen Gases ist die Mach-Zahl entlang der zentralen Strahlachse für  $x/d_0 > 0,5$  ( $d_0$  ist der Düsendurchmesser) nach [Mil88]:

$$M_a = \left(\frac{x}{d_0}\right)^{\kappa-1} \left[ C_1(\kappa) + C_2(\kappa) \left(\frac{x}{d_0}\right)^{-1} + C_3(\kappa) \left(\frac{x}{d_0}\right)^{-2} + C_4(\kappa) \left(\frac{x}{d_0}\right)^{-3} \right]. \quad (2.154)$$

Die hierin enthaltenen Koeffizienten  $C_i(\kappa)$  ( $i = 1-4$ ) sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

**Tabelle 2.1:** Numerische Werte der Koeffizienten aus (2.154), (2.155), (2.156) und (2.160)

$\kappa$	$C_1(\kappa)$	$C_2(\kappa)$	$C_3(\kappa)$	$C_4(\kappa)$	$D(\kappa)$	$E(\kappa)$	$c_2(\kappa)$
5/3	3,232	-0,7563	0,3937	-0,0729	0,154	0,287	0,0465
7/5	3,606	-1,7420	0,9226	-0,2069	0,092	0,385	0,0655
9/7	3,971	-2,3270	1,3260	-0,3110	0,057	0,444	0,0150

Durch Einsetzen der Gleichung (2.154) in die Gleichungen (2.146) bis (2.149) können alle Strahlgrößen entlang der zentralen Achse der Expansion als Funktion des Düsenabstandes  $x$  berechnet werden. Für Abstände genügend weit weg von der Düse ( $x/d_0 \geq 4$ ), bei denen die Bedingung  $(\kappa - 1)M_a^2/2 \gg 1$  erfüllt ist, können sehr einfache Näherungsformeln abgeleitet werden. Für die Teilchendichte  $n$  und Temperatur  $T$  eines idealen Gases ergibt sich (der Index 0 steht für die Quelle):

$$n = n_0 D(\kappa) \left(\frac{x}{d_0}\right)^{-2} \quad \text{mit} \quad D(\kappa) = (C_1^2(\kappa)/2)^{-1/(\kappa-1)} \quad (2.155)$$

$$T = T_0 E(\kappa) \left(\frac{x}{d_0}\right)^{-2(\kappa-1)} \quad \text{mit} \quad E(\kappa) = (C_1^2(\kappa)/2)^{-1}. \quad (2.156)$$

Die Teilchendichte nimmt gemäß Gleichung (2.155) quadratisch mit dem Abstand zur Düse ab.

Da der Ort und die Form der Mach-Scheiben von der Düsengeometrie abhängt, tun dies auch die Strahlgrößen. Murphy und Miller untersuchten unterschiedliche Geometrien und fanden heraus, dass signifikante Unterschiede nur in der unmittelbar nächsten Umgebung der Düse auftreten, d.h. für Abstände von einigen Düsendurchmessern [Mur84]. Weiter weg ist der Gasfluss für alle Geometrien gleich. Daher hat die Düsengeometrie nur einen Einfluss auf kinetische Phänomene, wie Relaxationsprozesse und Clusterbildung, welche nah an der Düsenöffnung stattfinden. Um die Eigenschaften von Molekularstrahlen, produziert von verschiedenen Düsen, zu vergleichen ist es wichtig, sich auf gleiche Flussraten zu beziehen und nicht auf identische Stagnationsbedingungen in der Quelle.

Wie bereits erwähnt wurde, hängen die Form und die globalen Dimensionen der Expansion vom Expansionsverhältnis  $\frac{p_0}{p_U}$  ab. Experimente, wie sie in den Referenzen [Bie60, Bie61, Ash66, Cri66, Tej96] zu finden sind, haben gezeigt, dass für einen großen Wertebereich des Expansionsverhältnisses, folgende Formel für den Abstand  $x_M$  der Mach-Scheibe von der Düse gilt:

$$\frac{x_M}{d_0} = 0,67 \sqrt{\frac{p_0}{p_U}}. \quad (2.157)$$

$x_M$  ist unabhängig von  $\kappa$ . Der Durchmesser  $D_M$  der Mach-Scheibe und der maximale Durchmesser der Fass-artigen Expansion  $D_F$  (siehe Abbildung 2.16) hängen dagegen sowohl von  $p_0/p_U$  als auch von  $\kappa$  ab, was es erschwert eine allgemein gültige Formel für beide aufzustellen. Empirische Werte der beiden sind ungefähr  $D_M = 0,5 \cdot x_M$  bzw.  $D_F = 0,75 \cdot x_M$  (innerhalb eines Fehlers von  $\pm 25\%$ ).

### 2.7.3 Übergang zu Ungleichgewichtsbedingungen

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Expansion mit Hilfe der Theorie von kontinuierlichen Medien und der Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben. Dies ist solange möglich, wie sich Änderungen der Strahlgrößen innerhalb von Strecken abspielen, die größer sind als die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen. Unter diesen Bedingungen, welche zu Beginn der Expansion erfüllt sind, wird das lokale Gleichgewicht instantan eingestellt. Expandiert der freie Düsenstrahl jedoch weiter ins Vakuum, nimmt mit dem Abstand von der Düse die Teilchendichte drastisch ab [siehe Gleichung (2.155)]. Daher wird die mittlere freie Weglänge groß gegenüber den Dimensionen des expandierenden Systems. Kinetische Prozesse, wie die Abkühlung der inneren Zustände, welche von der Stoßrate abhängen, laufen immer langsamer ab und stoppen schließlich, nachdem freie molekulare Strömung erreicht wurde. Die Ergebnisse, die aus der Betrachtung des expandierenden Gases als kontinuierliches Medium erhalten wurden, müssen nun so angepasst werden, dass sie dem Übergang zur freien Molekularströmung gerecht werden. Am wichtigsten für Anwendungen eines Molekularstrahls ist die Vorhersage der am Ende erhaltenen Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit von den Gleichgewichtsbedingungen in der Strahlquelle und den Gaseigenschaften. Die Mach-Zahl, ein bedeutender Parameter zur Charakterisierung der kontinuierlichen Expansion, kann immer noch im Übergangsbereich verwendet werden, obwohl sie ihre physikalische Bedeutung immer mehr verliert, wenn das Gas sich mehr und mehr verdünnt. Sie wird daher durch das hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnis (engl. speed-ratio)  $S$  ersetzt, dass wie folgt definiert ist [Pau00]:

$$S \equiv \frac{w}{v_w}, \quad (2.158)$$

hierin ist  $v_w$  die wahrscheinlichste (häufigste) Geschwindigkeit, die verbunden ist mit der Parallelbewegung bzw. Paralleltemperatur  $T_{||}$  eines auf der jeweiligen Stromlinie mit der Geschwindigkeit  $w$  mitbewegten Koordinatensystems.  $S$  ist mit  $M_a$  wie folgt verbunden:

$$S = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} M_a. \quad (2.159)$$

Es gibt verschiedene Modelle um den Übergang von der kontinuierlichen Strömung zur freien Molekularströmung zu beschreiben. Alle beinhalten Näherungslösungen der Boltzmann-Gleichung. Ein sehr einfaches, aber äußerst nützliches Konzept ist das eines unstetigen Überganges (engl. "sudden freeze" oder "quitting" surface model) in [And65, Knu64]. Nach diesem

Modell wird die Expansion durch eine "quitting" oder "sudden freeze" Oberfläche in zwei Bereiche geteilt, einem Bereich mit einem isentropen kontinuierlichen Medium stromaufwärts und einem mit stoßfreier Molekularströmung stromabwärts. Der Ort, an dem sich die "sudden freeze" Oberfläche befindet, kann aus den Stoßraten oder experimentell bestimmt werden [Bos74].

Mit dem "sudden freeze" Modell kann die Endtemperatur  $T_\infty$  und das Geschwindigkeitsverhältnis  $S_\infty$  am Ende der Expansion ermittelt werden. Nach dem Modell starrer Kugeln (engl. hard sphere model) ist die Rate an Zweierstößen  $Z_2$  (für  $M_a \gg 1$  und  $\frac{x}{d_0} \gg 1$ ):

$$Z_2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} c_2(\kappa) \pi a^2 n_0 d_0 \left( \frac{x}{d_0} \right)^{-\kappa}. \quad (2.160)$$

Darin ist  $a$  der Durchmesser der starren Kugeln und der Koeffizient  $c_2(\kappa)$  ist für ein- ( $\kappa = \frac{5}{3}$ ), zwei- ( $\kappa = \frac{7}{5}$ ) und drei-atomige ( $\kappa = \frac{9}{7}$ ) ideale Gase gleich 0,0465; 0,0655 bzw. 0,0150 (siehe Tabelle 2.1). Durch Einsetzen der Gleichung (2.156) in (2.160) kann  $\frac{x}{d_0}$  durch die Temperatur  $T$  ersetzt werden, es ergibt sich so für den ein- und zweiatomigen Fall:

$$Z_2(1 - \text{atomig}) = 0,16(0,33) a^2 n_0 d_0 \left( \frac{x}{d_0} \right)^{-5/3} = 0,76(1,57) a^2 n_0 d_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-5/4}. \quad (2.161)$$

$$Z_2(2 - \text{atomig}) = 0,464 a^2 n_0 d_0 \left( \frac{x}{d_0} \right)^{-7/5} = 2,47 a^2 n_0 d_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-7/4}. \quad (2.162)$$

Gleichung (2.161) bzw. (2.162) gibt die Anzahl der Stoßprozesse an, welche in einem Bereich mit der Temperatur  $T$  bei der Expansion noch stattfinden. In Gleichung (2.161) sind zwei Vorfaktoren angegeben. Der nicht eingeklammerte Vorfaktor (0,16) ist der in der Referenz [Pau00] angegebene und der eingeklammerte (0,33) ist derjenige, der sich für  $c_2 = 0,0465$  ergeben müsste. Da es aber sein kann, dass entweder der Vorfaktor oder der Wert von  $c_2$  falsch in der Referenz angegeben ist, wurde noch zusätzlich der eingeklammerte Wert mit angegeben. Dies wurde auch bei den Folgegleichungen beibehalten.

Für  $Z_2 = 1$  ist die Endtemperatur  $T_\infty$  der Expansion erreicht. Sie ist:

$$T_\infty(1 - \text{atomig}) = 1,25(0,697) (a^2 n_0 d_0)^{-4/5} T_0. \quad (2.163)$$

$$T_\infty(2 - \text{atomig}) = 0,596 (a^2 n_0 d_0)^{-4/7} T_0. \quad (2.164)$$

Setzt man den Grenzwert für  $x \rightarrow \infty$  der Gleichung (2.154) in (2.159) ein, ist das Endgeschwindigkeitsverhältnis  $S_\infty$  einer axialsymmetrischen Expansion:

$$S_\infty = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} C_1(\kappa) \left( \frac{x_q}{d_0} \right)^{\kappa-1}, \quad (2.165)$$

wobei  $C_1(\kappa)$  aus der Tabelle 2.1 zu entnehmen ist.  $x_q$  ist der Abstand auf der Mittelachse zwischen der "quitting" Oberfläche und Düse. Im Modell starrer Kugeln ergibt sich  $\frac{x_q}{d_0}$  aus Gleichung (2.160) mit  $Z_2 = 1$  zu:

$$\frac{x_q}{d_0} = \left( \frac{4}{\sqrt{\pi}} c_2(\kappa) \pi a^2 n_0 d_0 \right)^{1/\kappa}. \quad (2.166)$$

Aus Gleichung (2.165) und (2.166) und bei Ersetzen der Teilchendichte  $n_0$  durch den Druck  $p_0$  in der Quelle (Düse) erhält man:

$$S_\infty = A \left( \pi a^2 \frac{p_0 d_0}{T_0} \right)^B \quad \text{mit} \quad B = \frac{\kappa - 1}{\kappa}, \quad (2.167)$$

falls  $p_0$  in Torr,  $d_0$  in cm und  $a$  in Å eingesetzt wird. Die Werte von  $A$  und  $B$  hängen von der Gasart, d.h. von  $\kappa$  ab, und können der Tabelle 2.2 entnommen werden.

Analog errechnet sich das Endgeschwindigkeitsverhältnis bei Verwendung des Lennard-Jones (12,6) Potentials zu:

$$S_\infty = A \left( \frac{p_0 d_0 \varepsilon^{1/3} r_m^2}{T_0^{4/3}} \right)^B \quad \text{mit} \quad B = \frac{3(\kappa - 1)}{\kappa + 2}. \quad (2.168)$$

$\varepsilon$  ist die Tiefe des Potentialwalls und  $r_m$  der Gleichgewichtsabstand des Potentials. Werte für  $A$  und  $B$  sind wieder in Tabelle 2.2 zu finden.

**Tabelle 2.2:** Numerische Werte von  $A$  und  $B$  aus (2.167) und (2.168)

Potential	$\kappa$	$A$	$B$
starre Kugeln	5/3	14,0	2/5
starre Kugeln	7/5	11,07	2/7
starre Kugeln	9/7	6,31	2/9
L.-J. (12,6)	5/3	80,1	6/11
L.-J. (12,6)	7/5	28,8	6/17
L.-J. (12,6)	9/7	11,5	6/23

### Geschwindigkeitsverteilung in Düsenstrahlen

Die voraussichtliche Anzahl von Teilchen, die sich zu einer bestimmten Zeit  $t$  im Volumenelement  $d\vec{x}$  am Ort  $\vec{x}$  befinden und deren Geschwindigkeiten im Bereich  $d\vec{v}$  um  $\vec{v}$  liegen, ist:

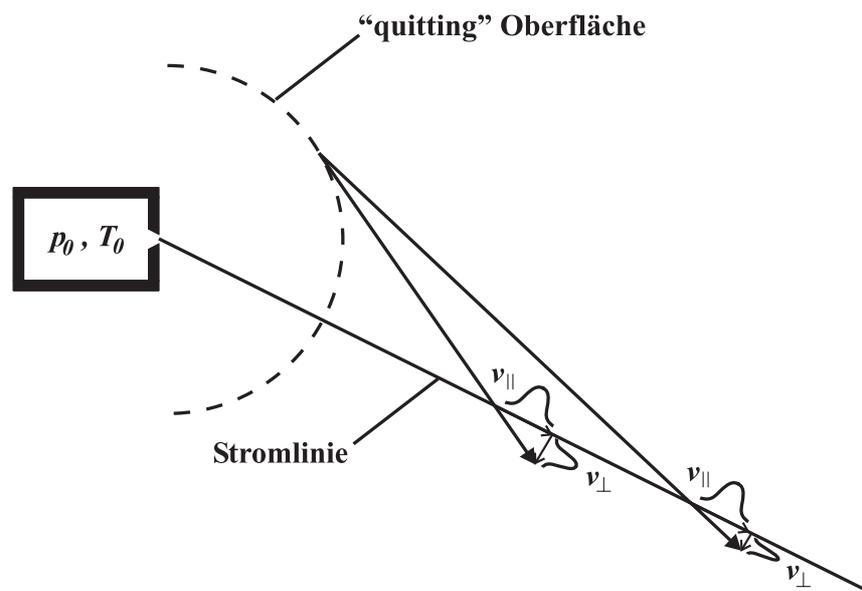
$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d\vec{x} d\vec{v}. \quad (2.169)$$

Hierin ist eine  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  Geschwindigkeitsverteilungsfunktion. Eine makroskopische Größe wird definiert durch die Mittelung der korrespondierenden mikroskopischen Größen über die Geschwindigkeitsverteilung. Die am häufigsten gebrauchte Funktion für die Geschwindigkeitsverteilung ist eine anisotrope Maxwell-Verteilung gemäß:

$$f(\vec{v})d\vec{v} = n \sqrt{\frac{m}{2\pi k T_{\parallel}}} \left( \frac{m}{2\pi k T_{\perp}} \right) \exp \left( -\frac{m}{2\pi k T_{\parallel}} (v_{\parallel} - w)^2 - \frac{m}{2\pi k T_{\perp}} v_{\perp}^2 \right) d\vec{v}. \quad (2.170)$$

Diese Verteilungsfunktion nimmt zwei Gauß-Verteilungen an. Je eine für die Bewegung parallel und senkrecht zur Stromlinie, aber mit unterschiedlichen Breiten. Für  $T_{\parallel} = T_{\perp}$  erhält man die normale Maxwell-Verteilungsfunktion.

Die Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung kann leicht im Rahmen des "sudden freeze" Modells beschrieben werden (Abbildung 2.17). Nach diesem Modell treten nur Stöße bis zur "quitting" Oberfläche auf und nicht mehr weiter stromabwärts. Jenseits dieser Oberfläche ändert sich die Verteilung der Parallelgeschwindigkeiten nicht mehr. Die senkrechte Komponente wird stetig kleiner. Teilchen mit einer großen Senkrechtkomponente verlassen ein bestimmtes Volumenelement, was sich entlang einer Stromlinie bewegt, schneller als solche mit einer kleineren. Teilchen, die von der "quitting" Oberfläche kommen und in das betrachtete Volumenelement bei einer größeren Distanz von der Düse eintreten, haben eine kleinere Komponente senkrecht zur Stromlinie. Daher nimmt  $T_{\perp}$  der Geschwindigkeitsverteilung mit größer werdendem Abstand ab, wohingegen  $T_{\parallel}$  konstant bleibt. Dieser Kühlmechanismus wird als geometrische Abkühlung bezeichnet [Toe77].



**Abbildung 2.17:** Schematisches Diagramm der parallelen und senkrechten Geschwindigkeitsverteilung im "sudden freeze" Modells. Jenseits der "quitting" Oberfläche (gestrichelte Linie) nimmt die Geschwindigkeit senkrecht zur Stromlinie aufgrund der geometrischen Kühlung kontinuierlich ab, während die Verteilung der Parallelgeschwindigkeit unverändert bleibt [Toe77].

Die Endtemperatur  $T_{\infty}$  und das Endgeschwindigkeitsverhältnis  $S_{\infty}$  in den Bestimmungsgleichungen (2.163), (2.164), (2.167) und (2.168) entsprechen  $T_{\parallel\infty}$  bzw.  $S_{\parallel\infty}$ , falls die Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigt wird. In den Referenzen [Win77] und [Bei81] sind Gleichungen für  $S_{\parallel\infty}$  zu finden, denen genauere numerische Rechnungen zu Grunde liegen. Die Ergebnisse mit dem einfachen "sudden freeze" Modell stimmen mit diesen erstaunlich gut überein. Für die Expansion der Gase  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  und  $CF_4$  bei Raumtemperatur haben Brusdeylins und Meyer folgende einfache Faustregel für  $S_{\parallel\infty}$  experimentell gefunden [Bru79]:

$$S_{||\infty} = 5,4 (p_0[\text{Torr}]d_0[\text{cm}])^{0,32} . \quad (2.171)$$

Sie soll auf 10% genau sein.

Die Geschwindigkeitsverteilung, die im Experiment gemessen wird, ist die der Parallelgeschwindigkeit. Sie kann wie folgt geschrieben werden [Aue88, Pau00]:

$$f(v) = C \left( \frac{v}{v_w} \right)^n \exp \left[ - \left( \frac{v-w}{v_w} \right)^2 \right] = C \left( \frac{v}{v_w} \right)^n \exp \left[ - \left( \frac{v}{v_w} - S \right)^2 \right] . \quad (2.172)$$

Darin ist  $C$  eine Normierungskonstante.  $v_w$  ist die wahrscheinlichste (häufigste) Geschwindigkeit der Parallelbewegung und  $S$  ist das hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnis, wie in Gleichung (2.158) definiert. Der Exponent  $n$  hängt davon ab, mit welcher Art Detektor die Strahlintensität gemessen wird. Für einen, der die Teilchendichte misst, ist  $n = 3$  und für einen, der den Teilchenfluss misst, ist  $n = 2$ . Mit zunehmendem Geschwindigkeitsverhältnis  $S$  nähert sich die Funktion aus Gleichung (2.172) einer Gauß-Verteilung an.

#### 2.7.4 Energierelaxation

Die Anzahl der Zweierstöße während einer Expansion liegt typischerweise in der Größenordnung von  $10^2$  bis  $10^4$ . Kinetische Prozesse benötigen etwa die gleiche Anzahl an Stößen, um mit anderen Freiheitsgraden ins Gleichgewicht zu kommen. Daher unterliegen sie während der Expansion Relaxationseffekten, bevor sie einfrieren. Die Schwingung (Vibration) von diatomaren Molekülen braucht mehr als  $10^4$  Stöße, um mit der Translation ins Gleichgewicht zu kommen. Deshalb bleiben ihre Schwingungszustände (Vibrationszustände) während der Expansion weitgehend unverändert. Dagegen benötigt die Schwingung von großen mehratomaren Molekülen und die Rotation der meisten diatomaren nur 10 bis 100 Zweierstöße, um sich mit den Translationsfreiheitsgraden auszugleichen. Diese Moden tauschen deshalb miteinander Energie aus. Sie kühlen am Anfang der Expansion ab, bevor sie ihren Endzustand erreichen, d.h. einfrieren [Pau00].

Die Teilnahme der inneren Freiheitsgrade am Energieaustausch beeinflusst die Translationsenergie des Systems und die Expansionseigenschaften. Um dem Einfluss der kinetischen Prozesse Rechnung zu tragen, muss die Bewegungsgleichung modifiziert werden. Ferner muss für jede Spezies oder Energiezustand eine eigene Ratengleichung betrachtet werden. Die Methode der Charakteristiken muss ebenfalls angepasst werden. Der hierfür nötige Formalismus ist in [Vic65, Sed70] beschrieben.

Als Beispiel soll nun die Relaxation der Rotation betrachtet werden. Sie ist der am meisten bei Düsenexpansionen untersuchte kinetische Prozess. Für alle anderen kinetischen Prozesse kann analog verfahren werden. Die Energiegleichung einer isentropen Expansion mit abseparierten Anteilen der Translation und Rotation lautet:

$$H_0 = H_T + H_R + \frac{mw^2}{2} . \quad (2.173)$$

Hierin sind  $H_0$ ,  $H_T$  und  $H_R$  die Enthalpien in der Quelle, der Translation bzw. der Rotation. Bei einer konstanten Wärmekapazität kann dies wie folgt umgeschrieben werde:

$$\left(\frac{5}{2}k + c_R\right) T_0 = \frac{5}{2}kT + c_R T_R + \frac{mw^2}{2}. \quad (2.174)$$

Darin ist  $c_R$  der Beitrag der Rotation zur Wärmekapazität. Für diatomare oder lineare Moleküle ist  $c_R = k$ . Die Rotationstemperatur für diese ist demnach:

$$T_R = \frac{7}{2}T_0 - \frac{5}{2}T - \frac{mw^2}{2k}. \quad (2.175)$$

Durch Messen der Geschwindigkeitsverteilung erhält man die Flussgeschwindigkeit  $w$  und die Translationstemperatur  $T$ . Zusammen mit der bekannten Quelltemperatur  $T_0$  kann aus Gleichung (2.175) die Rotationstemperatur  $T_R$  eines Düsenstrahls leicht bestimmen werden, falls der Abstand zwischen Düse und Detektor groß genug ist, um die Bedingungen  $T_\perp \rightarrow 0$  und  $T = T_\parallel$  zu erfüllen (siehe Kapitel 2.7.3).

### 2.7.5 Binäre Gasmische

Expansionen von binären Gasmischen werden oft in Molekularstrahlexperimenten verwendet. Eine Anwendung ist die Beschleunigung oder Verlangsamung einer bestimmten Teilchensorte. Andere Anwendungen nutzen gemischte Gasstrahlen, um die Bildung und das Wachstum von Clustern zu beeinflussen. Im letzten Fall wird das Trägergas (engl. carrier gas) dazu benutzt um den wachsenden Cluster zu kühlen, die Kondensationswärme zu dissipieren und die Dauer festzulegen, die für den Aggregationsvorgang verfügbar ist [Pau00]. Das Beimischen eines Gases zu einem anderen Gas wird als Seeden (engl. to seed = säen) bezeichnet.

Die Möglichkeit schwere Teilchen durch ein leichteres Trägergas zu beschleunigen, bzw. umgekehrt leichte durch schwerere Teilchen abzubremesen, ist schon lange bekannt [Bec55, Bec56a, Bec56b]. Das Prinzip hierfür beruht darauf, dass sich durch Stöße die Geschwindigkeiten von schweren und leichten Teilchen angleichen. Werden die Entmischungserscheinungen vernachlässigt, verhält sich die Gasmischung bei der Überschall-expansion wie ein reines ideales Gas mit der Molmasse  $\bar{M}$  und dem Adiabatenkoeffizienten  $\bar{\kappa}$  [Fel91]. Wobei  $\bar{\kappa}$  und  $\bar{M}$  wie folgt definiert sind:

$$\bar{\kappa} = \frac{\frac{x_s \kappa_s}{\kappa_s - 1} + \frac{x_l \kappa_l}{\kappa_l - 1}}{\frac{x_s}{\kappa_s - 1} + \frac{x_l}{\kappa_l - 1}}, \quad (2.176)$$

$$\bar{M} = x_s M_s + x_l M_l = x_s M_s + (1 - x_s) M_l. \quad (2.177)$$

Hierin sind  $\kappa_s$  bzw.  $\kappa_l$  die Adiabatenkoeffizienten,  $x_s$  bzw.  $x_l$  die Molenbrüche und  $M_s$  bzw.  $M_l$  die Molmassen der schweren bzw. leichten Teilchen. Die in einem geseedeten Strahl maximal erreichbare Geschwindigkeit  $\bar{w}_{max}$  ist, nach der Theorie der isentropen laminaren Überschallströmung (siehe Gleichung(2.144) oder [Kne75]):

$$\bar{w}_{max} = \sqrt{\frac{2\bar{\kappa}}{\bar{\kappa}-1} \frac{RT_0}{\bar{M}}} . \quad (2.178)$$

Für die maximal erreichbare kinetische Energie gilt:

$$E_{s,max} = \frac{1}{2} \bar{w}_{max}^2 M_s = \frac{2\bar{\kappa}}{\bar{\kappa}-1} \frac{M_s}{\bar{M}} RT_0 . \quad (2.179)$$

Aus obiger Gleichung ist leicht zu erkennen, dass bei großem Überschuss an leichtem Trägergas ( $\bar{M} \rightarrow M_l, x_s \rightarrow 0$ )  $E_{s,max}$  höher ist als diejenige, die sich ergeben würde, wenn die reine schwere Gasart expandieren würde. Solche Molekularstrahlen werden deshalb als hyperthermisch bezeichnet (engl. seeded beams). Eine Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit von leichten Gasteilchen kann erreicht werden, wenn ein Trägergas höherer Molmasse verwendet wird (engl. antiseeded oder loaded beams).

Bei großer Verdünnung wird das Strömungsfeld weitgehend vom Trägergas bestimmt. Die kinetische Energie der schweren Teilchen  $E_s$ , die in ein Trägergas leichter Teilchen "eingesät" werden (engl. seeding), ist demnach:

$$E_s = \frac{m_s}{m_l} \cdot E_{s,0} . \quad (2.180)$$

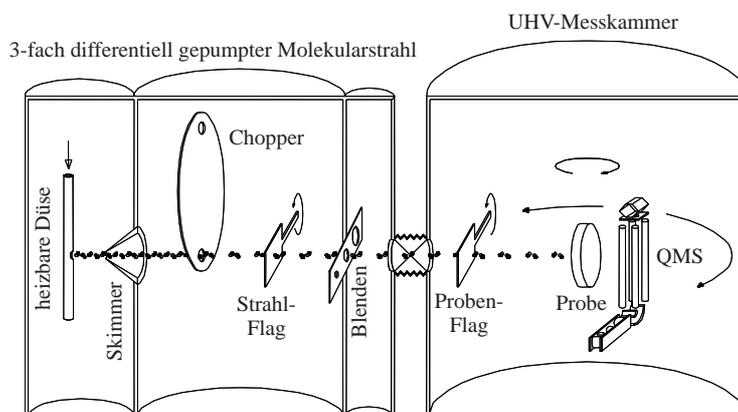
Hierin sind  $m_s$  und  $m_l$  die Massen der schweren bzw. leichten Teilchen.  $E_{s,0}$  ist die kinetische Energie der schweren Teilchen, die sich bei einer Expansion ohne Verwendung eines Trägergases einstellen würde. Obige Gleichung gilt nur für den Fall, wenn die schweren Teilchen sehr verdünnt im Trägergas vorliegen. Diese einfache Betrachtungsweise gilt nur annähernd.

Da die beiden Gaskomponenten nur unvollständig koppeln, sind ihre Endgeschwindigkeiten und -temperaturen unterschiedlich (engl. velocity and temperature slip). Diese Unterschiede sind experimentell untersucht und empirische Formeln aufgestellt worden [Sch77]. Theoretische Analysen sind sehr kompliziert. Verschiedene Ansätze und Literaturstellen werden in [Pau00] angegeben. Der Unterschied in den Geschwindigkeiten zwischen leichten und schweren Teilchen  $\Delta w = w_l - w_s$  hängt stark vom Quotienten  $\frac{p_0 d_0}{T_0}$  ab, und daher auch von der Stoßrate während der Expansion. So steigt  $\Delta w$  z.B. für eine Gasmischung von 10% Ne und 90% He linear mit  $\frac{p_0 d_0}{T_0}$  an [Maz95]. Ferner zeigte sich, dass  $\Delta w$  maximal ist, wenn die Molenbrüche von Ne und He gleich groß sind. Dies lässt sich leicht dadurch erklären, dass in diesem Fall die Stoßraten zwischen Teilchen der gleichen Sorte, welche den Geschwindigkeitsunterschied fördern, und die Stoßrate zwischen andersartigen Teilchen, welche den Unterschied verringern, ungefähr gleich groß sind. Mit zunehmender Verdünnung einer Komponente nimmt auch die Stoßrate zwischen dieser und der anderen Komponente zu, was den Geschwindigkeitsunterschied der beiden Komponenten verringert.



## Experimenteller Aufbau

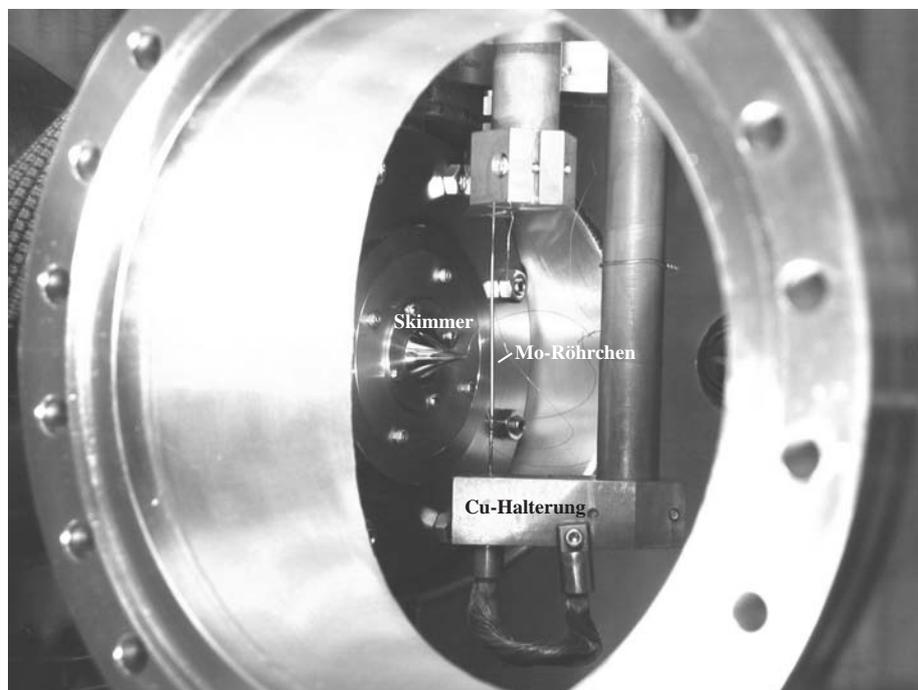
In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Vakuumapparaturen beschrieben. Die Apparatur zur Durchführung der TPD-, AES-, LEED-, Haftfaktor und Flugzeit-Messungen wurde von Stefan Kneitz und Jürgen Gemeinhardt im Rahmen ihrer Doktor- bzw. Diplomarbeit aufgebaut und spezifiziert, und wird in diesen Arbeiten ausführlich beschrieben [Gem98, Kne99a]. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen: der Molekularstrahlapparatur und der Mess- bzw. Streukammer (Abbildung 3.1). Diese beiden Einheiten werden in den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels näher erläutert. Die STM-Messungen wurden am Institut für Allgemeine Physik der TU Wien in der Oberflächenphysik-Gruppe mit dem dortigen Raumtemperatur-STM durchgeführt, welches im dritten Abschnitt dieses Kapitels eingehender beschrieben wird.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur mit Mess- bzw. Streukammer [Gem98, Kne99a].

### 3.1 Molekularstrahlapparatur

Die Molekularstrahlapparatur besteht aus drei differentiell gepumpten Kammern. In der ersten Stufe (Quellkammer) befindet sich ein Molybdänröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm und einer Wandstärke von 0,2 mm (Abbildung 3.2).



*Abbildung 3.2: Blick in die erste Kammer (Quellkammer) der Molekularstrahlapparatur.*

Mittig in die Wand des Mo-Röhrchens ist ein kreisförmiges Loch mit einem Durchmesser von 50 bzw. 100  $\mu\text{m}$  gebohrt. Das Mo-Röhrchen ist an einem Manipulator aufgehängt, der sich in alle drei Raumrichtungen verstellen lässt. Das Röhrchen fungiert als Quelle für die Düsenstrahlexpansion zur Erzeugung eines quasimonoenergetischen Molekularstrahls, der in die erste Kammer expandiert. Als Gase für den Molekularstrahl wurden Kohlenmonoxid (Reinheitsgrad 6.0) und Helium (Reinheitsgrad 4.7) aus Druckflaschen verwendet. Die Druckflaschen waren über ganzmetallgedichtete Edelstahlzuleitungen mit je einem Gasflußregler (Typ 1259C von MKS Instruments) verbunden. Dahinter wurden beide Gase zusammengeführt und in die Düse (Mo-Röhrchen) geleitet. Es konnte so wahlweise ein reiner Gasstrahl oder ein geseedeter Gasstrahl erzeugt werden. Dabei stellte sich je nach Gasfluss in der ersten Strahlstufe ein Hintergrunddruck im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  mbar ein. Mit Hilfe einer kombinierten Kühlung (wahlweise mit Wasser oder flüssigem Stickstoff) und direkten Widerstandsheizung kann die Gastemperatur innerhalb der Düse variiert werden und so auch die kinetische Energie der expandierenden Gasteilchen. Bei zusätzlicher Anwendung der Seeding-Technik (vergleiche Kapitel 2.7.5) kann so z.B. die kinetische Energie von CO-Teilchen in einem Bereich von ca. 0,03 bis 2,2 eV variiert werden.

In einem Abstand von etwa 10 mm von Öffnung des Mo-Röhrchens befindet sich symmetrisch zur Strahlachse ein Skimmer mit einem Lochdurchmesser von 0,5 mm. Aus Gleichung (2.157) und typischen Parametern ( $d_0 = 50 \mu\text{m}$ ,  $p_0 = 30 \text{ mbar}$ ,  $p_U = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) ergibt sich für den Abstand der Mach-Scheibe  $x_M$  ein Wert von 26 mm. Also ist ein Abstand zwischen Düse und Skimmer von 10 mm unkritisch. Der Skimmer löst einen Strahlkern aus der so genannten "Zone der Stille" heraus (siehe Abbildung 2.16). Durch seine konische Form wird ein Rückstreuen der

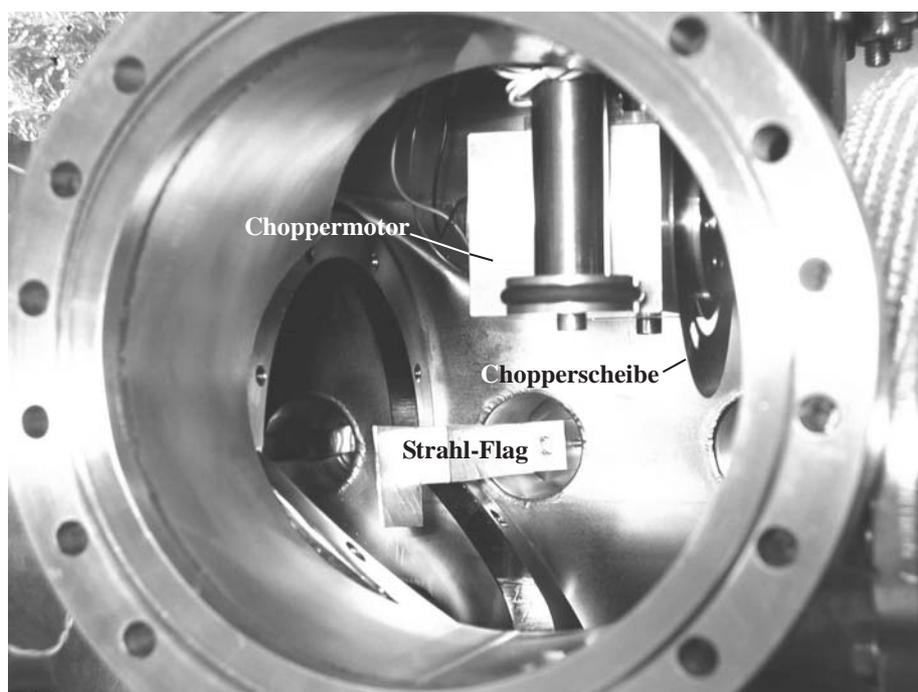


Abbildung 3.3: Blick in die zweite Kammer (Pufferkammer) der Molekularstrahlapparatur.

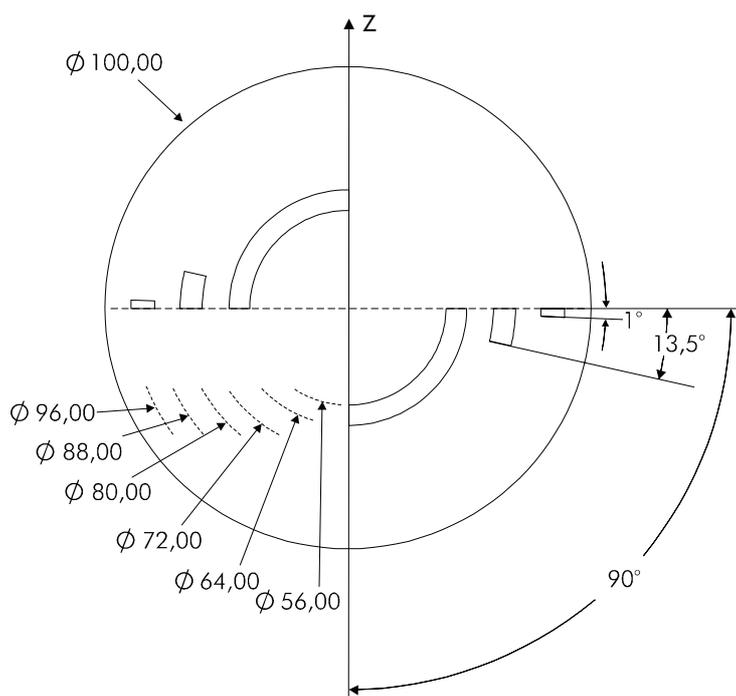
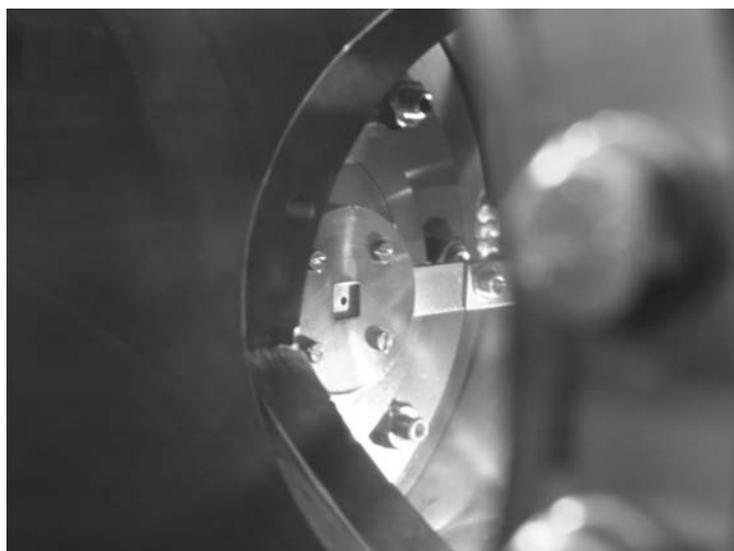


Abbildung 3.4: Geometrie der Chopperscheibe [Gem98, Kne99a].

Gasteilchen in die Expansionszone verhindert. Das überschüssige Gas wird durch eine Öldiffusionspumpe (Edwards Diffstak 250/2000) mit einer Saugleistung von 2000 l/s abgepumpt. Da nur ein kleiner Bruchteil der Gasströmung den Skimmer passiert, ist der Hintergrunddruck in der Vakuumkammer nach dem Skimmer, der so genannten Pufferkammer, so gering, dass keine weitere Bildung von Schockfronten mehr stattfindet.

In dieser zweiten Kammer (Abbildung 3.3) befindet sich noch ein Chopper, mit dessen Hilfe man den Gasstrahl zeitlich modulieren kann. Der Chopper besteht aus einem vakuumtauglichen Elek-



*Abbildung 3.5: Blendensystem zwischen zweiter und dritter Kammer der Molekularstrahlapparatur.*

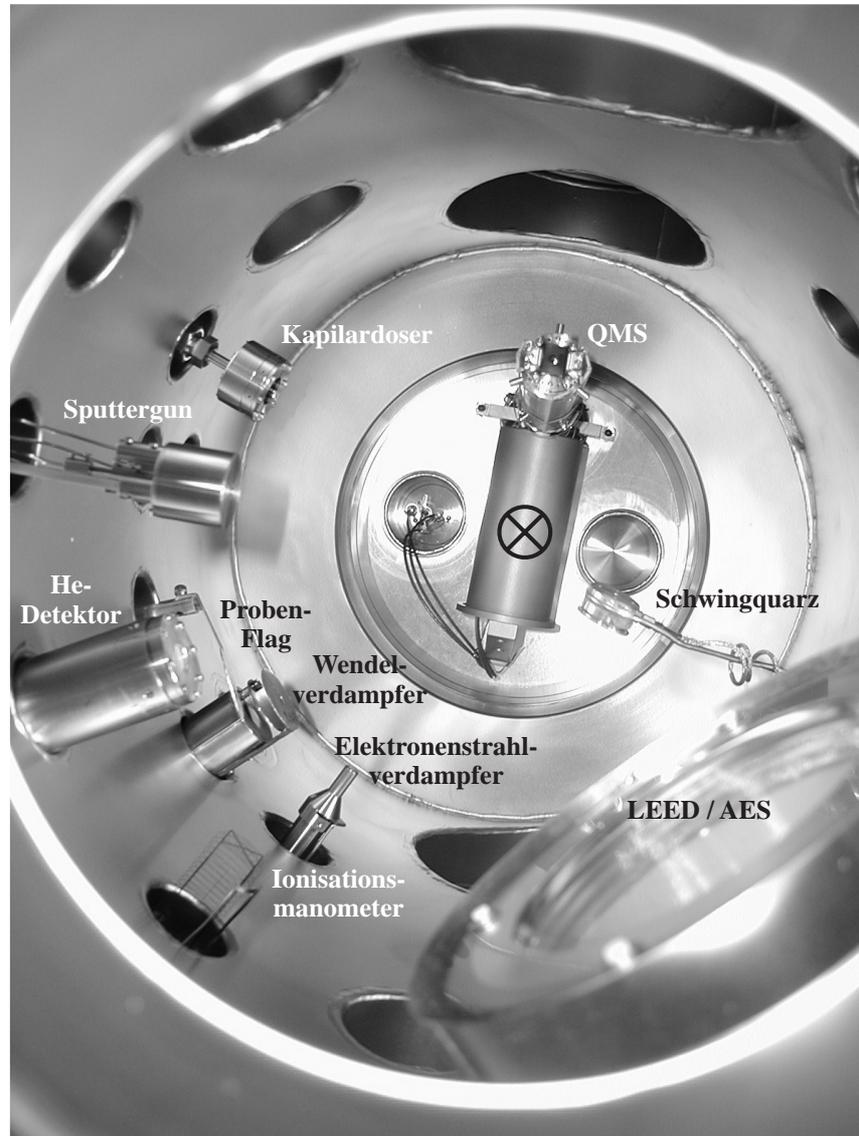
tromotor mit einer Betriebsspannung von 5-15 V, der eine Scheibe aus einer Kupfer-Beryllium-Legierung antreibt. Innerhalb des Spannungsbereichs steigt die Umlauffrequenz linear mit der Spannung an. Bei 5 V beträgt sie 55 Hz und die maximale Umlauffrequenz bei 15 V ist 200 Hz. In die Chopperscheibe wurden bei unterschiedlichen Abständen zur Motorachse je zwei um  $180^\circ$  versetzte Schlitze von  $1^\circ$ ,  $13,5^\circ$  und  $90^\circ$  eingätzt (Abbildung 3.4).

Der Chopper kann mittels einer Lineardurchführung in den Strahlengang hineingefahren werden. Durch Verändern der Schlitzbreite und der Umlauffrequenz kann die Länge der Teilchenpakete variiert werden. Da je zwei um  $180^\circ$  versetzte Schlitze auf einem Radius vorhanden sind, werden pro Umlauf zwei Teilchenpakete erzeugt. Bei Flugzeitmessungen wird ein Startsignal benötigt. Dafür sorgt eine Lichtschranke, die um  $180^\circ$  versetzt zur Strahlachse montiert ist und beim Durchgang des  $1^\circ$ -Schlitzes ein Triggersignal erzeugt. Ferner erlaubt die so genannte Strahl-Flag das Ein- und Ausblenden des Strahls in die Messkammer.

Die zweite und dritte Kammer sind durch eine Blende miteinander verbunden (Abbildung 3.5). Über einen Linearvorschub können fünf kreisförmige Blenden mit Durchmessern von 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm und 4,0 mm in den Strahlengang eingeführt werden. Der jeweilige Blendendurchmesser bestimmt den Strahldurchmesser am Ort der Probe. Dieser kann aus dem Blendendurchmesser durch Multiplikation mit einem Faktor von 2,9 berechnet werden. Der Faktor ergibt sich aus dem Strahlensatz bei Berücksichtigung der Entfernungen Düse-Blende von 310 mm und Düse-Probe von 898 mm. Die Ruthenium-Probe, die hier verwendet wurde, hatte einen Durchmesser von etwa 8 mm. Für die Haftfaktormessungen wurde ein Blendendurchmesser von 2,0 mm verwendet. Der CO-Strahl auf der Probe hatte also einen Durchmesser von etwa 6 mm. Es wird demnach ein Rand von 1 mm Breite vom Gasstrahl nicht getroffen (Justiertoleranz). Dies ist bei Haftfaktormessungen wichtig, da hier kein Strahlenteil an der Probe vorbeigehen darf. Der in der zweiten Kammer ausgeblendete Anteil des Gasstrahls wurde wieder mit einer Öldiffusionspumpe (Edwards Diffstak 160/700, Pumpleistung 700 l/s) abgesaugt. Die dritte Kammer wurde durch eine Turbomolekularpumpe (TMU 260 von Balzers, Saugleistung 210 l/s) evakuiert und kann durch ein Plattenventil von der Messkammer abgekoppelt werden.

## 3.2 Messkammer

Der Rezipient der Mess- bzw. Streukammer besteht aus Edelstahl und hat ein Innenvolumen von  $0,1 \text{ m}^3$ . Die darin eingebauten Komponenten sind in Abbildung 3.6 zu sehen.



*Abbildung 3.6: Blick von oben in die Mess- bzw. Streukammer bei ausgebautem Manipulator. Die Lage der Probenachse ist mit einem Kreuz gekennzeichnet.*

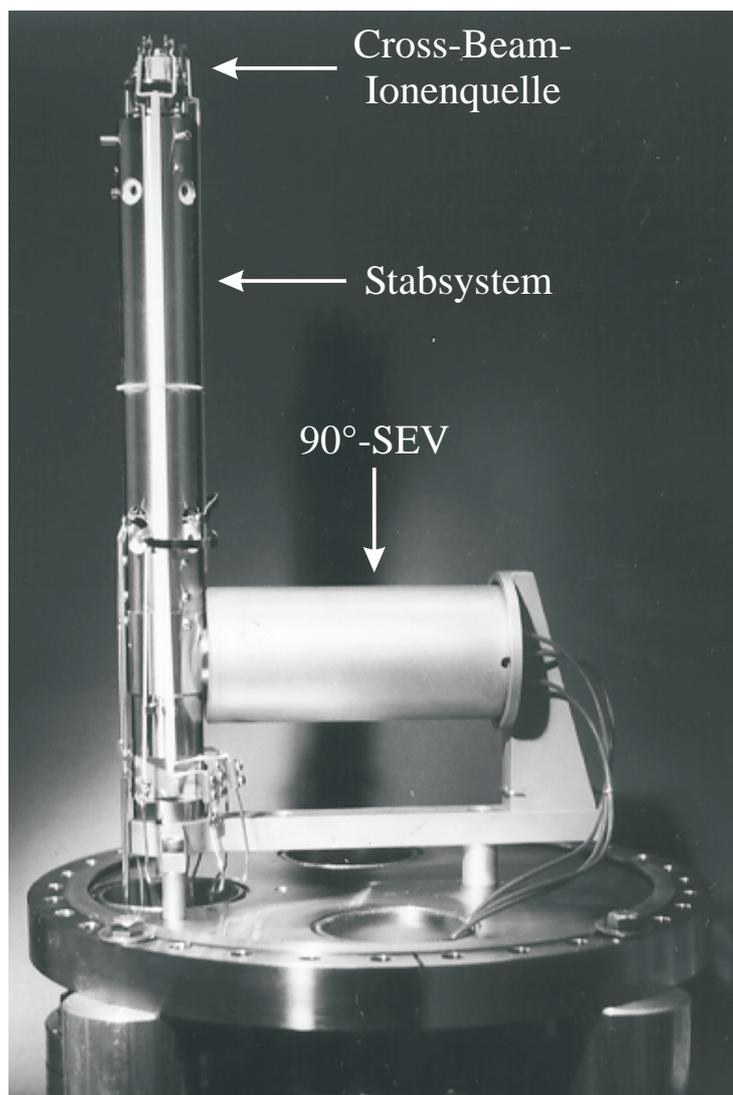
Es sind dies:

- **Ionisationsmanometer:**

Damit wurde ein Basisdruck ohne Gasstrahl in der Messkammer von etwa  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar gemessen. Dies wird durch zwei Tage langes Ausheizen der Kammer bei einer Temperatur von etwa  $150^\circ\text{C}$  erreicht.

- **Rotierbares Quadrupol-Massenspektrometer (QMS):**

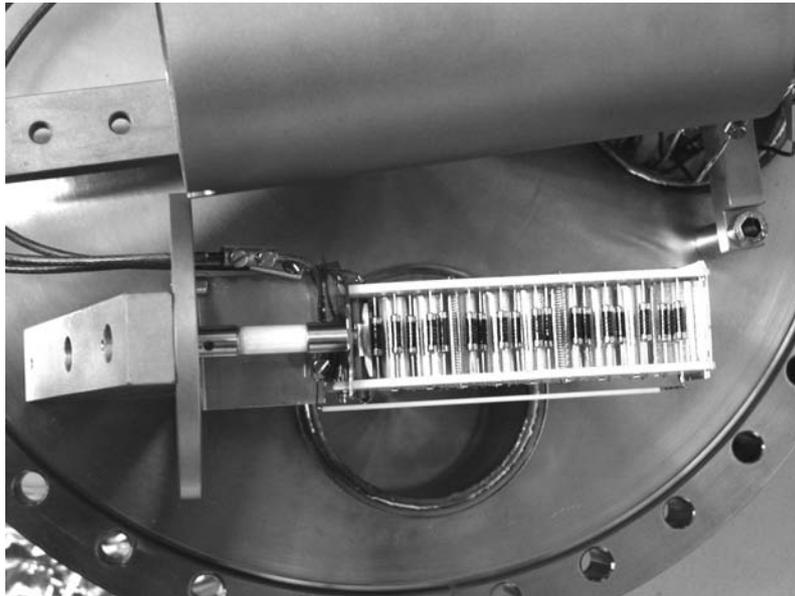
Eine der wichtigsten Komponenten in der Messkammer ist das Quadrupol-Massenspektrometer QMA 150 mit Steuergerät QMG 311 von Balzers. Das QMA 150 (Abbildung 3.7)



**Abbildung 3.7:** Quadrupol-Massenspektrometer QMA 150 von Balzers auf drehbaren DN250CF-Flansch [Gem98, Kne99a].

besteht aus einer Cross-Beam-Ionenquelle mit Formationsraum zur Erzeugung der Ionen, dem Stabsystem als massenselektives Element und den  $90^\circ$  dazu orientierten Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) vom Typ 217 der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH (Abbildung 3.8). Der SEV ist ein 17-stufiger Cu-Be-Dynoden-Elektronenvervielfacher mit einer Pulsbreite von einigen  $10^{-8}$  s. Der Spannungsimpuls aus dem SEV wird mit einem Ionenzähler (CP400) nachverstärkt (minimaler Pulsabstand  $10^{-8}$  s) und auf einen Logikwandler (PL410) gegeben. Dort wird der Spannungsimpuls in einen definierten TTL-Impuls umgewandelt und danach in einer Vielkanalzählerkarte (MCS-plus von EG&G) ausgelesen. Die niedrigste wählbare Zeitauflösung (Kanalbreite) ist  $2 \mu\text{s}$ . Für alle Flugzeitmessungen wurde eine Kanalbreite von  $2 \mu\text{s}$  gewählt und für die Haftfaktormessungen eine Kanalbreite von 0,1 s.

Das QMS ist auf einen zweifach differentiell gepumpten Drehflansch derart montiert, dass sich der Formationsraum in Höhe der Strahlachse befindet und mit einem Radius von 90 mm zentrisch um die Probenachse gedreht werden kann. Es dient neben der Aufnahme von Restgasspektren, zur winkel- und flugzeit aufgelösten Messung von Partialdrücken, also zur Durchführung von TPD-, Haftfaktor-, Streu- und Flugzeitmessungen. Bei der Auswertung



*Abbildung 3.8: Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV).*

von Flugzeitspektren muss die Driftzeit der Ionen im QMS, d.h. die Zeit von der Ionisation bis zur Generierung des Signalimpulses, berücksichtigt werden. Sie muss von den in den Spektren enthaltenen Zeiten subtrahiert werden, um die tatsächliche Flugzeit zu erhalten. Die Driftzeiten für eine nominale Energie der Ionen im QMS von 19 eV sind bei Helium  $9 \pm 3 \mu\text{s}$  und bei Kohlenmonoxid  $24 \pm 5 \mu\text{s}$ . Ferner muss zur Auswertung der Flugzeitspektren die Flugstrecke der Teilchenpakete von der Chopper-Scheibe bis zum QMS (Mitte des Formationsraumes) bekannt sein. Bei den Flugzeitmessungen stand das QMS genau gegenüber dem Eingangsflansch des Molekularstrahls, was einer Flugstrecke von  $834 \pm 2$  mm entsprach.

#### • LEED / AES

Zur Aufnahme der LEED-Bilder und Augerspektren wurde ein "Reverse View" 4-Gitter LEED (ErLEED 100/150 Optik mit Steuerung ErLEED Digital 3000 von SPECS) verwendet. In Abbildung 3.9 und 3.10 sind die Blockschemen der LEED-Optik im LEED- bzw. AES-Modus zu finden [SPE97].

Darin sind auch die typischen Werte für die Einstellungen der einzelnen Komponenten aufgeführt. Als Kathode wurde ein  $\text{LaB}_6$ -Filament verwendet, was eine hohe Brillanz und niedrige laterale Strahldivergenz aufweist. Der Wehneltzylinder dient als elektrostatische Apertur zwischen der Kathode und der Anode. Er liegt auf dem selben oder einem negativeren Potential wie die Kathode und reguliert die Ausrichtung des Anodenpotentials in Richtung der Kathode. Eine Zunahme der Wehnelt-Spannung führt zu einer Bündelung des Elektronenstrahls, wodurch ein schärferer Elektronenspot auf der Probe erreicht wird. Übersteigt die Wehnelt-Spannung einen bestimmten Wert, nimmt die Intensität des Elektronenstrahls ab und wird schließlich unterdrückt. Die optimale Wehnelt-Spannung hängt von der Elektronenenergie ab. Daher wird sie linear mit der Energie variiert, mit regulierbarem Offset und Gain. Das Anodenpotential ist immer positiver als das der Kathode. Es beschleunigt die vom Filament emittierten Elektronen in Richtung des Linsensystems. Auch die Anodenspannung hängt von der Energie der Elektronen ab. Deshalb stellt das Steuergerät einen verstellbaren Offset und Gain der Anodenspannung zur Verfügung, um

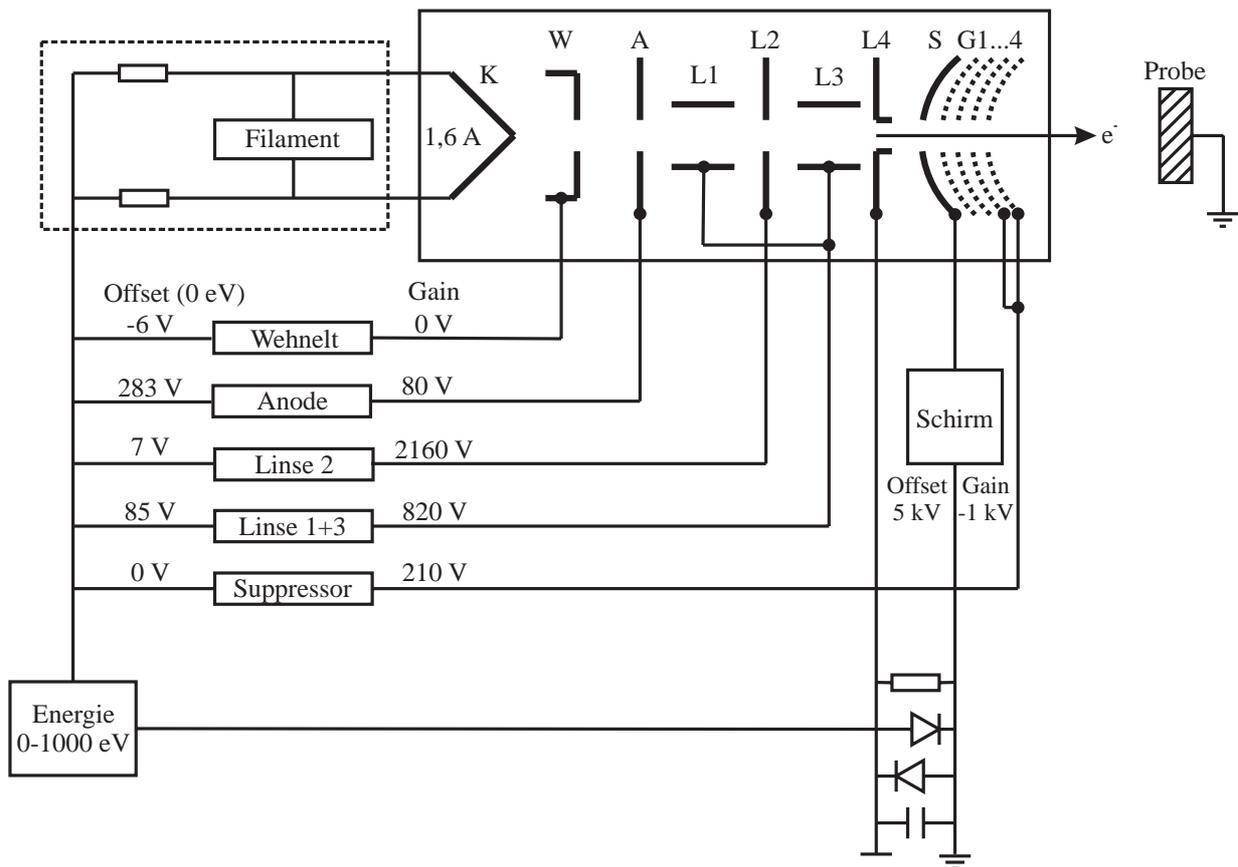


Abbildung 3.9: Blockdiagramm der ErLEED 100/150 Optik im LEED-Modus [SPE97].

bei den LEED-Messungen über einen weiten Energiebereich (30-1000 eV) scharfe Reflexe zu erhalten. Die Linsenelemente 1, 2 und 3 bilden eine elektrostatische Einzellinse, welche für die Formung des Elektronenstrahls verantwortlich ist. In Beugungsexperimenten wird der Kreuzungspunkt vor der Kathode auf dem Fluoreszenzschirm fokussiert, wobei die Probe als Spiegel dient. Die Linsen 1 und 3 befinden sich stets auf gleichem Potential, wohingegen das Potential des Linsenelements 2 unabhängig von den Linsen 1 und 3 ist. Wiederum müssen die Spannungen der Linsen mit der Energie variiert werden, um über einen weiten Energiebereich scharfe LEED-Reflexe zu erhalten. Deshalb wird die Energie-Spannungs-Charakteristik mit einer linearen Kurve mit Gain und Offset gefittet. Im AES-Modus dient die Elektronenkanone als Anregungsquelle der Augerelektronen.

Um eine für spektroskopische Anwendungen ausreichende Energieauflösung zu erhalten, ist ein homogenes Verzögerungsfeld (engl. retarding field) nötig. Deshalb ist ein 4-Gitter LEED-Optik für solche Experimente von Nöten, um als Gegenfeldanalysator (engl. retarding field-energy analyzer - RFA) zu dienen. Die Gitter sind hoch transparent. Es wird eine negative Spannung  $U_{Ramp}$  zwischen den Verzögerungsnetzen (engl. supressor oder repeller grid) 2 und 3 und der Probe angelegt, so dass alle Elektronen mit einer kinetischen Energie kleiner als  $eU_{Ramp}$  komplett abgebremst werden und nicht den Kollektor erreichen. Es sind zwei Verzögerungsnetze eingebaut, um die Inhomogenitäten des elektrischen Feldes zu vermindern, die von der endlichen Größe der Maschen herrührt. So wird eine höhere Energieauflösung erreicht. Die in dieser Arbeit verwendete LEED-Optik besaß eine Energieauflösung  $\Delta E/E$  von  $10^{-3}$ . In der Praxis ist es nötig, den Bereich zwischen Probe und Analysator feldfrei zu bekommen. Dies wird durch ein drittes Netz (4) erreicht, an dem das

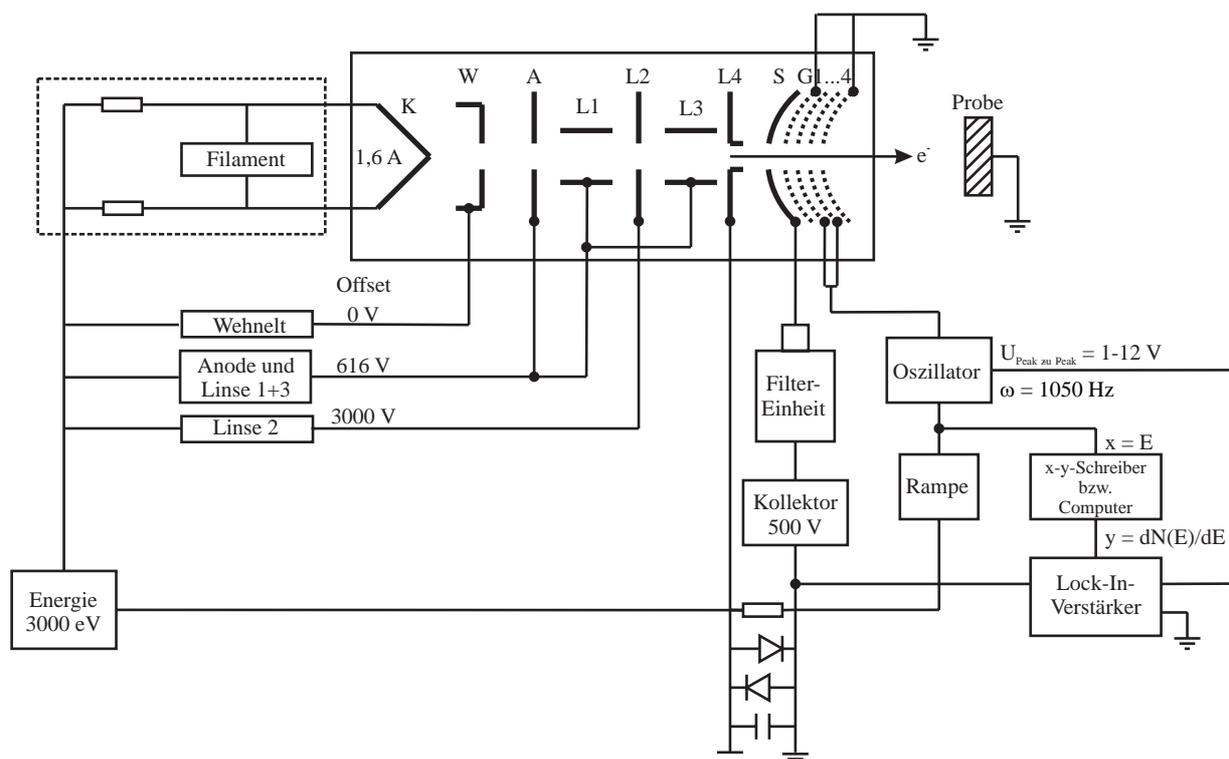


Abbildung 3.10: Blockdiagramm der ErLEED 100/150 Optik im AES-Modus [SPE97].

gleiche Potential wie an der Probe anliegt, und sich zwischen den beiden Verzögerungsnetzen und der Probe befindet. Eine viertes Netz (1) ist zwischen den Verzögerungsnetzen und dem Kollektor eingebaut, um die Kapazität zwischen diesen zu reduzieren und um zu verhindern, dass die Wechselstrommodulation, welche an den Verzögerungsnetzen angelegt wird, auf den Kollektor übergreift. Die Netze und der Kollektor sind am besten als konzentrische Hemisphären realisiert mit der Probe in deren Zentrum, um einheitliche Trajektorien für alle emittierten Augerelektronen zu erhalten [Ert85]. In LEED-Experimenten werden nur die Netze 3 und 4 (suppressor grid) benötigt, um den Untergrund auf dem LEED-Schirm zu reduzieren, da nur elastisch gestreute Elektronen und Elektronen mit geringem Energieverlust zum LEED-Pattern beitragen sollen. Um ein LEED-Bild auf dem Kollektor zu beobachten ist dieser mit einer Fluoreszenzschicht versehen. Die Suppressor-Spannung variiert linear mit der Energie bei Offset gleich null.

Im AES-Mode wird die negative Spannung  $U_{Ramp}$  an den beiden Verzögerungsnetzen, von einem maximalen Wert kontinuierlich bis null variiert. Der Kollektorstrom  $I(U_{Ramp})$  als Funktion der Abbremsspannung  $U_{Ramp}$  im AES-Mode ist proportional zu  $\int_{eU_{Ramp}}^{\infty} N(E)dE$ ,

wobei  $N(E)$  die Energieverteilungsfunktion der von der Probe emittierten Elektronen ist, unter der Annahme, dass die Sekundärelektronen, die an den Netzen freigesetzt werden, vernachlässigt werden. Ihre Ableitung  $dN(E)/dE$  wird mittels Lock-In Technik erhalten. Zu diesem Zweck wird  $U_{Ramp}$  mit einer festen Kreisfrequenz  $\omega$  moduliert, d.h. mit einer niedrigen Wechselspannung  $\frac{U_{PP}}{2} \sin(\omega t)$  überlagert. Darin ist  $U_{PP}$  die Peak-zu-Peak Spannung, die je nach Höhe des Augersignals zwischen 1 und 12 V gewählt wird. Die Intensitätsvariation am Kollektor wird über einen Lock-In Verstärker ausgelesen. Die Energieverteilungsfunktion  $N(E)$  entspricht bei kleinen Modulationsspannungen  $U_{PP}$  der Amplitude der  $1\omega$ -Fourierkomponente des oszillierenden Augerstroms. Die Amplitude der  $2\omega$ -

Fourierkomponente ist proportional der ersten Ableitung  $dN(E)/dE$ , welche der üblichen Darstellung der Augerspektren entspricht. Im Vergleich zu den differenzierten Spektren besitzen die nicht differenzierten Spektren  $N(E)$  den Nachteil, dass kleine Peaks oft im hohen Untergrundstrom der Sekundärelektronen untergehen.

- **Sputtergun und Kapillardoser:**

Diese beiden Komponenten dienen zur Reinigung der Ru(0001)-Kristalloberfläche. Zuerst wurden mit der Sputtergun (IS 2000 von SPECS) bei 300 K die obersten Ru-Lagen mit Argonionen der Energie 1 keV etwa eine Stunde lang abgetragen. Der Argondruck betrug dabei  $1 - 5 \cdot 10^{-6}$  mbar, was einen Sputterstrom von 1-2  $\mu\text{A}$  auf der Probe ergab. Danach wurde Sauerstoff bei 300 K mit einem Kapillardoser, der mit einem Gasdosiersystem verbunden ist, bis zur Sättigung adsorbiert (10 Langmuir) und durch anschließendes Hochheizen des Ru-Kristalls auf 1500 K, 20 s lang wieder desorbiert. Dabei sollen die Verunreinigungen (vor allem Kohlenstoff) oxidiert und heruntergeheizt werden. Außerdem heilt dabei der Kristall wieder aus. Dieser Adsorptions- und Heizzyklus wird solange wiederholt bis die Probe sauber ist. Als Kriterium dazu diente, dass der Anfangshaftfaktor einen Wert von 0,93 aufwies und der bedeckungsabhängige Haftfaktorverlauf mit dem einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche übereinstimmte. Verunreinigungen selbst in sehr kleiner Konzentration auf der Oberfläche vermindern merklich den Anfangshaftfaktor und ändern stark den bedeckungsabhängigen Haftfaktorverlauf.

- **Verdampfer und Schwingquarz:**

Zum Aufbringen der Cr-Schichten auf den Ru-Kristall wurde ein Elektronenstrahl-Verdampfer (Typ EFM 3 von OMICRON) verwendet. Dazu wurde Chromgranulat (0,5-2mm Durchmesser, MaTecK) mit einem Reinheitsgrad von 99,98 % zuerst unter Ultrahochvakuum-Bedingungen im Verdampfertiegel aufgeschmolzen. Dies dient zur weiteren Reinigung und verhindert, dass das Granulat aus dem Tiegel fällt, da der Verdampfer waagrecht eingebaut wurde. Typische Verdampferparameter waren: Beschleunigungsspannung der Elektronen = 800 V, Filamentstrom = 1,92 A, Emissionsstrom = 22 mA, Fluxstrom = 300 nA. Für diese Werte ergab sich eine Aufdampfrate von 0,40  $\text{\AA}/\text{min}$ . Die für eine solche Aufdampfrate einzustellenden Parameter hingen stark vom Abstand des Tiegels von der Wolframwendel im Verdampfer und vom Füllstand des Verdampferguts im Tiegel ab. Daher wurde die Aufdampfrate stets mit einem Schwingquarz (STM-100 / MF mit Mesoskop LPSH-500-042 von Sycon Instruments) vor jedem Aufdampfprozess kontrolliert. Es wurden Aufdampfraten in einem Bereich von 0,30-0,50  $\text{\AA}/\text{min}$ . gewählt. Die Aufdampfrate war während einer einzelnen Schichtpräparation auf  $\pm 0,02 \text{\AA}/\text{min}$ . genau.

Das Aufdampfen der Kupferschichten erfolgte mit einem selbst gebauten widerstandsgeheizten Verdampfer [Kne99a]. Ein Kupferstück der Reinheit 99,9 % wurde in einen Wolframdraht der Dicke 0,3 mm eingewickelt. Die Wolframwendel wurde an die beiden Tantalbeinchen einer wassergekühlten Kupferstromzuführung angepunktet. Die Temperatur der Wolframwendel wurde über den Heizstrom eingestellt und über ein Chromel-Alumel-Thermoelement gemessen. Die zugeführte Leistung (bzw. Strom und Spannung) hing stark von der Größe des Kupferstücks ab, weshalb die Aufdampfrate wiederum unmittelbar vor jedem Verdampfen mit dem Schwingquarz gemessen wurde. Die verwendeten Aufdampfraten bewegten sich im Bereich von 0,5-1,0  $\text{\AA}/\text{min}$ .

- **Probe und Manipulator:**

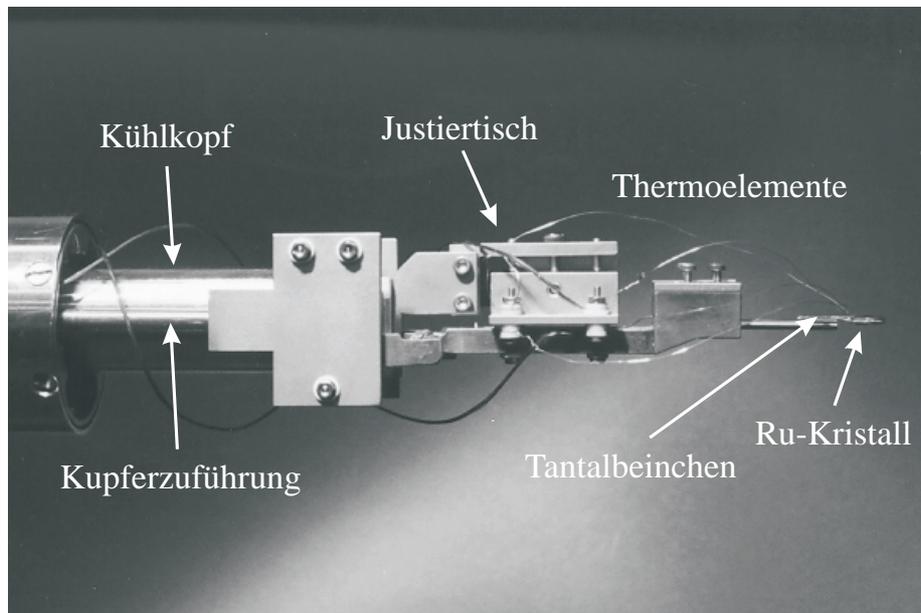
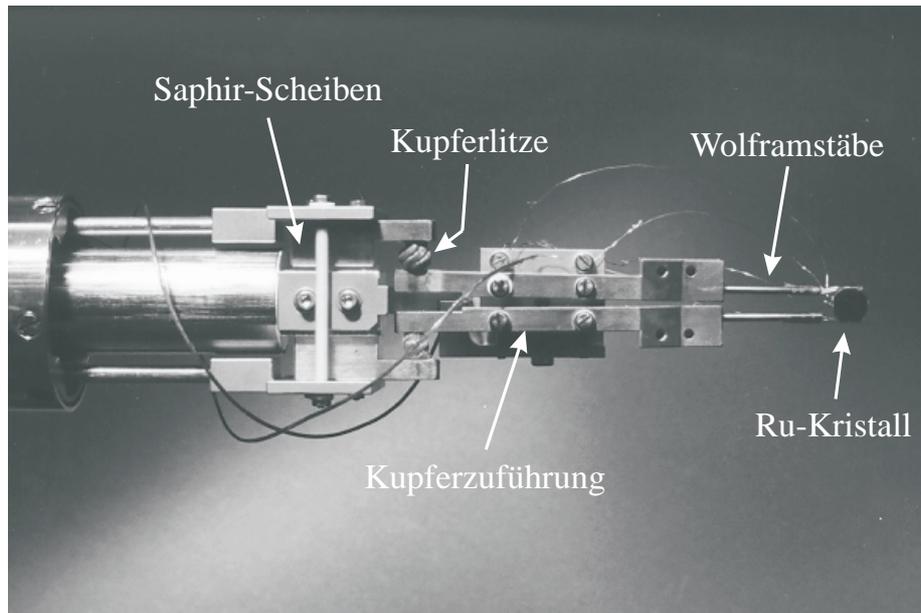
Als Probe wurde ein Ruthenium(0001)-Einkristall mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 1,5 mm verwendet. Die Stapelfolge im Ruthenium-Einkristall ist ABAB (hcp). Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sind bei Raumtemperatur 2,7058 Å bzw. 4,281 Å ( $c/a = 1,5822$ ). Die Oberflächendichte der (0001)-Oberfläche beträgt  $1,59 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>. Die Fläche der Elementarzelle ist 6,337 Å<sup>2</sup>. Der kovalente Atomradius im Rutheniumkristall beträgt 1,25 Å. Der Schmelzpunkt liegt bei  $(2282 \pm 20^\circ\text{C})$  K [May70d].

Der Kristall wurde am Institut E20 der TU München präpariert. Die Ru(0001)-Oberfläche wurde mittels Funkenerosion geschnitten und mit einer Diamantpaste der Korngröße 0,25 µm poliert. Mittels einer Laue-Aufnahme wurde festgestellt, dass die Oberflächennormale weniger als ein halbes Grad von der (0001)-Richtung abweicht. Am Ru-Kristall sind zwei Tantalbeinchen durch Punktschweißen angepunktet, diese wiederum an je einem Wolframstab. Ein direktes Anschweißen der Wolframstäbe ist extrem schwierig, da beide Materialien eine hohe Schmelztemperatur und Härte besitzen. Die beiden Wolframstäbe sind je an eine Kupferelektrode (mit großem Querschnitt) des Manipulators fest verschraubt, um einen guten thermischen und elektrischen Kontakt zu gewährleisten (Abbildung 3.11).

Zum Kühlen des Manipulators und damit der Probe wurde flüssiger Stickstoff über ein zentral geführtes vakuumisoliertes VA-Röhrchen in den Silber-Kühlkopf (hohe Wärmeverluste, geringe Strahlungsverluste) mittels einer Membranpumpe eingesaugt. Der Kühlkopf ist über Saphirscheiben mit den Kupferelektroden thermisch verbunden, aber nicht elektrisch, da Saphir ein guter Wärmeleiter und gleichzeitig ein elektrischer Isolator ist. Die Probe lässt sich dadurch auf Temperaturen von ca. 85 K kühlen. Temperaturen im Bereich von 70-75 K lassen sich kurzzeitig (etwa 10 min. lang) erreichen, wenn der mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlkopf vom Stickstoffreservoir abgetrennt und der restliche Stickstoff abgesaugt wird.

Mit Hilfe einer Wechselstrom-Widerstandsheizung kann die Probe geheizt werden. Am oberen Rand des Ru-Kristalls wurden zwei Thermoelement-Paare (Chromel-Alumel) zur Temperaturmessung angepunktet. Es ist zu beachten, dass sich bei Temperaturen über 1550 K die Thermoelementdrähte ablösen. Die Temperaturwerte wurden in einen programmierbaren Eurotherm-Temperaturregler (900 EPC) gegeben. Dieser steuert über eine Ausgabe von 0-10 V die Heizleistung zum Fahren von Temperaturrampen mit Heizraten  $\beta$  von 1 bis 20 K/s. Die programmierbare Temperaturregelung erfolgte mit einem PID-Regler (Prop. Band = 3 %, Integral time = 3 s, Prop. time = 0,4 s). Die vom Eurotherm ausgegebene Gleichspannung (0-10 V) wird in einem Sinusgenerator in ein 5 kHz-Sinussignal mit einer Amplitude von 0-5 V umgewandelt, welches dann mit einem 500 W-Audioverstärker (Sinus-Power-Fet 500 von FG Elektronik) verstärkt und über einen Transformator (Lichttrafo der Firma Elektro Vogt, Erlau) auf hohe Stromstärken zur Anpassung an die kleine Impedanz des Heizstromkreises (Manipulatorkopf mit Probe) an die Ausgangsimpedanz des Audioverstärkers (4 Ω) transformiert wird. Die ausgegebene Thermospannung wird in den Eurotherm-Regler wieder eingespeist und somit ein Regelkreis geschaffen. Die Abweichungen von der Soll-Temperatur liegen bei Heizraten unter 8 K/s unter einem Prozent [Sch96].

Der Manipulator ist vertikal eingebaut. Per z-Hub kann die Probe in die gewünschte Höhe gebracht werden. Ein Schrittmotor ermöglicht die Rotation um die zentrische Kammerachse.



**Abbildung 3.11:** Manipulorkopf mit eingebauten Ru(0001)-Kristall, von vorne (oben) und von der Seite (unten) aus gesehen [Gem98, Kne99a].

- **Proben-Flag:**

Sie verhindert beim Hineinschwenken in den Strahlengang, dass der Gasstrahl die Probe trifft. Die Proben-Flag wird neben der Strahl-Flag bei den Haftfaktormessungen benötigt.

Ein zusätzlich vorhandener He-Detektor wurde nicht verwendet. Mit ihm können He-Streumessungen zur Charakterisierung von Oberflächen durchgeführt werden [Mai96, Mai97].

### 3.3 Die Vakuumanlage des Raumtemperatur-STM

Die Vakuumanlage des Raumtemperatur-STM (RT-STM) ist in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt. Sie besteht aus einer Analysenkammer (STM-Kammer) und einer Präparationskammer. Diese sind über eine Schleusenkammer und Plattenventil miteinander verbunden [Rup02]. Auf diese Weise wird ein Druckanstieg und somit eine Verschmutzung der Analysenkammer vermieden. Der Restgasdruck lag bei allen Messungen im Bereich von  $5 \cdot 10^{-11}$  bis  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Analysenkammer wird mittels einer Ionengetterpumpe und durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Titansublimationspumpe gepumpt. Zur Druckmessung diente eine Bayard-Alpert Messzelle. Zur Aufnahme von Restgasspektren dient ein Quadrupolmassenspektrometer. Zur Aufnahme von Restgasspektren dient ein Quadrupolmassenspektrometer.

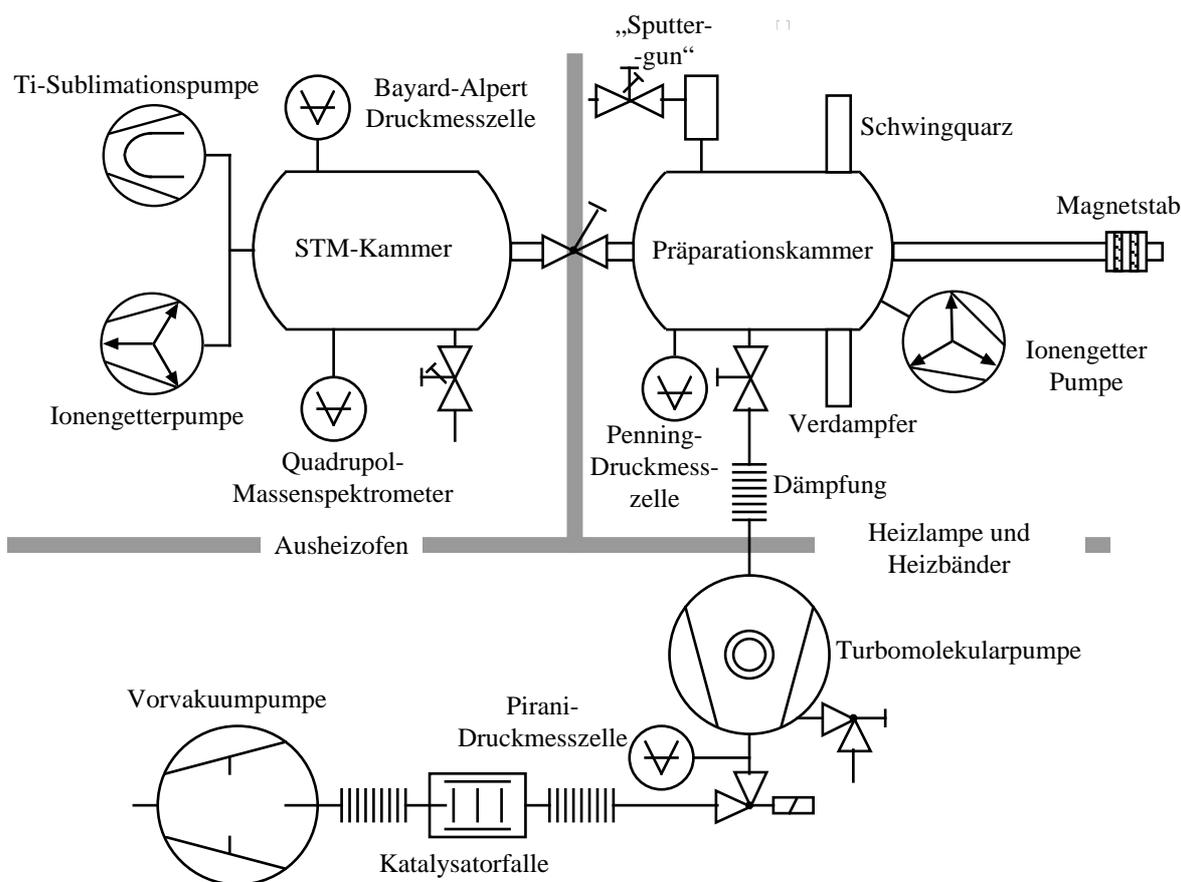


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Vakuumanlage des Raumtemperatur-STM [Rup02].

Vor jeder Messung wurde der Ru(0001)-Kristall in der Präparationskammer durch Zerstäuben der Oberfläche (Sputtern) mit Argonionen gereinigt. Der Argonionenstrahl wurde durch Gasionisation erzeugt, über eine Hochspannung beschleunigt und durch Ablenkplattenpaare rasterweise über den Kristall geführt. Ihre kinetische Energie betrug jeweils 2 keV. Der Targetstrom lag im Bereich von 1-1,5  $\mu\text{A}$ . Es wurde je nach Grad der Verunreinigung zwischen 15 und 30 min. gesputtert. Anschließend wurde der Ru-Kristall zum Ausheilen der Sputtergräben einige Minuten bei 1170 K getempert. Dafür stand eine Elektronenstrahlheizung zur Verfügung. Die aktuelle Proben temperatur wird über ein Thermoelement gemessen, das zur Regelung des Filamentstromes herangezogen wird [Gru97]. Danach wurde Chrom mittels Elektronenstrahl-Verdampfer (EFM 3 von OMICRON), wie bei den Versuchen in Erlangen, auf den Ru-Kristall aufgedampft. Es wurden Aufdampfraten in einem Bereich von 0,40-0,45  $\text{\AA}/\text{min}$ . gewählt und wiederum mit einem Schwingquarz kontrolliert. Sie waren jeweils auf  $\pm 0,02 \text{\AA}/\text{min}$ . genau. Die Probe konnte

im Anschluss mittels der Elektronenstrahlheizung bei einer gewünschten Temperatur getempert werden. Mittels Magnetstab konnte die Probe nun von der Präparationskammer in die Analysenkammer transferiert werden, und mit Hilfe einer Greifzange (engl. Wobblestick) vom Magnetstab ins Kühlregal. Darin kühlte die Probe auf Raumtemperatur ab, um die gleiche Temperatur wie der Probenhalter im STM zu besitzen. Sonst wäre der thermische Drift bei den STM-Messungen zu hoch. Der Wobblestick dient ferner zum Transfer zwischen Kühlregal (Probenregal) und STM.

In der Analysenkammer befinden sich neben dem Ultrahochvakuum-RT-STM (Micro-STM der Firma OMICRON), das für hochauflösende Messungen an Metalloberflächen optimiert wurde, noch Geräte für AES-, LEED-, XPS- und ISS-Messungen. Als Spitze wurde ein elektrochemisch in 5%-iger KOH-Lauge geätzter Wolframdraht verwendet. Sie wird nach Einbringen ins Vakuum der Präparationskammer mittels  $\text{Ar}^+$ -Sputtern nachpräpariert, um eine fürs Tunneln geeignete einatomige Spitze zu erhalten. Zur Dämpfung der von außen auf die Anlage einwirkenden Schwingungen ist zum einen der gesamte Rezipient während der STM-Messungen freischwingend an fünf Federn, kombiniert mit Sylomer-Platten, gelagert. Des Weiteren ruht die eigentliche STM-Einheit in der Analysenkammer auf einem Stapel aus abwechselnden Lagen von scheibenförmigen Massen und Vitonringen. Dadurch wird eine Schwingungsisolierung des Spitze-Proben-Systems um mindestens einen Faktor  $10^6$  erreicht. Es können so Korrugationsunterschiede der Kristalloberfläche von wenigen pm aufgelöst werden.

---

## Charakterisierung des Molekularstrahls

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Molekularstrahl wurde bereits sehr ausführlich in den Referenzen [Gem98, Kne99a, Trä02] diskutiert. Die darin enthaltene Charakterisierung des Molekularstrahls bezog sich im Wesentlichen auf eine Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von 50  $\mu\text{m}$ . Die in Kapitel 5.2.3 vorgestellten Haftfaktormessungen wurden aber mit einer 100  $\mu\text{m}$ -Düse durchgeführt, weshalb in Abschnitt 4.2 noch einmal auf die Charakteristik des Molekularstrahls eingegangen werden soll. Dazu sind Flugzeitmessungen nötig, deren Auswertung im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

## 4.1 Auswertung der Flugzeitspektren

Um die Energieverteilung des Molekularstrahls zu ermitteln, wurden Flugzeitmessungen durchgeführt. Die jeweiligen Molekularstrahlen wurden dabei mit Hilfe eines Choppers (siehe Kapitel 3) in Teilchenpakete der Länge  $28 \mu\text{s}$  zerlegt. Der Abstand zweier aufeinander folgender Pakete betrug  $2,5 \text{ ms}$  und die gesamte Flugstrecke  $834 \pm 2 \text{ mm}$ . Die erhaltenen Flugzeitspektren konnten in sehr guter Näherung durch eine strömende Maxwell-Verteilung  $f(t)$  beschrieben werden [siehe Gleichung (2.172) mit  $v = s/t$ ]:

$$f(v = s/t) = C \left( \frac{s/t}{v_w} \right)^2 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{s/t - w}{v_w} \right)^2 \right]. \quad (4.1)$$

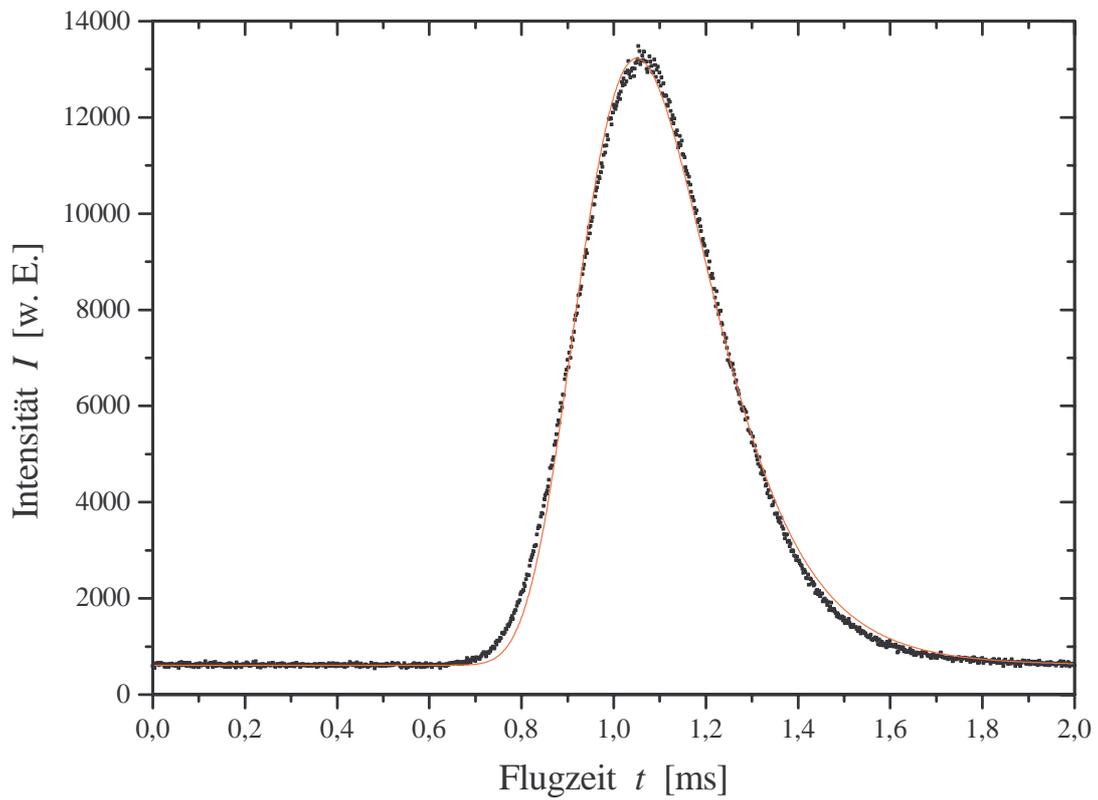
Darin ist  $t$  die Flugzeit,  $s$  die Flugstrecke,  $w$  die Strömungsgeschwindigkeit der Maxwell-Verteilung,  $v_w$  die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Parallelbewegung, die ein Maß für die energetische Breite ist, und  $C$  eine Normierungskonstante.

Als Beispiele für einen nieder- und hochenergetischen Fall sind in Abbildung 4.1 und 4.2 die CO-Flugzeitspektren (Signalintensität  $I$  des Detektors gegen Flugzeit  $t$ ) für einen frei expandierenden CO-Molekularstrahl bei Raumtemperatur und eines frei expandierenden Gasgemisches von CO und He im Verhältnis CO:He = 2:101 bei einer Quelltemperatur  $T_0$  von 1930 K wiedergegeben. Es ist jeweils der zugehörige Maxwell-Fit eingezeichnet. Im niederenergetischen Fall (längere Flugzeiten) ist die Übereinstimmung zwischen gemessenem Spektrum und Fit hervorragend. Im hochenergetischen Fall tritt bei Flugzeiten größer als  $0,25 \text{ ms}$  eine leichte Abweichung auf. Dies ist dadurch zu erklären, dass Teilchen, die vom Gehäuse des Ionisationsraumes in diesen hineinreflektiert werden, durch den Stoß Energie verlieren und somit zeitverzögert detektiert werden. Aufgrund der energieabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit macht sich dieser Effekt vor allem bei hohen Strahlenergien bemerkbar. Da die Orginalspektren  $I(t)$  gut mit den angepassten Maxwell-Verteilungen  $f(s/t)$  übereinstimmen, wurden für die weiteren Auswertungen, d.h. die Bestimmung der mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin} \rangle$ , der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $\langle w \rangle$  und der Paralleltemperatur  $T_{||}$ , die (vom Untergrund bereinigten) Orginalspektren verwendet.

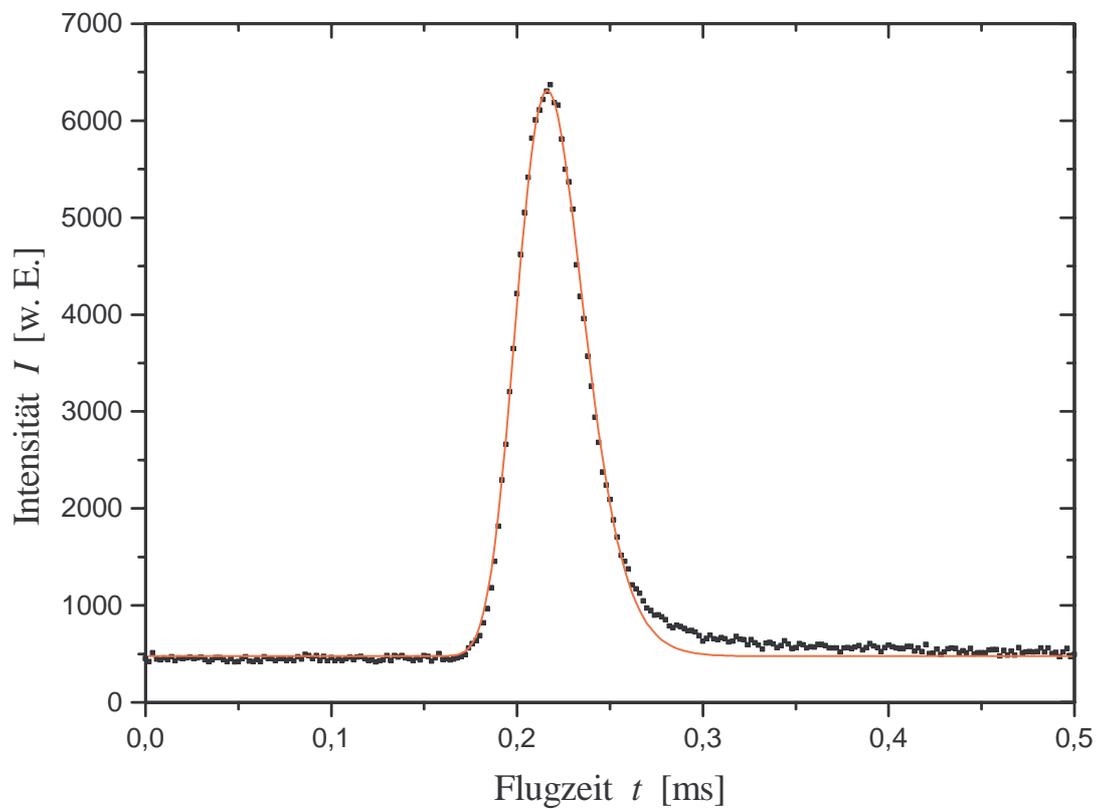
Das Quadrupolmassenspektrometer, mit dem die Teilchen detektiert wurden, misst die Teilchendichte im Ionisationsraum. Für die Haftformmessungen ist aber der Teilchenfluss auf die Probenoberfläche und damit die Teilchenbewegung durch den Querschnitt des Molekularstrahls von Bedeutung. Die Flugzeitverteilung  $G(t)$  für eine Flussmessung erhält man aus der (gemessenen) Verteilung  $g(t)$  ( $= I(t)$ ) für eine Volumenmessung, indem man sie mit der Geschwindigkeit multipliziert bzw. durch die Flugzeit dividiert:

$$G(t) \propto v \cdot g(t) = \frac{s}{t} \cdot g(t) \propto \frac{g(t)}{t}. \quad (4.2)$$

Für die mittlere kinetische Energie  $\langle E_{kin} \rangle$ , die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\langle w \rangle$  und die Paralleltemperatur  $T_{||}$  gelten folgende Zusammenhänge:



**Abbildung 4.1:** Flugzeitspektrum eines frei expandierenden CO-Molekularstrahls bei Raumtemperatur und dazugehöriger Maxwell-Fit (mit  $w = 763$  m/s und  $v_w = 158$  m/s).



**Abbildung 4.2:** CO-Flugzeitspektrum eines frei expandierenden Gasgemisches von CO und He im Verhältnis CO:He = 2:101 bei einer Quelltemperatur  $T_0$  von 1930 K und dazugehöriger Maxwell-Fit (mit  $w = 3804$  m/s und  $v_w = 458$  m/s).

$$\langle E_{kin} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \frac{s^2}{t^2} \right\rangle = \frac{ms^2}{2} \left\langle \frac{1}{t^2} \right\rangle = \frac{ms^2}{2} \cdot \frac{\int_0^\infty \frac{1}{t^2} G(t) dt}{\int_0^\infty G(t) dt} = \frac{ms^2}{2} \cdot \frac{\int_0^\infty \frac{g(t)}{t^3} dt}{\int_0^\infty \frac{g(t)}{t} dt} \quad (4.3)$$

$$\langle w \rangle = \left\langle \frac{s}{t} \right\rangle = s \left\langle \frac{1}{t} \right\rangle = s \cdot \frac{\int_0^\infty \frac{1}{t} G(t) dt}{\int_0^\infty G(t) dt} = s \cdot \frac{\int_0^\infty \frac{g(t)}{t^2} dt}{\int_0^\infty \frac{g(t)}{t} dt} \quad (4.4)$$

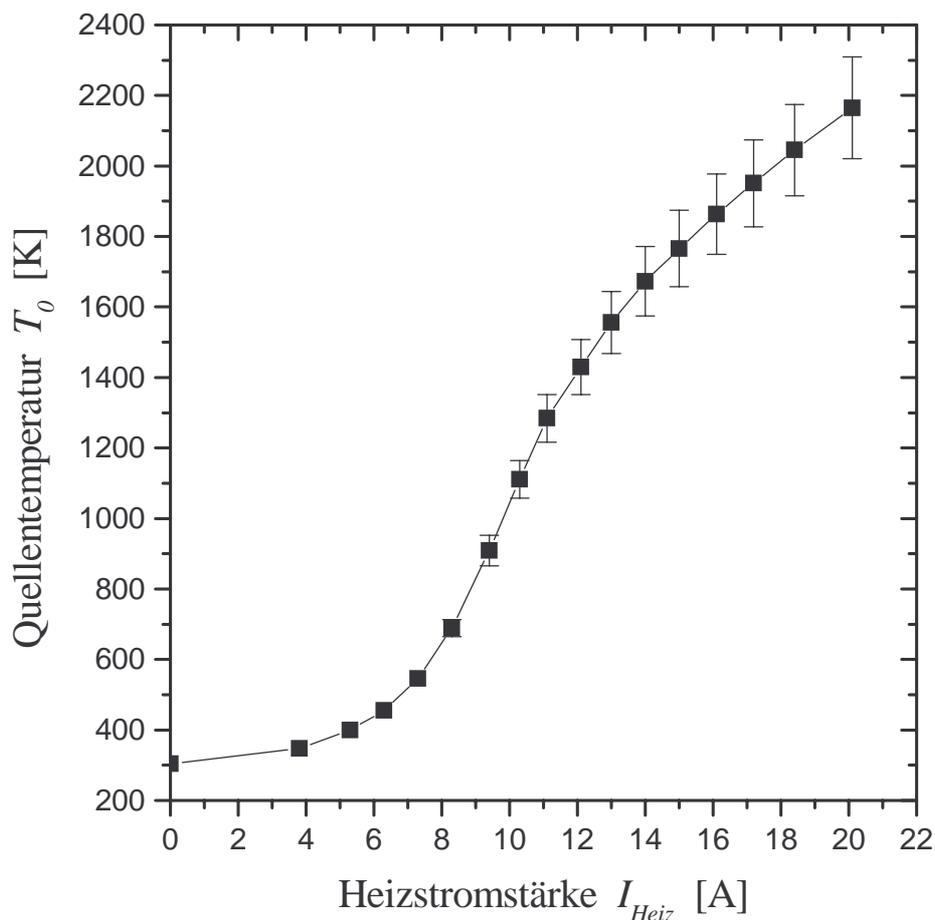
$$T_{\parallel} = \frac{2E_{\parallel}}{k} = \frac{m}{k} \cdot \frac{\int_0^\infty \left( \frac{s}{t} - \langle w \rangle \right)^2 G(t) dt}{\int_0^\infty G(t) dt} = \frac{m}{k} \cdot \frac{\int_0^\infty \left( \frac{s}{t} - \langle w \rangle \right)^2 \frac{g(t)}{t} dt}{\int_0^\infty \frac{g(t)}{t} dt} \quad (4.5)$$

In der letzten Gleichung ist  $m$  die Masse der Strahlteilchen und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Sie ist gleichzeitig die Definitionsgleichung der Paralleltemperatur  $T_{\parallel}$  [Bas81]. Je breiter ein Flugzeitspektrum ist, desto größer ist  $T_{\parallel}$ . Für einen Maxwell-Strahl gilt [Ber92]:

$$T_{\parallel}^{Maxwell} = \left( 4 - \frac{9\pi}{8} \right) \cdot T_0 \approx \frac{T_0}{2}. \quad (4.6)$$

## 4.2 Charakteristik des Molekularstrahls

In den Tabellen 4.1 und 4.3 sind für einen ungeseedeten, geheizten CO-Molekularstrahl die Werte für  $\langle E_{kin} \rangle$ ,  $\langle w \rangle$  und  $T_{\parallel}$  aufgeführt, in der ersten für eine Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  und in der zweiten mit einem von 100  $\mu\text{m}$ . Ferner sind hierin noch neben den Werten für die jeweilige Heizstromstärke  $I_{Heiz}$ , der Quelltemperatur  $T_0$  (aus Abbildung 4.3 entnommen) und des Drucks  $p_0$  in der Quelle (Düse), die Werte für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Parrallelbewegung  $v_w$  aus Gleichung (2.145) mit  $T = T_{\parallel}$ , das hydrodynamischen Geschwindigkeitsverhältnisses  $S_{\parallel}$  aus Gleichung (2.158) und der Mach-Zahl  $M_a$  aus Gleichung (2.159) eingetragen. Darüber hinaus ist zu Vergleichszwecken noch das Endgeschwindigkeitsverhältnis  $S_{\infty}$  nach Gleichung (2.167) angegeben. Dabei wurde für den Durchmesser der starren Kugeln  $a$  der Moleküldurchmesser von CO (2,902  $\text{\AA}$  nach [May70b]) eingesetzt. In den Tabellen 4.2 und 4.4 sind analog zu den Tabellen 4.1 und 4.3 die charakteristischen Werte für einen geseedeten und geheizten CO-Molekularstrahl aufgelistet. Allerdings ist die Formel für  $S_{\infty}$  nicht für Gasgemische gültig, weshalb dessen Werte nicht mehr angegeben sind. Dafür sind zum Vergleich die Werte für die maximal erreichbare Geschwindigkeit  $\bar{w}_{max}$  (aus Gleichung (2.178)) und kinetische Energie  $E_{max}$  (aus Gleichung (2.179)) des geseedeten Strahls angegeben. Die nicht glatten Werte für die in den Tabellen angegeben He-Flüsse kommen dadurch zustande, dass bei He ein Korrekturfaktor von 1,443 des Gasflussreglers [MKS98] berücksichtigt werden muss, bei CO ist dieser nicht nötig. Die zu den Tabellen gehörenden Energiespektren sind in den Abbildungen 4.4 bis 4.9 zu finden.



**Abbildung 4.3:** Eichkurve für die Bestimmung der Quelltemperatur aus der Heizstromstärke der Düse [Gem98, Kne99a]).

Aus den Tabellen bzw. Abbildungen können folgende Eigenschaften bezüglich des verwendeten CO-Molekularstrahls herausgelesen werden:

- Die kinetische Energie ist um so größer, je höher die Quelltemperatur ist und je mehr Helium sich im Gasmisch befindet, wobei durch Beimischen von He eine größere Steigerung der kinetischen Energie erreicht wird als durch das Heizen der Düse.
- Die Paralleltemperatur nimmt mit zunehmendem Seedingverhältnis ab (siehe unteren Teil der Tabelle 4.4) und mit steigender Quelltemperatur zu.
- Die Höhe des Quellendruckes  $p_0$  (und damit die Größe des Teilchenflusses) hat keinen Einfluss auf den Betrag der kinetischen Energie (vergleiche die erste und zweite Zeile in Tabelle 4.4), aber sehr wohl auf die Paralleltemperatur. Diese ist kleiner je höher  $p_0$  ist (siehe Gleichung (2.167) mit  $T_{\parallel} \propto 1/S$ ).
- Für die kinetische Energie ist es auch unerheblich, welchen Durchmesser die Düsenöffnung besitzt (vergleiche dazu Tabelle 4.1 mit Tabelle 4.3 bzw. Tabelle 4.2 mit Tabelle 4.4 mittlerer Teil).
- Die Paralleltemperatur nimmt leicht mit größer werdendem Durchmesser der Düsenöffnung ab (siehe Gleichung (2.167) mit  $T_{\parallel} \propto 1/S$ ). Bei gleichem Teilchenfluss ist aber der Druck in der Düse  $p_0$  bei kleinerer Düsenöffnung höher, so dass in diesem Fall  $T_{\parallel}$  bei

größerem Düsendurchmesser trotzdem höher ist als bei kleinerem (vergleiche die erste Zeile in Tabelle 4.1 mit der ersten und zweiten Zeile in Tabelle 4.3).

Die für  $\langle E_{kin} \rangle$  gemachten Aussagen gelten natürlich auch analog für  $\langle w \rangle$ , wie auch die für  $T_{\parallel}$  angeführten Bemerkungen in entsprechender Weise für  $v_w$  zutreffen und in umgekehrtem Sinn für  $M_a$  und  $S$  bzw.  $S_{\infty}$ . Die hier vorgestellten Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen in [Gem98, Kne99a] erhaltenen Daten überein.

Obige Aussagen werden einem noch einmal sehr anschaulich in Abbildung 4.10 vor Augen geführt. Darin sind für die in den Tabellen 4.1 bis 4.4 enthaltenen Paralleltemperaturen als Funktion der mittleren kinetischen Energie aufgetragen. Um die kinetische Energie eines Molekularstrahls zu erhöhen bei gleichzeitiger Reduzierung der Paralleltemperatur und damit der Energiebreite muss die Seeding-Technik verwendet werden. Da aber mit ihr allein nicht Energien über 0,4 eV erreicht werden können, muss zur Erzeugung höher energetischer Molekularstrahlen die Düse geheizt werden, was allerdings dann zu einer Zunahme der Paralleltemperatur führt. Ein Heizen der Quelle (Düse) allein führt zu einem raschen Ansteigen der Paralleltemperatur. Bei einer kinetischen Energien von 0,35 eV, d.h. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1520 m/s, betrug die Paralleltemperatur bereits 440 K, was einer Geschwindigkeit der CO-Teilchen in der Parallelbewegung von 510 m/s entspricht (vergleiche Tabelle 4.1 letzte Zeile). Durch Übergang zu einem höheren Anteil an Trägergas bei gleicher Quelltemperatur sinkt die Paralleltemperatur, wie dies aus dem Sprung der Kurve für die 100  $\mu\text{m}$ -Düse im geheizten und geseedeten Fall in Abbildung 4.10 deutlich zu ersehen ist (siehe auch die dazugehörigen Werte aus Tabelle 4.4 mittlerer und unterer Teil). Daher wurde für die Erzeugung von Molekularstrahlen verschiedener kinetischer Energien zuerst die Seeding-Technik angewandt und zur weiteren Steigerung der Energie ein mit hohem Anteil an Trägergas (He) geseedeter Strahl geheizt.

Der in den Tabellen 4.1 und 4.3 eingetragene theoretische Wert des hydrodynamischen Geschwindigkeitsverhältnisses  $S_{\infty}$  stimmt im Falle der 100  $\mu\text{m}$ -Düse sehr gut mit dem gemessenen Wert von  $S_{\parallel}$  für niedrige Energien überein. Lediglich für höhere Energien beträgt die Abweichung 11%. Bei der 50  $\mu\text{m}$ -Düse beträgt sie 20-28%, je nach Energie. Die in den Tabellen 4.2 und 4.4 aufgeführten Werte für die mittlere kinetische Energie  $\langle E_{kin} \rangle$  stimmen mit der nach der Theorie maximal möglichen Energie  $\bar{E}_{max}$  bei beiden Düsen für niedrige Energien sehr gut überein (Abweichung im Bereich von 1-3%). Bei hohen Energien reichen die gemessenen Energien immerhin noch bis auf mindestens 75% an die maximal nach der Theorie möglichen Werte heran. Der Grund für die Abweichung liegt in der unvollständigen Kopplung der beiden Gase CO und He, was ihre Endgeschwindigkeiten unterschiedlich sein lässt (velocity slip, siehe Diskussion am Ende von Kapitel 2.7.5). Selbst für die höchste realisierte Energie von 2,15 eV (letzte Zeile in Tabelle 4.4) ist die Paralleltemperatur von 328 K immer noch fast nur ein Drittel so hoch, wie die eines Maxwell-Strahls (899 K nach Gleichung (4.6)) bei gleicher Quelltemperatur von 1930 K.

Für die in Kapitel 5.2.3.2 vorgestellten Haftfaktor-Messungen stand eine Quelle mit Düsendurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  zur Verfügung. Die mittleren kinetischen Energien der dabei verwendeten Molekularstrahlen betragen 0,092 / 0,26 / 0,37 / 0,58 / 1,30 / 1,75 und 2,15 eV (siehe Tabelle 4.4).

**Tabelle 4.1:** Wertetabelle zur Charakterisierung des reinen CO-Molekularstrahls bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 50  $\mu\text{m}$ . Der Teilchenfluss betrug jeweils 2 sccm.

$I_{\text{Heiz}}$ [A]	$T_0$ [K]	$p_0$ [bar]	$\langle E_{\text{kin}} \rangle$ [eV]	$\langle w \rangle$ [m/s]	$T_{\parallel}$ [K]	$v_w$ [m/s]	$M_a$	$S_{\parallel}$	$S_{\infty}$
0	295	0,23	0,093	790	57	180	3,6	4,3	5,3
4	350	0,25	0,10	840	73	210	3,4	4,0	5,2
5	390	0,26	0,11	870	82	220	3,3	4,0	5,1
6	440	0,28	0,12	920	96	240	3,2	3,8	5,0
7	520	0,30	0,14	970	120	260	3,1	3,7	4,9
8	650	0,33	0,17	1050	150	300	3,0	3,6	4,7
9	830	0,38	0,20	1150	200	340	2,8	3,4	4,6
10	1040	0,42	0,23	1240	250	380	2,7	3,2	4,4
11	1260	0,46	0,27	1330	300	420	2,7	3,2	4,3
12	1420	0,48	0,30	1390	340	450	2,6	3,1	4,2
13	1560	0,51	0,32	1450	390	480	2,5	3,0	4,2
14	1670	0,53	0,34	1490	420	500	2,5	3,0	4,1
15	1770	0,57	0,35	1520	440	510	2,5	3,0	4,1

**Tabelle 4.2:** Wertetabelle zur Charakterisierung des geseedeten CO-Molekularstrahls bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 50  $\mu\text{m}$ . Der Teilchenfluss von CO betrug jeweils 2 sccm und der von He 72 sccm.

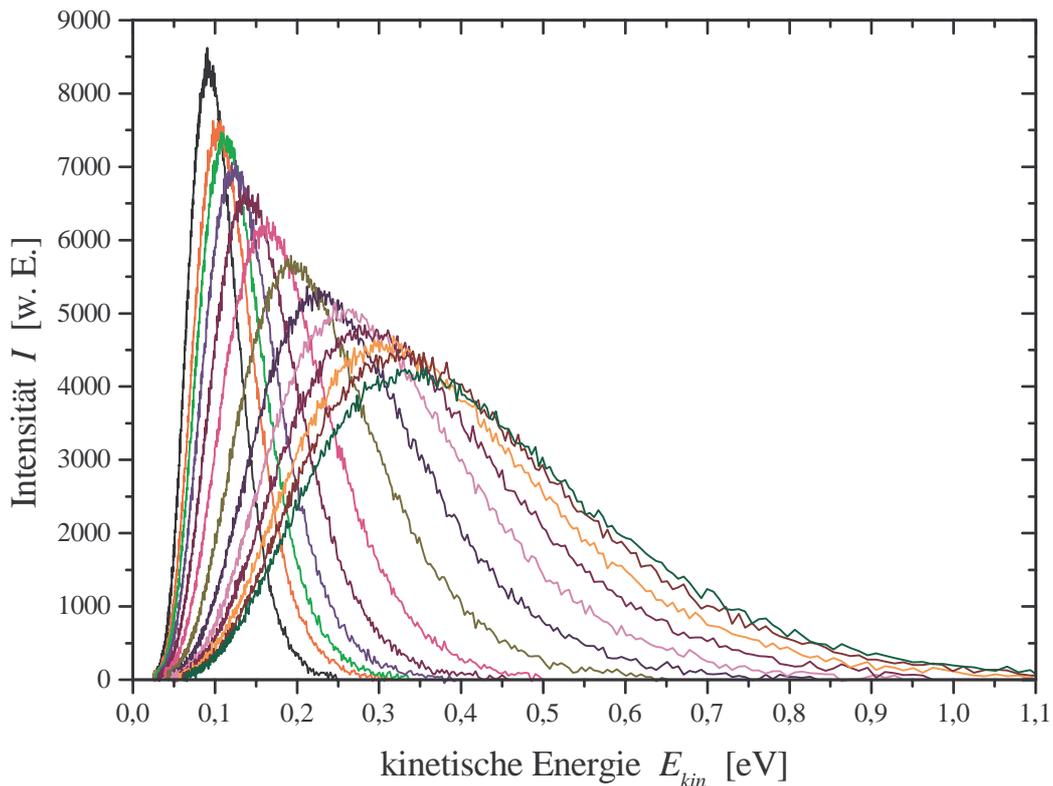
$I_{\text{Heiz}}$ [A]	$T_0$ [K]	$p_0$ [bar]	$\langle E_{\text{kin}} \rangle$ [eV]	$E_{\text{max}}$ [eV]	$\langle w \rangle$ [m/s]	$\bar{w}_{\text{max}}$ [m/s]	$T_{\parallel}$ [K]	$v_w$ [m/s]	$M_a$	$S_{\parallel}$
0	295	2,72	0,40	0,39	1650	1630	15	97	14,3	17,1
4	350	2,90	0,45	0,46	1750	1780	19	110	13,6	16,2
5	390	3,00	0,48	0,51	1809	1880	23	120	12,9	15,4
6	440	3,14	0,52	0,58	1890	1990	26	130	12,7	15,2
7	520	3,32	0,58	0,68	1990	2170	33	140	11,9	14,2
8	650	3,60	0,67	0,85	2140	2420	44	160	11,1	13,2
9	830	3,94	0,80	1,1	2340	2740	63	190	10,1	12,1
10	1040	4,39	0,96	1,4	2560	3070	100	250	8,7	10,4
11	1260	4,90	1,2	1,7	2820	3380	170	320	7,4	8,9
12	1420	5,25	1,3	1,9	3030	3580	230	370	6,9	8,2
13	1560	5,57	1,5	2,0	3190	3760	300	420	6,4	7,6
14	1670	5,94	1,6	2,2	3330	3890	290	420	6,4	8,0
15	1770	6,19	1,7	2,3	3440	4000	350	460	6,3	7,6
16	1850	6,36	1,8	2,4	3540	4090	430	510	5,8	7,0

**Tabelle 4.3:** Wertetabelle zur Charakterisierung des reinen CO-Molekularstrahls bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 100  $\mu\text{m}$ .

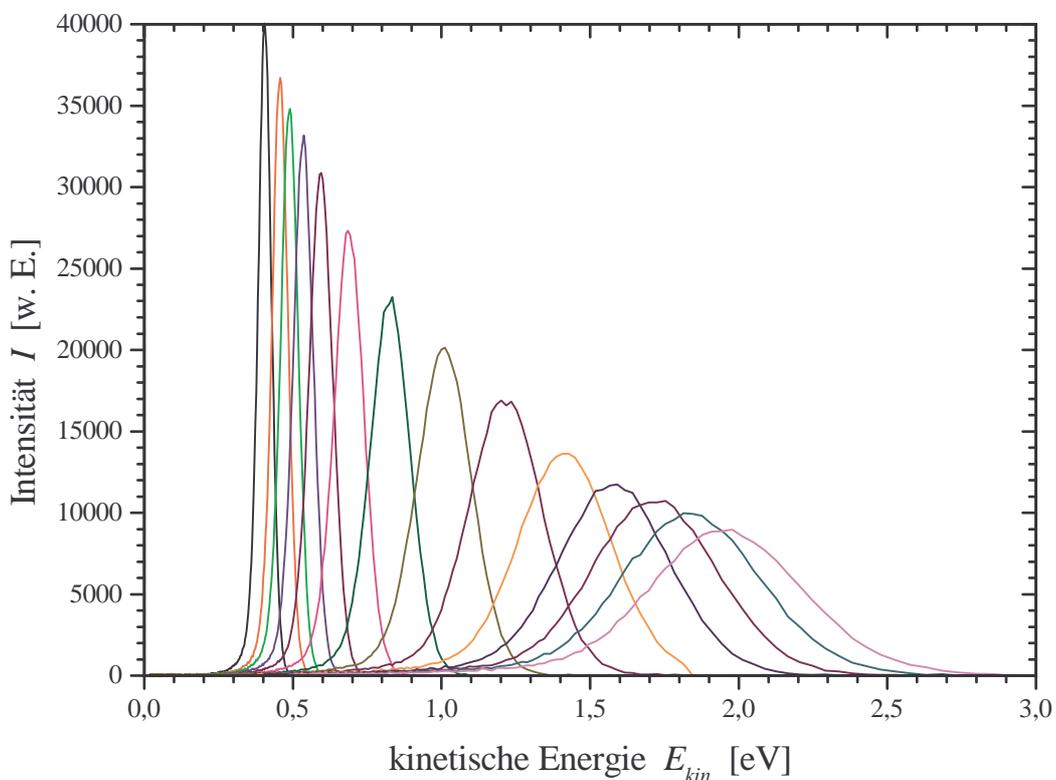
Fluss [sccm]	$I_{\text{Heiz}}$ [A]	$T_0$ [K]	$p_0$ [bar]	$\langle E_{\text{kin}} \rangle$ [eV]	$\langle w \rangle$ [m/s]	$T_{\parallel}$ [K]	$v_w$ [m/s]	$M_a$	$S_{\parallel}$	$S_{\infty}$
5	0	295	0,08	0,092	790	42	160	4,2	5,0	4,8
2	0	295	0,04	0,091	780	69	200	3,2	3,8	3,9
2	5	390	0,04	0,12	870	99	240	3,0	3,6	3,6
2	7	520	0,06	0,15	980	140	290	2,8	3,4	3,8
2	10	1040	0,08	0,25	1290	240	380	2,9	3,4	3,5
2	11	1260	0,09	0,29	1370	370	470	2,4	2,9	3,3
2	13	1560	0,10	0,34	1480	450	520	2,4	2,8	3,2
2	15	1770	0,11	0,38	1570	520	560	2,4	2,8	3,2

**Tabelle 4.4:** Wertetabelle zur Charakterisierung des geseedeten CO-Molekularstrahls bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 100  $\mu\text{m}$ .

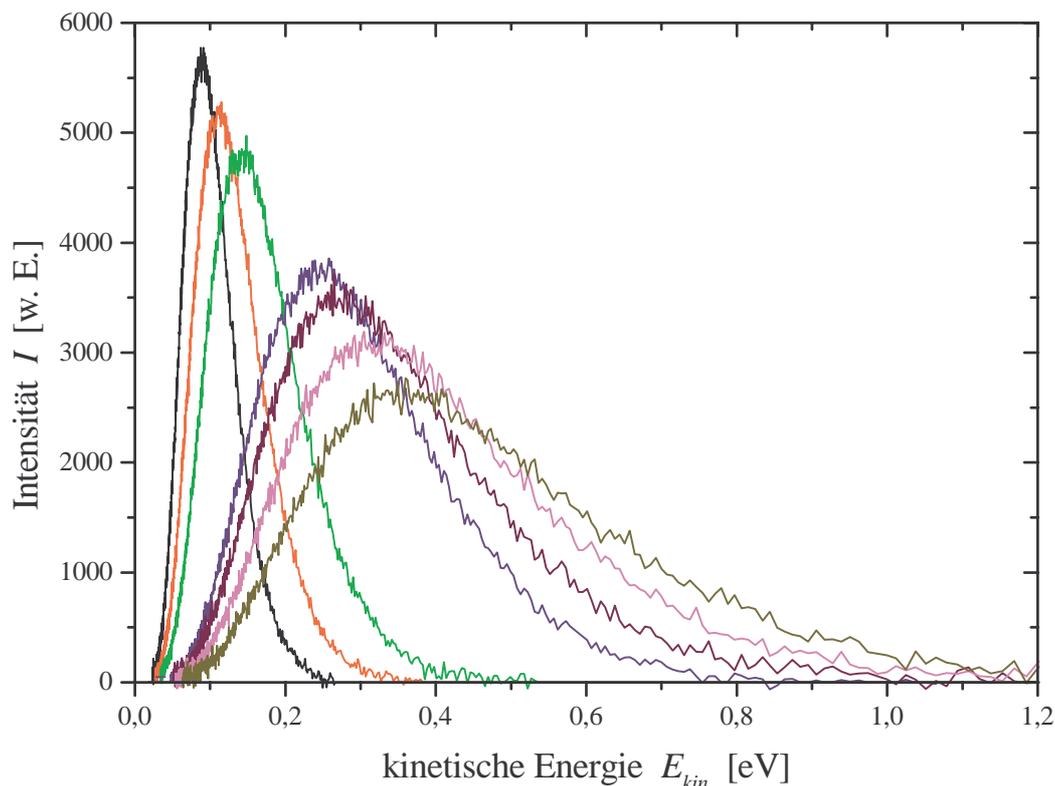
Fluss CO:He [sccm]	$I_{\text{Heiz}}$ [A]	$T_0$ [K]	$p_0$ [bar]	$\langle E_{\text{kin}} \rangle$ [eV]	$E_{\text{max}}$ [eV]	$\langle w \rangle$ [m/s]	$\bar{w}_{\text{max}}$ [m/s]	$T_{\parallel}$ [K]	$v_w$ [m/s]	$M_a$	$S_{\parallel}$
5:0	0	295	0,08	0,092	0,089	790	780	42	160	4,2	5,0
5:22	0	295	0,20	0,19	0,23	1130	1250	31	140	7,0	8,4
5:26	0	295	0,23	0,25	0,24	1190	1290	29	130	7,5	9,0
5:29	0	295	0,25	0,22	0,25	1220	1320	27	130	8,0	9,5
5:36	0	295	0,29	0,24	0,27	1280	1360	24	120	8,8	10,5
5:43	0	295	0,33	0,26	0,29	1330	1400	22	120	9,6	11,4
5:51	0	295	0,38	0,28	0,30	1380	1440	21	110	10,2	12,1
5:58	0	295	0,42	0,29	0,31	1410	1460	20	110	10,8	12,9
5:72	0	295	0,50	0,31	0,33	1470	1510	18	110	11,7	14,0
2:72	0	295	0,44	0,37	0,39	1600	1630	21	110	11,8	14,1
2:72	4	350	0,48	0,43	0,46	1720	1780	28	130	10,9	13,1
2:72	7	520	0,57	0,58	0,68	2000	2170	51	180	9,5	11,4
2:72	10	1040	0,84	1,08	1,37	2710	3070	180	330	6,9	8,2
2:72	11	1260	0,93	1,30	1,65	2980	3380	240	380	6,6	7,9
2:72	13	1560	1,03	1,55	2,05	3250	3760	350	450	6,0	7,2
2:72	15	1770	1,11	1,75	2,32	3450	4000	450	520	5,6	6,7
2:87	0	295	0,52	0,39	0,40	1630	1650	17	100	13,6	16,2
2:87	15	1770	1,31	1,88	2,37	3580	4040	310	430	7,0	8,3
2:87	16	1850	1,35	1,99	2,48	3680	4130	340	450	6,9	8,2
2:94	16	1850	1,45	2,01	2,47	3710	4130	320	440	7,1	8,5
2:94	17	1930	1,49	2,11	2,61	3800	4240	340	450	7,1	8,5
2:101	17	1930	1,60	2,15	2,63	3840	4260	330	440	7,3	8,7



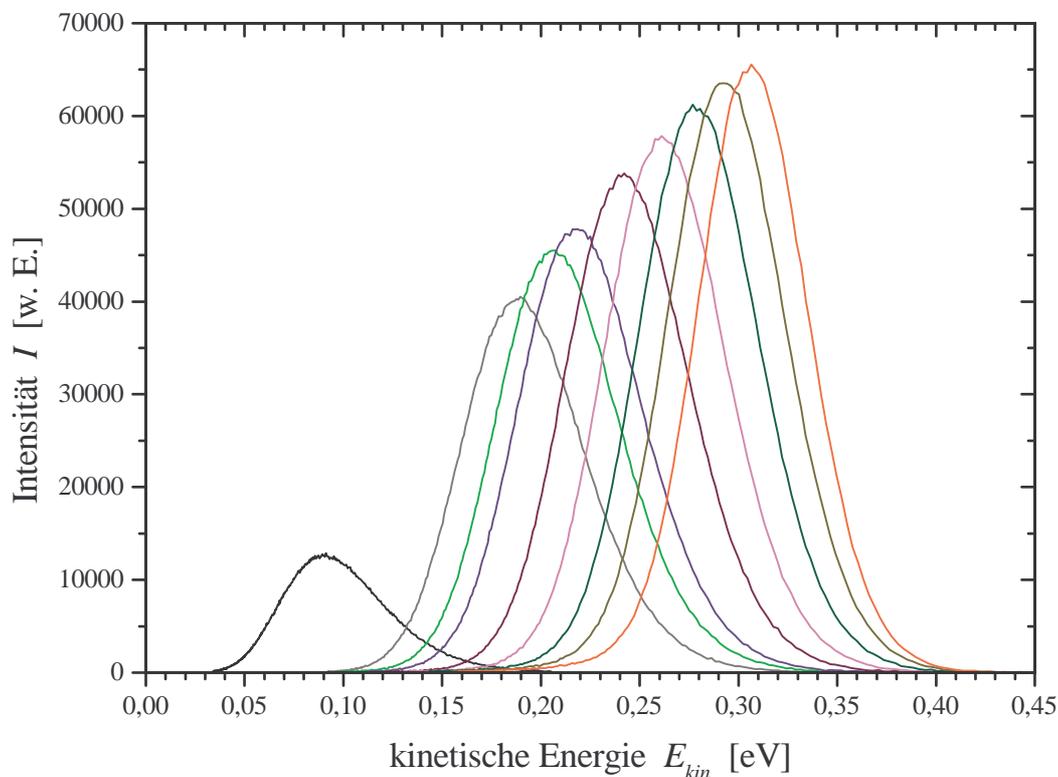
**Abbildung 4.4:** Energieverteilung des frei expandierenden CO-Molekularstrahls für Heizstromstärken  $I_{Heiz}$  der Düse von 0, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 und 15 A (von links nach rechts) bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 50  $\mu\text{m}$  (vergleiche Tabelle 4.1). Der CO-Fluss betrug jeweils 2 sccm.



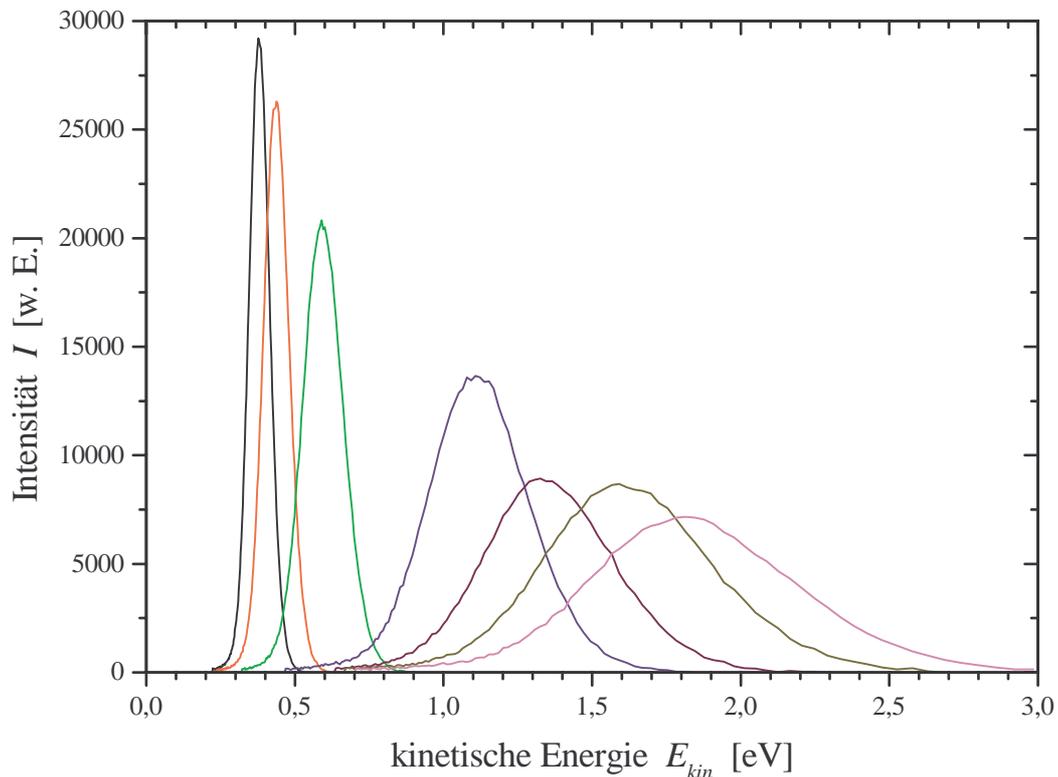
**Abbildung 4.5:** Energieverteilung eines frei expandierenden Gasgemisches von CO und He für Heizstromstärken  $I_{Heiz}$  der Düse von 0, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16 A (von links nach rechts) bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 50  $\mu\text{m}$  (vergleiche Tabelle 4.2). Der Teilchenfluss von CO betrug jeweils 2 sccm und der von He 72 sccm.



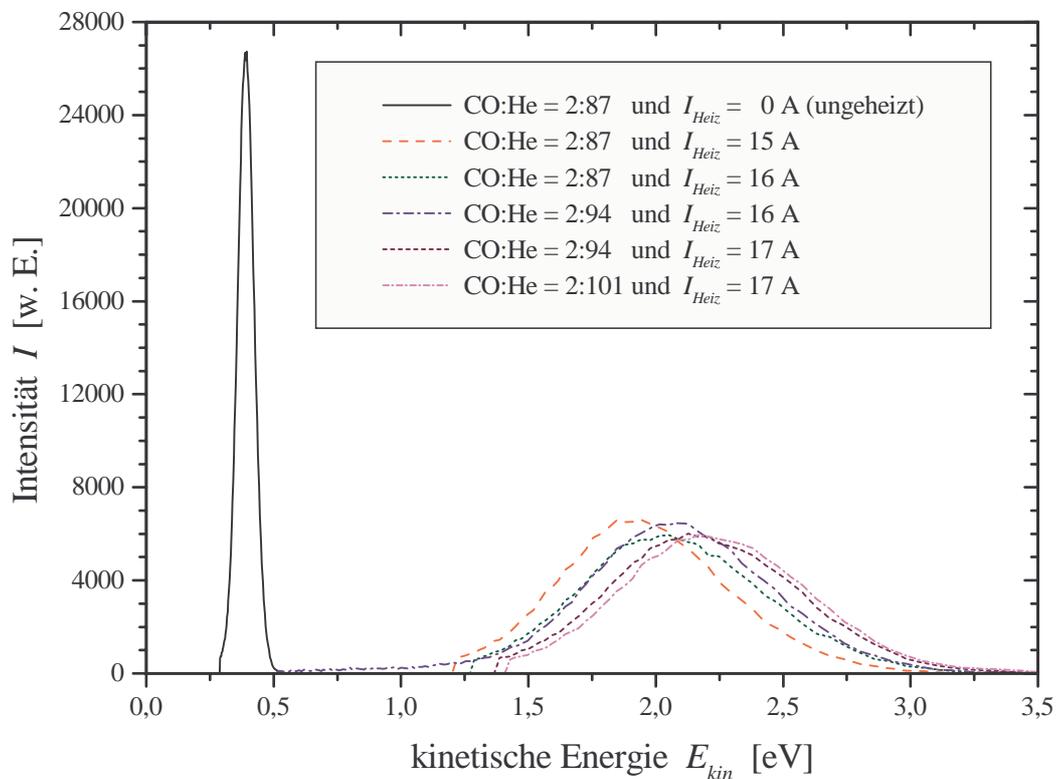
**Abbildung 4.6:** Energieverteilung des frei expandierenden CO-Molekularstrahls für Heizstromstärken  $I_{Heiz}$  der Düse von 0, 5, 7, 10, 11, 13 und 15 A (von links nach rechts) bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 100  $\mu\text{m}$  (vergleiche Tabelle 4.3). Der CO-Fluss betrug jeweils 2 sccm.



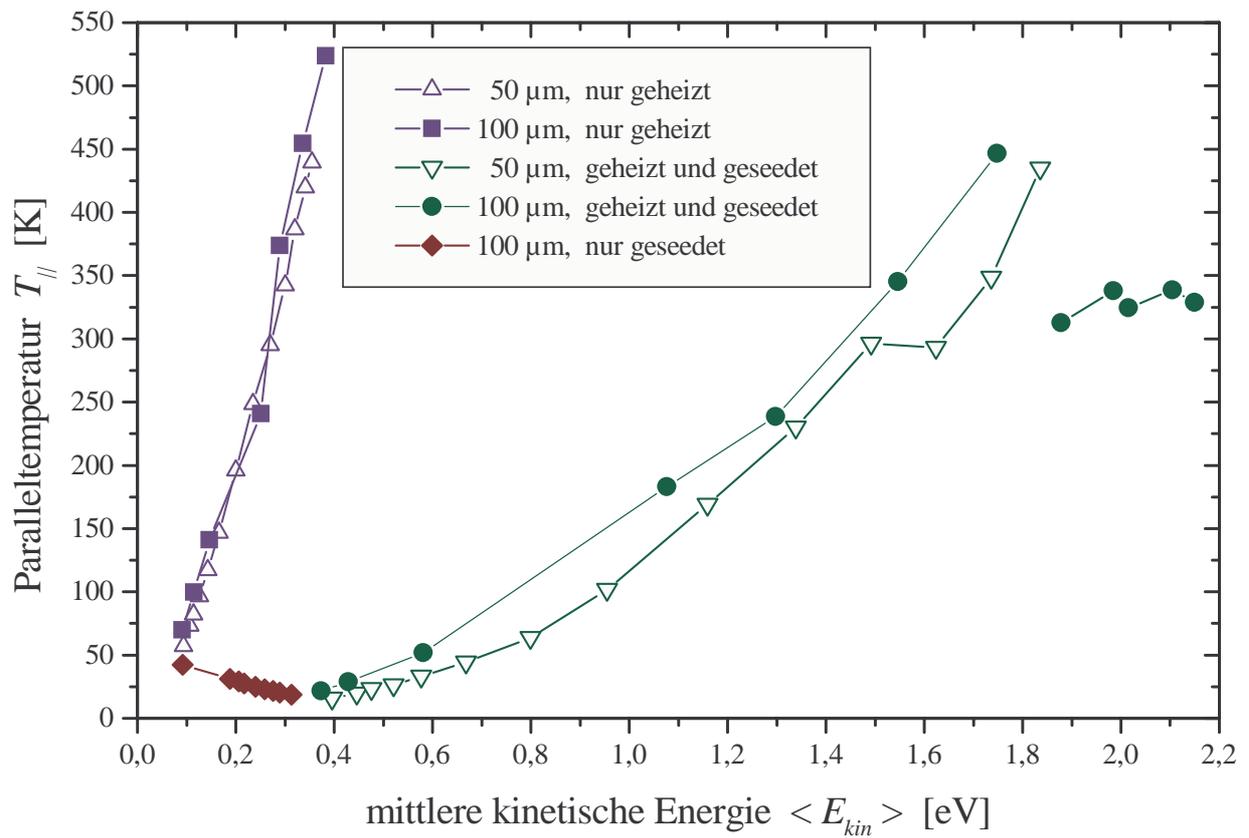
**Abbildung 4.7:** Energieverteilung eines frei expandierenden Gasgemisches von CO und He bei Raumtemperatur für verschiedene Seedingverhältnisse bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von 100  $\mu\text{m}$  (vergleiche Tabelle 4.4 oberer Teil). Der Teilchenfluss von CO betrug jeweils 5 sccm und der von He 0, 22, 26, 29, 36, 43, 51, 58 und 72 sccm (von links nach rechts).



**Abbildung 4.8:** Energieverteilung eines frei expandierenden Gasgemisches von CO und He für Heizstromstärken  $I_{Heiz}$  der Düse von 0, 4, 7, 10, 11, 13 und 15 A (von links nach rechts) bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von  $100 \mu\text{m}$  (vergleiche Tabelle 4.4 mittlerer Teil). Der Teilchenfluss von CO betrug jeweils 2 sccm und der von He 72 sccm.



**Abbildung 4.9:** Energieverteilung eines frei expandierenden Gasgemisches von CO und He für verschiedene Seedingverhältnisse CO:He und Heizstromstärken  $I_{Heiz}$  der Düse bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von  $100 \mu\text{m}$  (vergleiche Tabelle 4.4 unterer Teil).



**Abbildung 4.10:** Vergleich der Paralleltemperaturen  $T_{||}$  aus den Tabellen 4.1 bis 4.4 in Abhängigkeit der mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin} \rangle$ .

## **System Cr/Ru(0001)**

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf bimetallic Cr/Ru-Schichten zu studieren. Die erzielten Ergebnisse anhand von TPD-, Haftfaktor- und STM-Messungen werden im zweiten Teil dieses Kapitels vorgestellt und diskutiert. Um eindeutige Aussagen hinsichtlich der Adsorptions- und Desorptionskinetik machen zu können ist es unerlässlich, eine wohldefinierte Substratoberfläche vorliegen zu haben bzw. deren Aussehen, Beschaffenheit und Zusammensetzung zu kennen. Bevor die Adsorptions- und Desorptionsmessungen durchgeführt wurden, wurde deshalb das Wachstum von Chrom auf Ruthenium(0001) näher untersucht. Dies geschah mittels AES-, LEED-, STM- und TPD-Messungen, auf deren Ergebnisse nun im ersten Teil dieses Kapitels eingegangen wird.

## 5.1 Wachstum von Chrom auf Ruthenium(0001)-Kristallen

### 5.1.1 Einleitung

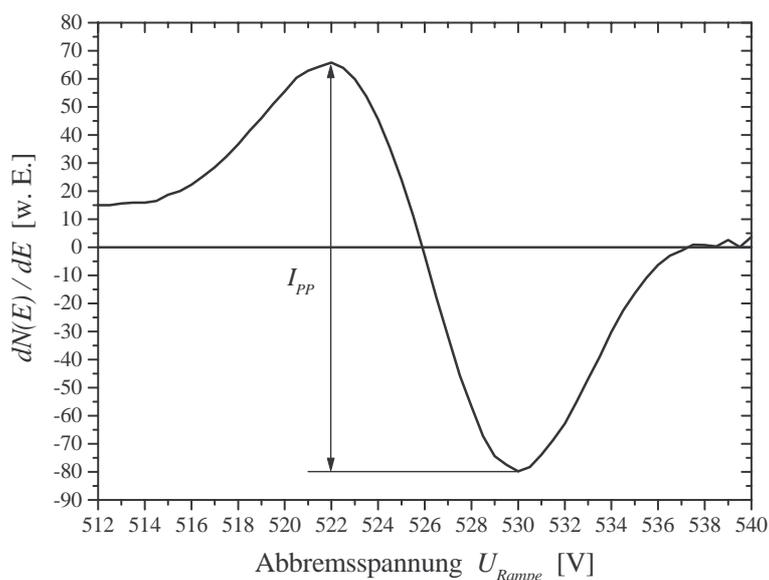
Das Wachstum von Chrom auf Ruthenium(0001)-Kristallen wurde bisher noch nicht untersucht. Die einzige diesbezügliche Untersuchung, die in der Literatur erwähnt wird, ist dem Wachstum und der Struktur von Chrom bei Raumtemperatur auf 120 Å dicken hcp(0001) Ru-Filmen auf einem Glimmersubstrat mittels RHEED (Reflection High-Energy Elektron Diffraction) und STM (Scanning Tunneling Microscopy) gewidmet [Alb98a, Alb98b]. Die dabei beobachtete (2×2)-Überstruktur stammt von O<sub>2</sub>-Verunreinigungen auf der Oberfläche [Alb03]. Der Ru-Film wurde dabei mit einer Aufdampftrate von 0,1 Å/s bei einer Temperatur von 923 K auf dem Glimmersubstrat aufgebracht. Das RHEED-Bild der Ru(0001)-Oberfläche zeigt eine sechszählige Oberflächensymmetrie und ein charakteristisches Verhältnis der Abstände zwischen den RHEED-Streifen in Richtung des [1 $\bar{1}$ 00]- und [11 $\bar{2}$ 0]-Azimuts ( $d[1\bar{1}00] = \sqrt{3} d[11\bar{2}0]$ ), was die hcp(0001)-Struktur des Ru-Films bestätigt. Auf STM-Bildern sind Terrassen mit Weiten im Bereich von 10 nm bis zu einigen 100 nm zu sehen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Zusätzlich wies der Ru-Film charakteristische Löcher auf, welche bis zu 6 nm tief und bis zu 200 nm im Durchmesser waren.

Während des Wachstums von Cr auf dem Ru(0001)-(2×2)-Substrat wurden die Intensitäten des spekularen RHEED-Reflexes in Abhängigkeit von der mit einem geeichten Schwingquarz bestimmten, nominalen Schichtdicke gemessen [Alb98a]. Das Substrat befand sich dabei auf Raumtemperatur und die Aufdampftrate betrug 0,1 Å/s. Es wurden bis zu fünf stark gedämpfte Oszillationen der RHEED-Intensität beobachtet, was ein lagenweises (zweidimensionales) Wachstum andeutet, bei dem jedoch, wegen der starken Dämpfung, möglicherweise neue Lagen bereits zu wachsen beginnen, bevor die vorangegangene Lage vollständig geschlossen ist. Die erste Monolage (ML) war nach einer nominalen Schichtdicke von 2,1 Å vollständig gefüllt. Nachdem diese komplettiert ist, geht die Oberflächenorientierung von einer hcp(0001)- zu einer bcc(110)-Struktur mit drei äquivalenten Domänen über. Dieser Übergang ist nach 5 ML vollzogen. Danach geht der Wachstumsmodus vom lagenweisen zum dreidimensionalen, d.h. zum reinen Inselwachstum über. Dies wird durch die Abnahme der mittleren RHEED-Intensität angezeigt, aufgrund des Auftretens zusätzlicher (dreidimensionaler) RHEED-Reflexe, neben dem für die Intensitätsmessung herangezogenen spekularen Reflex. Bei höheren Präparationstemperaturen als der Raumtemperatur nimmt die Anzahl der RHEED-Intensitätsoszillationen nicht zu. Bei STM-Messungen wurde eine homogene Verteilung der Cr-Inseln beobachtet. Die mittlere quadratische Rauigkeit auf einer einzelnen Terrasse, die proportional zur Stufendichte ist, war jeweils für 0,5 ML, 1,5 ML und 2,5 ML nominaler Cr-Bedeckung größer als für 1 und 2 ML, in Übereinstimmung mit den RHEED-Ergebnissen. Bei Schichtdicken von einigen Lagen nimmt die mittlere quadratische Rauigkeit stark zu, was die starke Dämpfung der Oszillation der RHEED-Intensitäten erklärt.

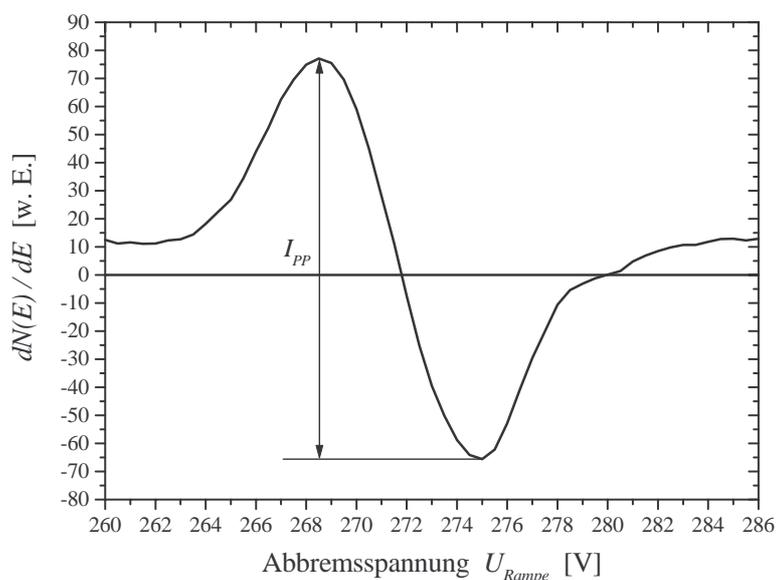
In den folgenden Abschnitten sollen nun unsere Ergebnisse bezüglich des Cr-Wachstums auf Ru(0001)-Kristallen bei unterschiedlichen Präparationstemperaturen diskutiert werden, die mittels AES, LEED, STM und TPD erhalten wurden [Eng02].

### 5.1.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Um einen ersten Überblick über die Wachstumsmodi von Chrom auf Ruthenium(0001)-Kristallen zu bekommen, wurden bei verschiedenen Präparationstemperaturen (90, 700 und 1000 K) jeweils für verschiedene nominale Cr-Schichtdicken die Auger-Spektren als  $dN(E)/dE$ -Kurven bei einer kinetische Energie der Primärelektronen von 3 keV aufgenommen. Für die Chrom-Augerspektren wurde der  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$ -Übergang gewählt, da dieser das größte Signal liefert und in diesem Bereich der Untergrund annähernd konstant ist. Die Energie beim Minimum des differenzierten Signals liegt bei 530 eV (Abbildung 5.1). Für die Ruthenium-Spektren wurde der  $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ -Übergang verwendet, aus den gleichen Gründen wie bei den Chrom-Spektren. Hier befindet sich das Minimum des differenzierten Signals bei 275 eV (Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.1:**  $dN(E)/dE$ -Kurve des  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$ -Übergangs einer Cr-Schicht bei einer kinetischen Energie der Primärelektronen von 3 keV und einer Peak-zu-Peak-Modulationsspannung  $U_{PP}$  von 11 V.



**Abbildung 5.2:**  $dN(E)/dE$ -Kurve des  $Ru-M_5N_{4,5}N_{4,5}$ -Übergangs bei einer kinetischen Energie der Primärelektronen von 3 keV und einer Peak-zu-Peak-Modulationsspannung  $U_{PP}$  von 4 V.

Die Intensität eines Auger-Übergangs entspricht dem Produkt aus Breite und Höhe des differenzierten Signals. Da die Breite der Augerspektren für alle Cr-Schichtdicken gleich war, diente als Maß für die Intensität der jeweiligen Auger-Übergänge die Höhe des Signals, d.h. die Differenz der  $dN(E)/dE$ -Werte zwischen Maximum und Minimum (Peak-zu-Peak-Intensität  $I_{PP}$ ). Ferner gilt für die Auger-Intensität  $I$  [Tho85]:

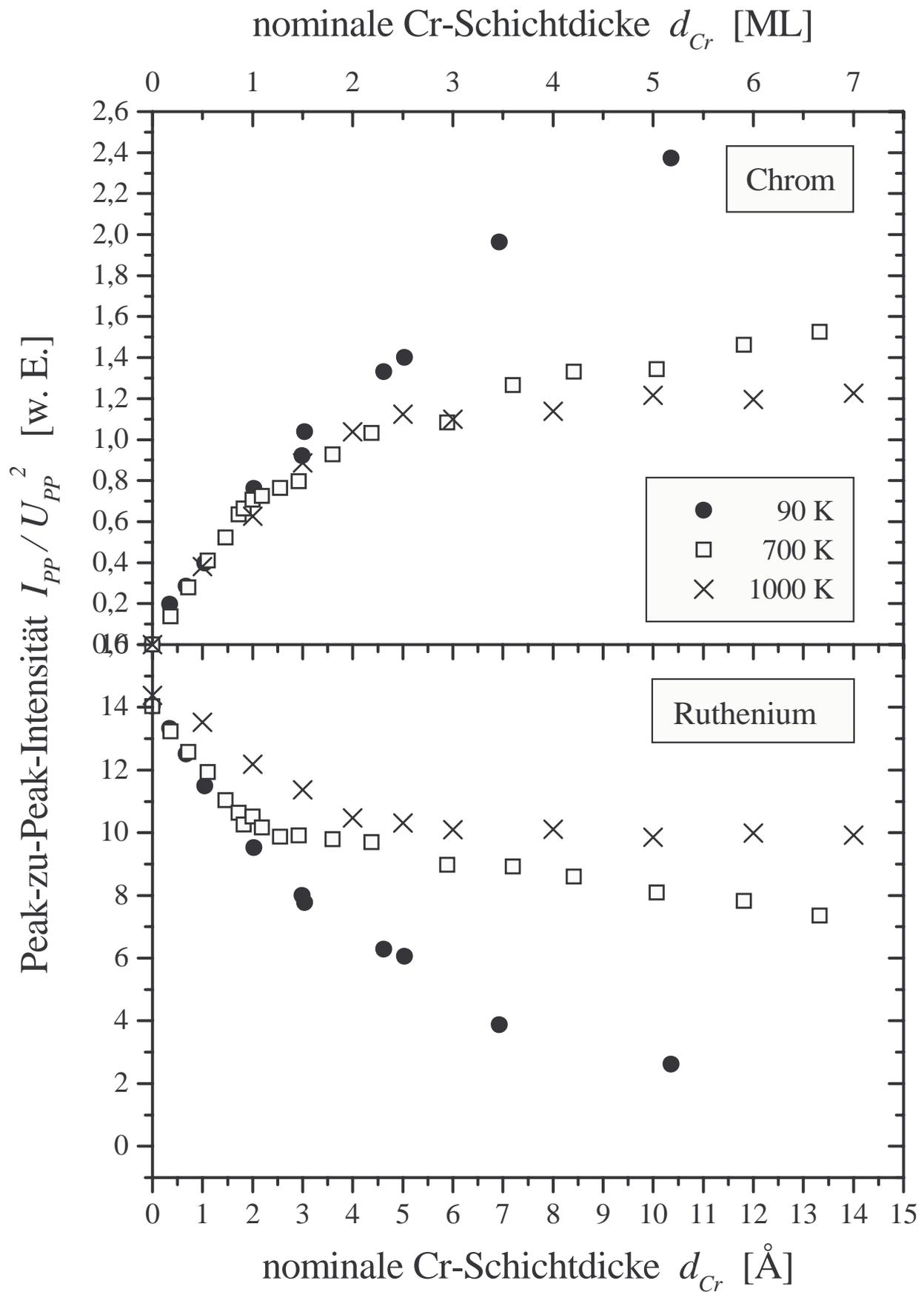
$$I \approx I_0 + I' \frac{U_{PP}}{2} \sin(\omega t) - \frac{I''}{4} \left( \frac{U_{PP}}{2} \right)^2 \cos(2\omega t). \quad (5.1)$$

Darin sind  $\omega$  und  $U_{PP}$  die Modulationsfrequenz bzw. Modulationsspannung (Peak-zu-Peak). Alle Spektren wurden mit einer Modulationsfrequenz von 1050 Hz aufgenommen. Die Modulationsspannung wurde je nach Größe des Signals angepasst. Da die Intensität des Augersignals quadratisch mit  $U_{PP}$  ansteigt, wurde der als Maß für die Intensität dienende Wert von  $I_{PP}$  jeweils auf  $U_{PP}^2$  bezogen. Bei der Wahl der Modulationsspannung ist darauf zu achten, dass die instrumentelle Auflösung nicht durch ein Übermodulieren verschlechtert wird. Dies wurde dadurch überprüft, indem für eine bestimmte Cr-Schichtdicke Augerspektren mit unterschiedlichen Modulationsspannungen aufgezeichnet wurden und die Gleichheit des Quotienten aus  $I_{PP}$  und  $U_{PP}^2$  nachgeprüft wurde. Um das Ausgangssignal des Lock-in-Verstärkers zu maximieren und zu symmetrisieren, muss die Phasendifferenz zwischen Mess- und Referenzsignal richtig gewählt werden. Eine Phasendifferenz von  $300^\circ$  zeigte die besten Ergebnisse.

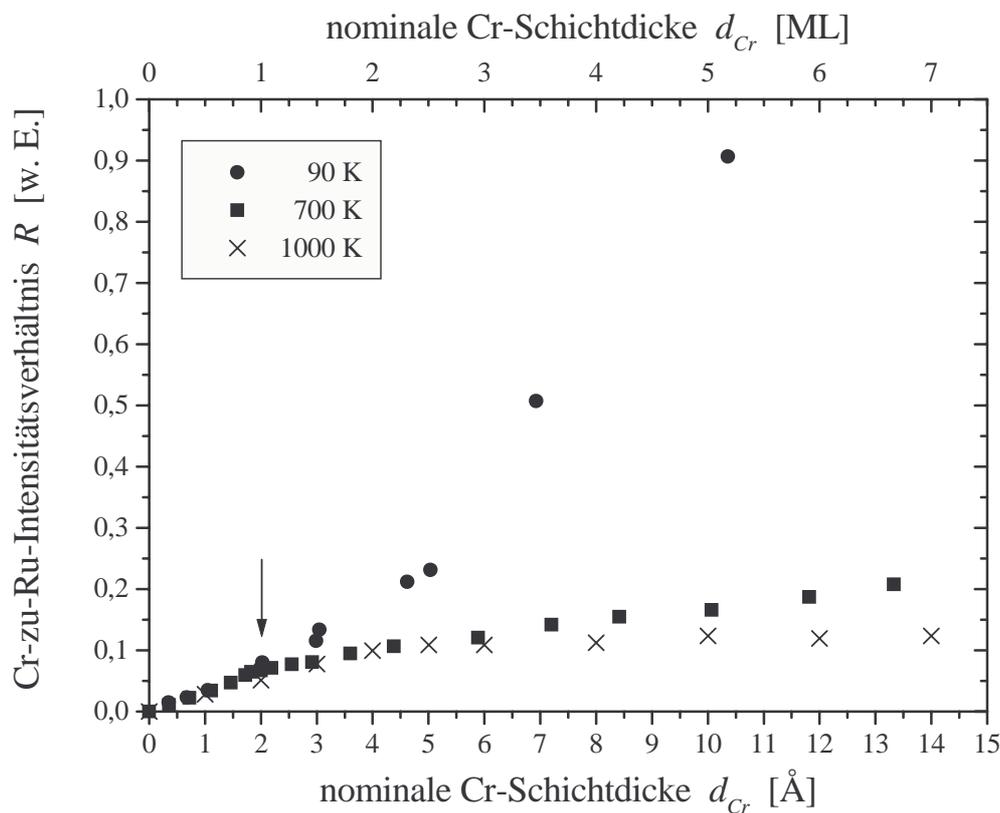
Es wurden verschiedene Cr-Mengen auf einen Ru(0001)-Kristall aufgedampft, wobei der Kristall auf einer konstanten Temperatur gehalten wurde. Die jeweiligen Aufdampfraten bewegten sich zwischen 0,30 und 0,45 Å/min. und wurden mit einem Schwingquarz gemessen bzw. kontrolliert (Fehler  $\pm 0,02$  Å/min.). In der Abbildung 5.3 sind die auf  $U_{PP}^2$  bezogenen Peak-zu-Peak-Intensitäten  $I_{PP}$  des Augersignals für den Chrom- bzw. Ruthenium-Übergang für nominale Chrom-Schichtdicken  $d_{Cr}$  im Bereich von 0 bis 15 Å und Präparationstemperaturen von 90, 700 und 1000 K aufgetragen. Wie zu erwarten, nimmt die Intensität des Cr-Signals stetig zu und die des Ru-Signals stetig ab. Allerdings ist der Grad des Anstiegs beim Chrom-Signal bzw. des Abfalls beim Ru-Signal mit der Cr-Schichtdicke stark von der Präparationstemperatur abhängig. Je höher die Temperatur ist, desto geringer ist dieser Anstieg. Bei 1000 K ändern sich die Auger-Intensitäten bei Schichtdicken über 4 Å kaum mehr. Auffällig ist auch, dass für 90 und 700 K die Ru-Augersignale für Schichtdicken bis 2 Å im Rahmen des Fehlers ( $\pm 10\%$ ) etwa gleich sind, während sie für 1000 K immer größer sind als die bei den anderen beiden Temperaturen. Beim Cr-Signal ist ein Unterschied nur bei größeren Schichtdicken zu erkennen.

Um die Schwankungen des Primärelektronenstroms (beam current) zwischen den verschiedenen AES-Messungen zu eliminieren, wurde das Verhältnis  $R$  der jeweils auf  $U_{PP}^2$  bezogenen Peak-zu-Peak-Intensitäten  $I_{PP}$  des Cr- und Ru-Signals betrachtet (vergleiche Kapitel 2.1.3). In Abbildung 5.4 ist das Intensitätsverhältnis  $R$  für die aufgetragenen Cr-Schichtdicken aufgetragen. Ein Ausschnitt von Abbildung 5.4 ist in Abbildung 5.5 zu sehen, in der der Unterschied zwischen den Kurven bei Präparationstemperaturen von 700 und 1000 K deutlicher zu erkennen ist.

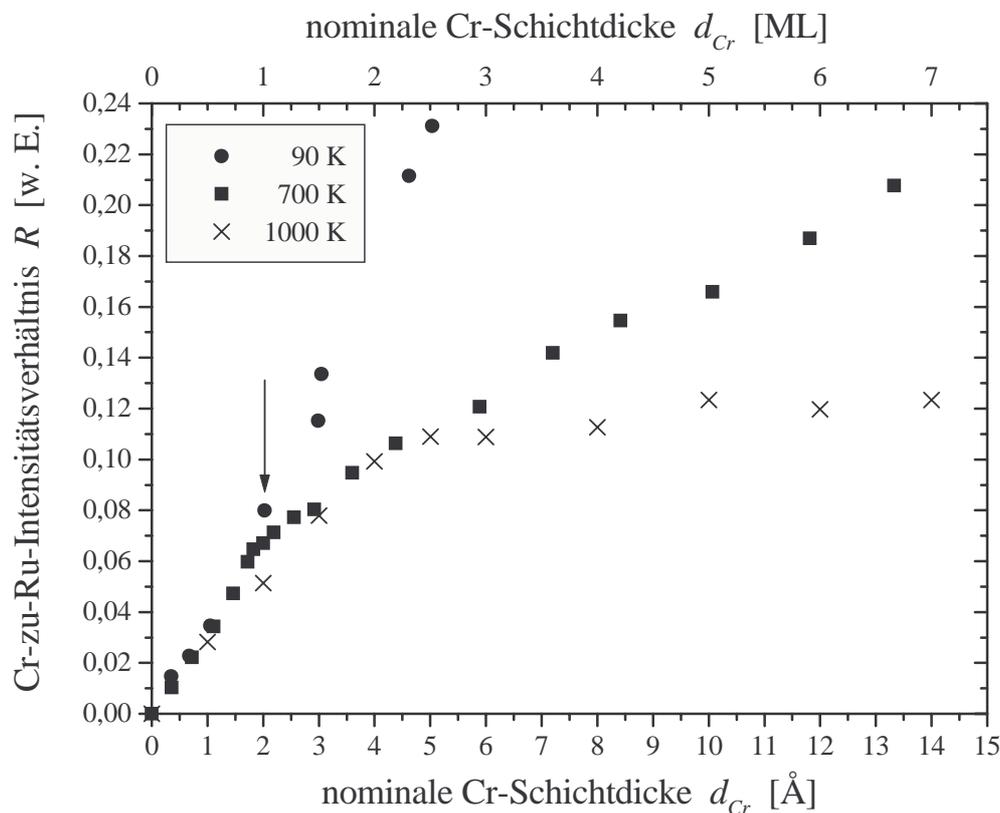
Für 90 K steigt  $R$  mit zunehmender Schichtdicke immer steiler an. Dies ist charakteristisch für ein lagenweises Wachstum (vergleiche Kapitel 2.1.3). Wie wir bei den Haftfaktormessungen (Kapitel 5.2.3.2) noch sehen werden, ergibt sich für Schichten, die bei 90 K präpariert wurden, eine um etwa 25% höhere CO-Sättigungsbedeckung als bei den anderen Präparationstemperaturen, was



**Abbildung 5.3:** Peak-zu-Peak-Intensität  $I_{PP}/U_{PP}^2$  des Cr-Augersignals (oben) und des Ru-Signals (unten) in Abhängigkeit der nominalen Cr-Schichtdicke  $d_{Cr}$  in Einheiten von Å bzw. Monolayer (ML) bei Präparationstemperaturen von 90, 700 und 1000 K.



**Abbildung 5.4:** Verhältnis  $R$  der Peak-zu-Peak-Intensitäten des Cr- und Ru-Augersignals in Abhängigkeit der nominalen Cr-Schichtdicke  $d_{Cr}$  in Einheiten von Å bzw. Monolayer (ML) bei Präparationstemperaturen von 90, 700 und 1000 K.



**Abbildung 5.5:** Vergrößerung der Abbildung 5.4 für  $R$ -Werte  $\leq 0,24$  [w.E.].

auf rauere Schichten hinweist. Es müsste demnach bei dieser tiefen Temperatur, bei der die Beweglichkeit der Cr-Atome stark eingeschränkt ist, kein reines lagenweises Wachstum vorliegen. Vermutlich bleiben die Cr-Atome an dem Ort haften, an dem sie auf die Oberfläche auftreffen ("hit and stick"). Dies wird auch noch dadurch gestützt, dass mit zunehmender Cr-Bedeckung die Grundstrukturreflexe des Ru-Substrats verschwanden und auch keine Überstruktur im LEED zu sehen war (siehe Kapitel 5.1.3).

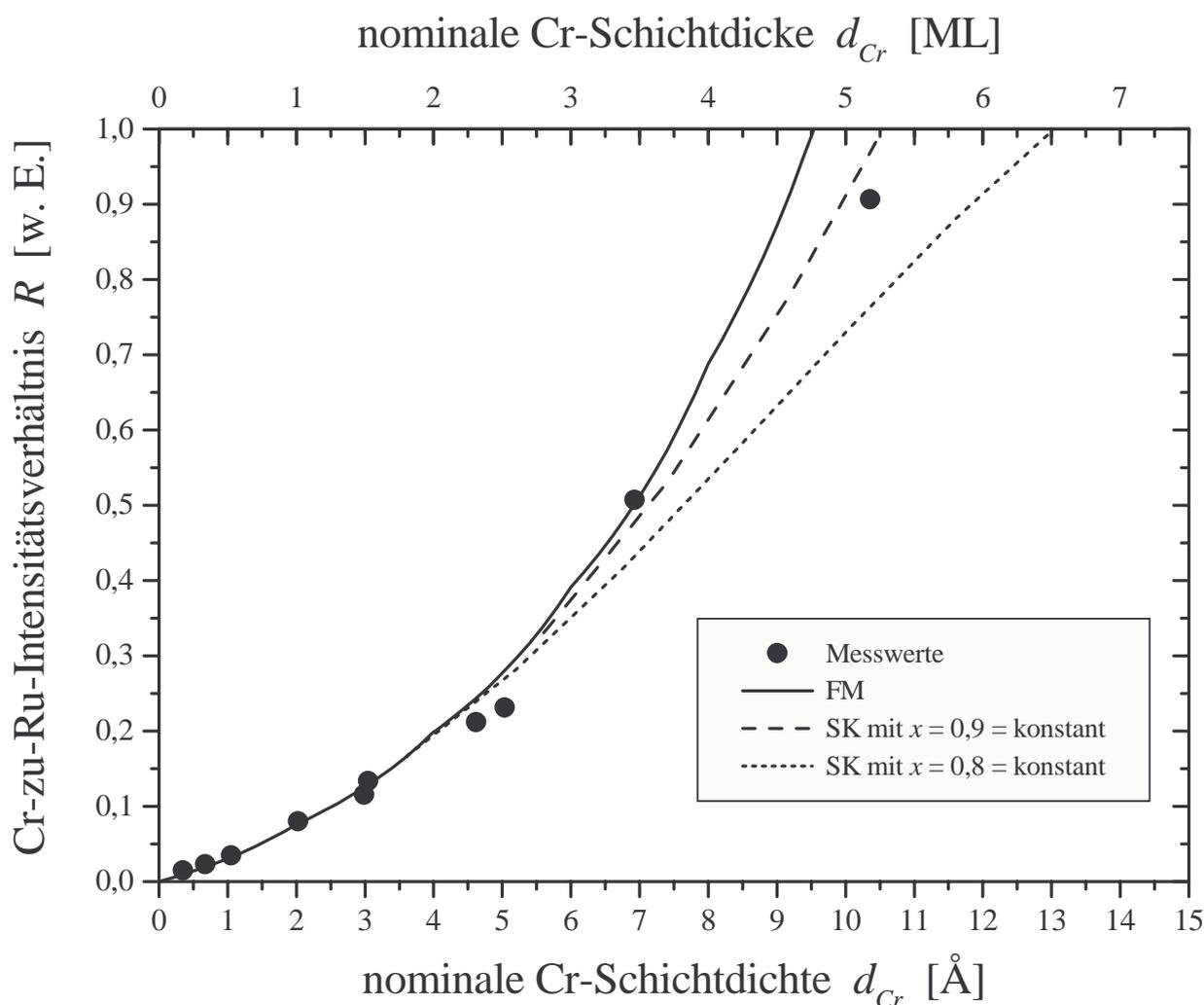
Für den Fall, dass das Wachstum in der zweiten Lage schon einsetzt, wenn die erste Lage erst zu etwa 90 % gefüllt ist, wäre der Anstieg von  $R$  kaum von dem des idealen lagenweisem Wachstum zu unterscheiden. Demnach kann das Wachstum bei 90 K in erster Näherung als zweidimensionales Wachstum angesehen werden.

Der Verlauf bei 700 K folgt bis  $(2,0 \pm 0,2)$  Å dem Verlauf bei 90 K, um danach abzuknicken. Dies deutet darauf hin, dass bei 2,0 Å die erste Lage geschlossen ist. Auch wird dies zusätzlich durch eine Serie von CO-TPD-Spektren untermauert, bei der ebenfalls bei einer nominalen Cr-Schichtdicke von ca. 2,0 Å das CO-Signal von offen liegendem Ruthenium vollständig verschwunden ist (siehe Kapitel 5.2.2). Ein weiterer experimenteller Hinweis für die Richtigkeit dieser Kalibrierung ist der Übergang der  $(1 \times 1)$ -LEED-Struktur zu einer inkommensurablen, bcc-ähnlichen LEED-Struktur bei nur wenig mehr als dieser Cr-Bedeckung (siehe Kapitel 5.1.3). Der Wert von  $(2,0 \pm 0,2)$  Å für die Schichtdicke einer Monolage von Chrom auf Ruthenium(0001) ist auch in guter Übereinstimmung mit demjenigen in [Alb98a]. Darin wird ein Wert von 2,1 Å angegeben. Beide Werte sind sehr nahe an den Lagenabständen von 2,14 Å im Ru- und 2,03 Å im Cr-Kristall. Nach Vollendung der ersten Lage wächst Chrom in dreidimensionalen Inseln auf, was den Anstieg in Abbildung 5.5 flacher ausfallen lässt als bei lagenweisem Wachstum. Bei 700 K liegt also Stranski-Krastanov-Wachstum vor.

Im Falle von 1000 K ist die Situation nicht mehr so eindeutig. Bei einer Cr-Schichtdicke von 2 Å liegt der Wert von  $R$  bei dieser Präparationstemperatur unter dem der beiden anderen Temperaturen. Dies ist mit einem von Anfang an dreidimensionalen (Volmer-Weber) Wachstum oder einer Legierungsbildung zu vereinbaren. Diese beiden Alternativen würden auch den kaum mehr vorhandenen Anstieg von  $R$  bei Schichtdicken über 4 Å erklären.

Um die obigen Argumente zu untermauern, wurden noch Fits basierend auf den in Kapitel 2.1.3 angeführten Gleichungen für den bedeckungsabhängigen Wert von  $R$  zu den jeweiligen Messkurven durchgeführt (Abbildungen 5.6 bis 5.8). Der experimentelle Wert von  $R$  unterscheidet sich von dem in Gleichung (2.6) definierten Verhältnis  $R$  um die charakteristischen Faktoren  $S_{Cr}$  und  $S_{Ru}$  für Chrom und Ruthenium. Da diese Faktoren aber nicht von der Schichtdicke und dem Wachstumsmodus abhängen, ist der Faktor, um den sich beide Werte unterscheiden, für alle Messungen gleich. Deshalb wurde als Erstes der funktionale Zusammenhang aus Gleichung (2.16) für lagenweises Wachstum an die Messwerte von  $R$  für 700 K bis zu einer Schichtdicke von 2 Å angepasst und daraus der Korrekturfaktor ermittelt. Dieser wurde dann für alle weiteren Fitprozeduren beibehalten, auch für Messkurven von Schichtsystemen, die bei anderen Temperaturen präpariert wurden. Dabei wurde für den Lagenabstand  $a$  immer 2,0 Å eingesetzt.

Bezüglich der mittleren Ausdringtiefe  $\lambda \cos\vartheta$  muss berücksichtigt werden, dass wegen des weiten Öffnungswinkels der verwendeten 4-Gitter-Optik über den entsprechenden Raumwinkel zu integrieren ist. Für einen Öffnungswinkel von  $120^\circ$  wurde in [Sea72] ein geometrischer Faktor von 0,74 für  $\cos\vartheta$  in der Ausdringwahrscheinlichkeit (engl. escape probability)  $\exp(-z/\lambda \cos\vartheta)$  aus

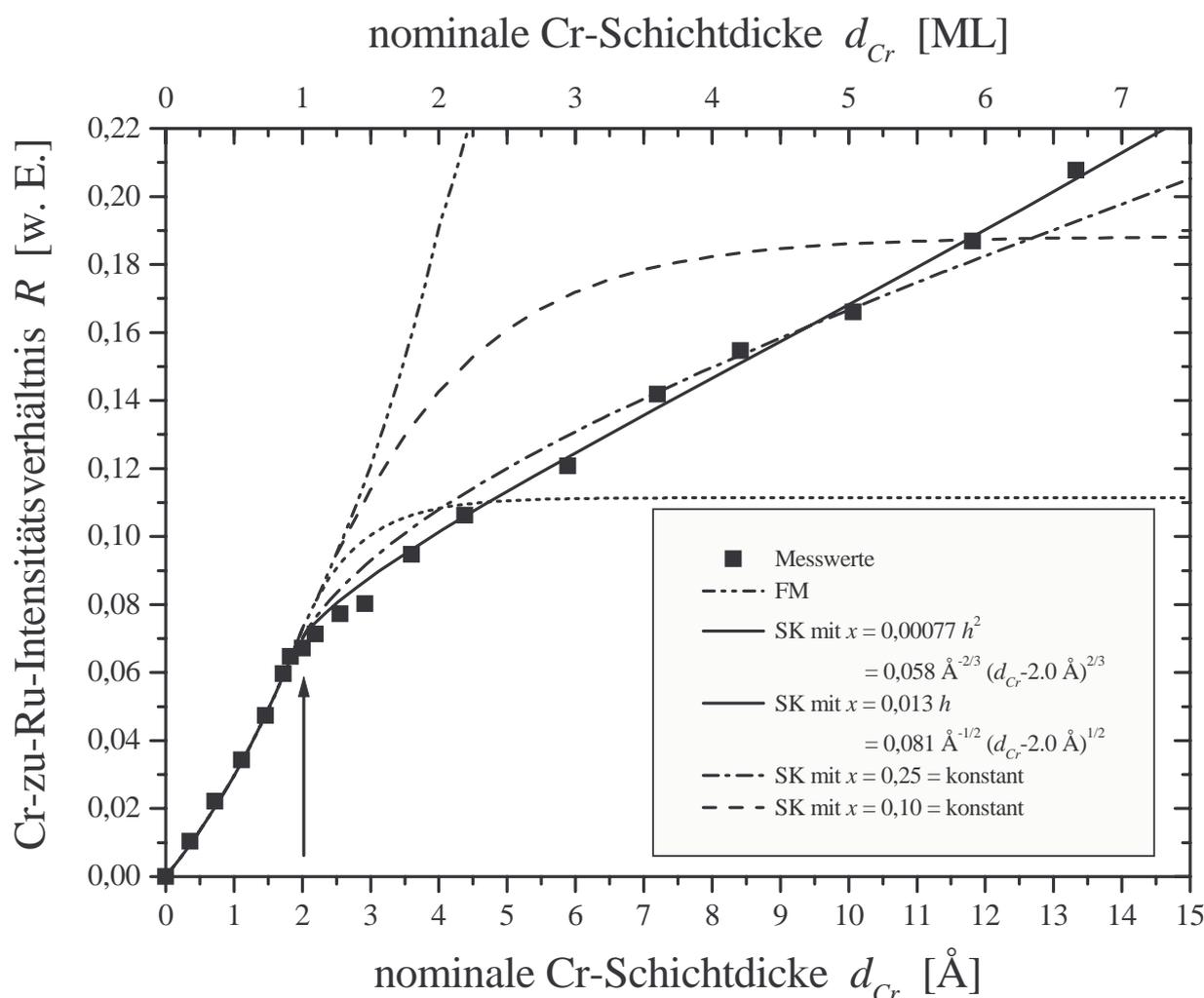


**Abbildung 5.6:** Verhältnis  $R$  der Peak-zu-Peak-Intensitäten des Cr- und Ru-Augersignals in Abhängigkeit von der nominalen Cr-Schichtdicke  $d_{Cr}$  bei einer Präparationstemperatur von 90 K.

der Tiefe  $z$  ermittelt. Die hier verwendete 4-Gitter-Optik besitzt einen Öffnungswinkel von  $100^\circ$ . Daher wurde analog zu [Sea72, Puc91] der geometrische Faktor für einen Öffnungswinkel von  $100^\circ$  berechnet. Es ergab sich ein geometrischer Faktor für  $\cos\vartheta$  von 0,81. In den Rechnungen wurde deshalb für die Ausdringwahrscheinlichkeit der Ausdruck  $\exp(-z/0,81\lambda)$  verwendet.

Als Werte für  $\lambda$  wurden die in [Tan91] angegebenen mittleren freien Weglängen verwendet. Für den Cr-Übergang bei 530 eV ist  $\lambda_{Cr} = 10,41 \text{ \AA}$ . Da die Augerelektronen, die vom Ru-Atom emittiert werden, nicht nur in Ru- sondern auch in Cr-Lagen abgeschwächt werden, wurde für  $\lambda_{Ru}$  des Ru-Übergang bei 275 eV der Mittelwert aus den mittleren freien Weglängen in Ruthenium ( $\lambda = 6,25 \text{ \AA}$ ) und in Chrom ( $\lambda = 6,77 \text{ \AA}$ ) in die jeweiligen Formeln eingesetzt, also ein Wert von  $6,5 \text{ \AA}$ . Diese Vereinfachungen sind zulässig, da wir nur ein qualitatives Verständnis des Wachstums aus den Augermessungen herauslesen wollen und keine konkreten quantitativen Aussagen, wie Inselgröße oder -verteilung, welche mit AES-Messungen ohnehin nicht zugänglich sind (vergleiche Diskussion in Kapitel 2.1.3).

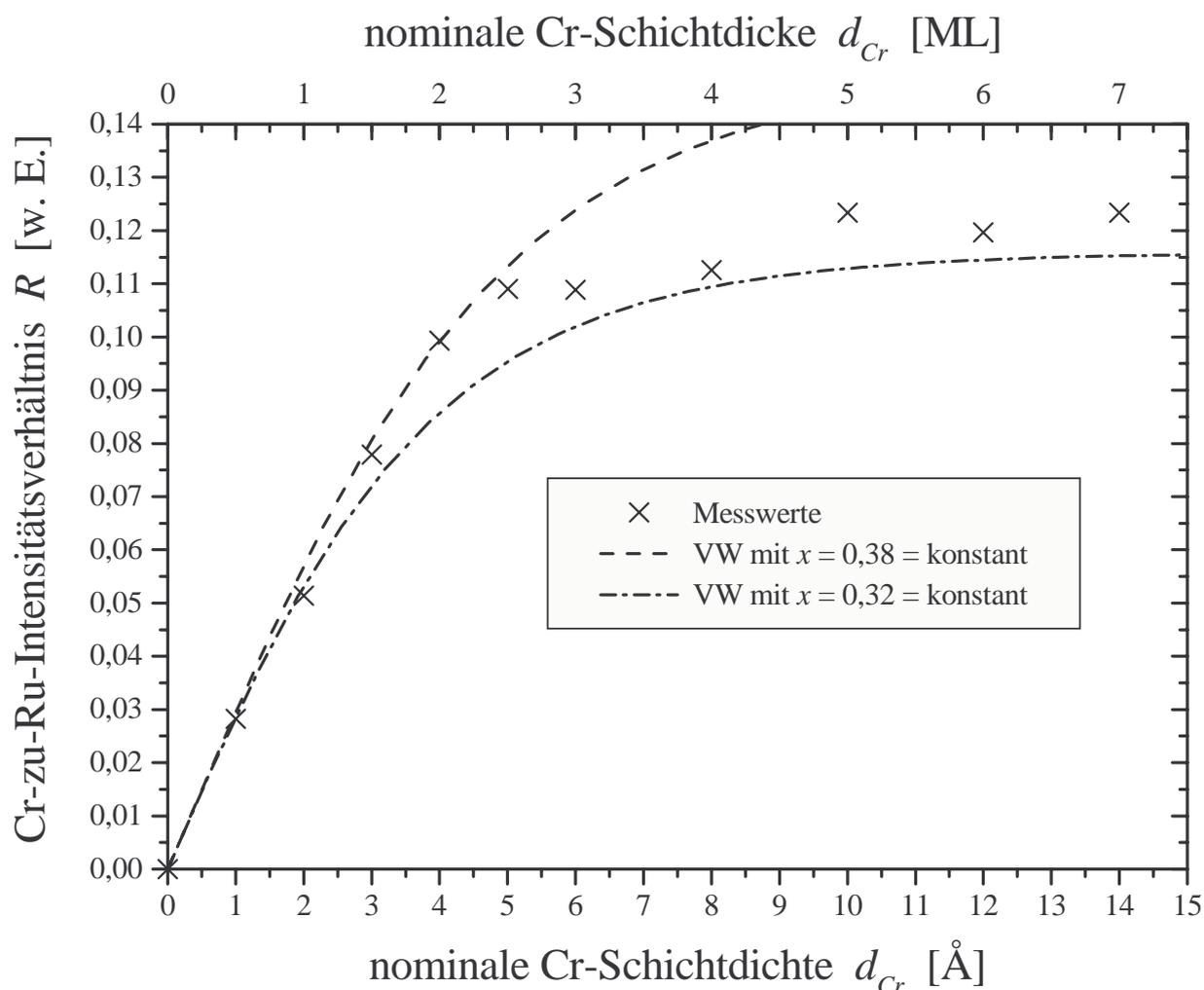
In Abbildung 5.6 ist das Ergebnis bei 90 K zu sehen. Die Messpunkte stimmen gut mit dem aus Gleichung (2.16) für Frank-van-der-Merwe-Wachstum berechneten Verlauf von  $R$  überein. Alternativ sind die Verläufe eingezeichnet, die sich im Falle von Stranski-Krastanov-Wachstum nach Gleichung (2.28) ergeben würden, wenn die Oberfläche nur zu 90 bzw. 80% bedeckt wird.



**Abbildung 5.7:** Verhältnis  $R$  der Peak-zu-Peak-Intensitäten des Cr- und Ru-Augersignals in Abhängigkeit von der nominalen Cr-Schichtdicke  $d_{Cr}$  bei einer Präparationstemperatur von 700 K (Erklärung siehe Text).

Daraus ist ersichtlich, dass die Oberfläche mindestens zu 90% bedeckt ist. Wie bereits oben erwähnt, dürfte es sich nicht um ein strenges lagenweises Wachstum handeln, sondern um ein "hit-and-stick"-Wachstum.

Bei 700 K wächst Chrom für größere Schichtdicken nicht lagenweise auf. Die Messwerte weichen für nominale Schichtdicken größer  $2 \text{ \AA}$  deutlich vom FM-Wachstumsmodus ab (Abbildung 5.7). Auch ein SK-Wachstumsmodus mit einem gleich bleibenden Bruchteil  $x$  an bedeckter Substratoberfläche kann die Messpunkte nicht wiedergeben. Die beste Angleichung an die Messpunkte erreicht man unter Annahme eines SK-Modus mit quasi-isotropen Wachstum (siehe Kapitel 2.1.3). Dabei lassen sich die Messwerte mit einer dem isotropen Wachstum entsprechenden  $h^2$ - bzw.  $d_{Cr}^{2/3}$ -Abhängigkeit von  $x$  [Gleichung (2.34)] besser anpassen, als mit einer  $h$ - bzw.  $d_{Cr}^{1/2}$ -Abhängigkeit für anisotropes Wachstum [Gleichung (2.39)]. Dies deutet darauf hin, dass das Wachstum nicht an Stufenkanten erfolgt, sondern dass das Inselwachstum ab der zweiten Lage in alle drei Raumrichtungen gleichmäßig erfolgt, d.h. in ihrer Gleichgewichtsform. Die beste Parametrisierung für  $x$  für beide Fälle ist in der Legende zu Abbildung 5.7 angegeben. Daraus lassen sich aber keine Schlüsse bezüglich der Form der Inseln ziehen, da in den Gleichungen (2.34) und (2.39) im Vorfaktor das Produkt aus den drei Geometriekoeffizienten der Inseln und

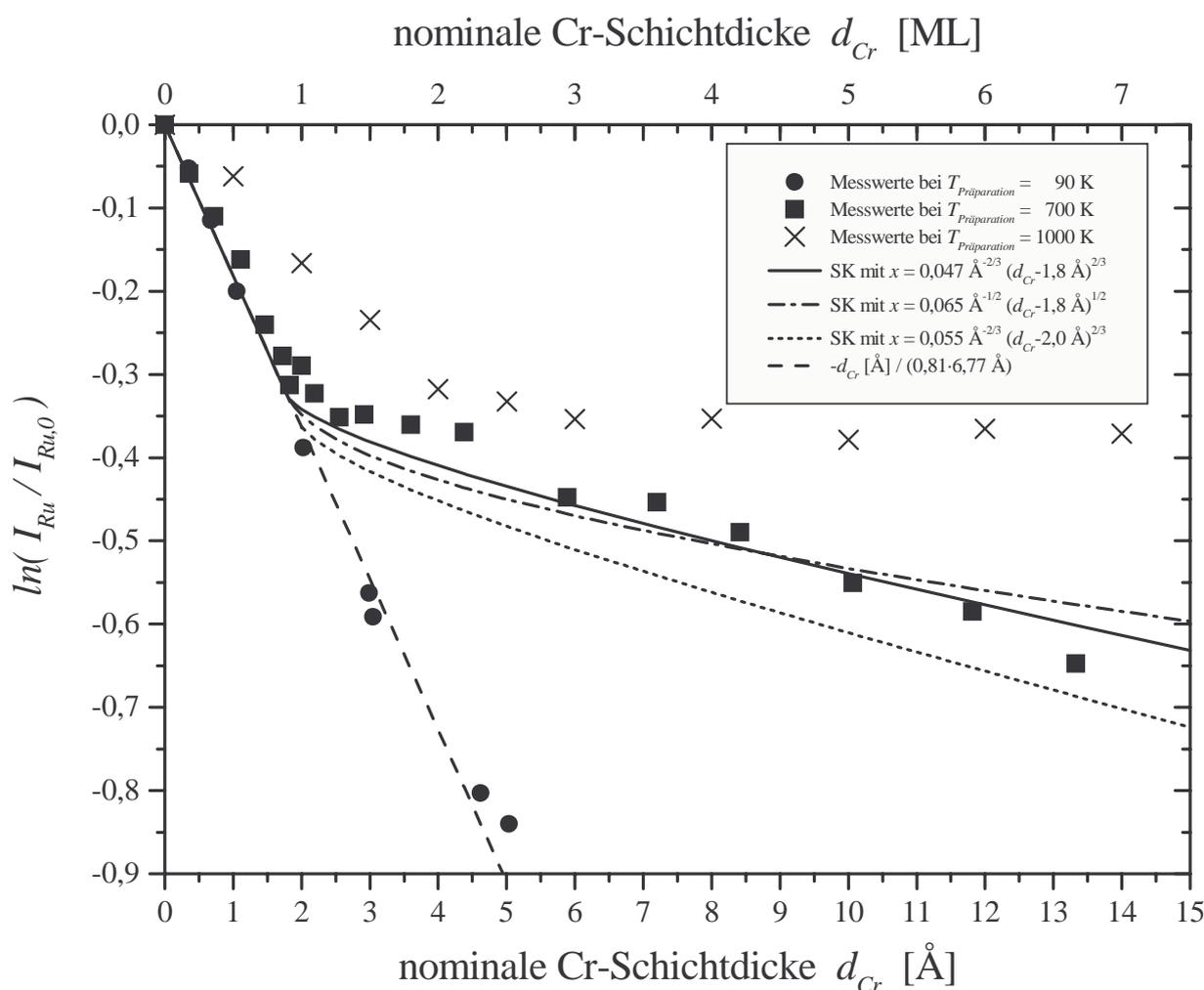


**Abbildung 5.8:** Verhältnis  $R$  der Peak-zu-Peak-Intensitäten des Cr- und Ru-Augersignals in Abhängigkeit von der nominalen Cr-Schichtdicke  $d_{Cr}$  bei einer Präparationstemperatur von 1000 K.

der Inseldichte steckt und die Inseldichte nicht bekannt ist.

Der komplizierteste Fall ist das Wachstum bei 1000 K (Abbildung 5.8). Die Messwerte lassen sich hier nur bei Zugrundelegen eines Volmer-Weber (VW) Wachstums nach Gleichung (2.22) mit konstantem Wert von  $x$  (d.h. bei gleich bleibendem Bruchteil an bedeckter Oberfläche) näherungsweise wiedergeben, nicht aber durch isotropes oder anisotropes Wachstum. In Abbildung 5.8 sind daher neben den Messwerten für 1000 K die errechneten Verläufe für VW-Wachstum für  $x=0,32$  und  $x=0,38$  eingezeichnet, zwischen denen die Messpunkte liegen. Eine Alternative zum dreidimensionalen Wachstum ist die Ausbildung einer Oberflächenlegierung mit einem Cr-Anteil von etwa einem Drittel. Die beiden Alternativen können nicht unterschieden werden, da es für die Intensität des Auger-Signals keine Rolle spielt, ob sich die Cr-Atome in Inseln auf der Oberfläche befinden oder im Ru-Kristall als Cluster einlegiert sind, und zwar derart, dass sich die obersten Cr-Atome des Clusters in der obersten Schicht des Ru-Kristalls befinden. Dabei ist noch zu beachten, dass es ferner für die Intensität des Auger-Signals unerheblich ist, ob die einlegierten Fremdatome einzeln im Kristall verteilt oder in dem Kristall als zusammenhängender Cluster eingebaut sind. Es muss nur in beiden Fällen die Anzahl der Cr-Atome pro Lage die Gleiche sein.

Eine andere Möglichkeit, Informationen über den Wachstumsprozess zu bekommen, ist die loga-



**Abbildung 5.9:** Die Funktion  $\ln(I_{Ru}/I_{Ru,0})$  in Abhängigkeit der nominalen Cr-Schichtdicke  $d_{Cr}$  in Einheiten von  $\text{\AA}$  bzw. Monolayer (ML) bei Präparationstemperaturen von 90, 700 und 1000 K.

rithmische Auftragung des Quotienten der Auger-Intensität des Ru-Substrats bei einer bestimmten Cr-Schichtdicke und derjenigen des unbedeckten Ru-Substrats in Abhängigkeit der Schichtdicke. Entsprechendes ist in Abbildung 5.9 für die drei Präparationstemperaturen von 90, 700 und 1000 K aufgetragen. Gleichung (2.42) aus Kapitel 2.1.3 enthält den entsprechenden funktionalen Zusammenhang. Der Vorteil der logarithmischen Auftragung gegenüber den  $R(d_{Cr})$ -Graphen ist, dass hier kein Korrekturfaktor wegen des unbekanntem charakteristischen Faktors  $S_{Ru}$  für Ruthenium benötigt wird, der sich bei der Quotientenbildung von  $I_{Ru}$  und  $I_{Ru,0}$  herauskürzt. Setzt man in Gleichung (2.42)  $x = 1$ , so erhält man folgenden Zusammenhang für lagenweises Wachstum (FM-Modus), wieder mit  $\cos\vartheta = 0,81$  (siehe oben):

$$\ln\left(\frac{I_{Ru}}{I_{Ru,0}}\right) = -d_{Cr}/0,81\lambda. \quad (5.2)$$

Dies stellt in der logarithmischen Auftragung des Quotienten der Auger-Intensitäten  $I_{Ru}$  und  $I_{Ru,0}$  eine Ursprungsgerade dar. Die gestrichelte Gerade in Abbildung 5.9 wird erhalten, wenn für  $\lambda$  der Wert der mittleren freien Weglänge der Augerelektronen des Ru-Überganges bei 275 eV in Chrom von  $6,77 \text{ \AA}$  aus [Tan91] eingesetzt wird. Die Werte für  $\ln\left(\frac{I_{Ru}}{I_{Ru,0}}\right)$  aus den Messwerten für 90 K liegen alle sehr gut auf dieser Linie. Die Werte für 700 K bis zur Vollendung der ersten

Monolage sind etwas höher.

Die Messwerte für 700 K ab der zweiten Monolage lassen sich am besten durch einen isotropen SK-Wachstumsmodus anpassen und zwar mit  $x = 0,047 \text{ \AA}^{-2/3} (d_{Cr} - 1,8 \text{ \AA})^{2/3}$ . Die beste Übereinstimmung bei Annahme eines anisotropen Wachstums wurde mit  $x = 0,065 \text{ \AA}^{-1/2} (d_{Cr} - 1,8 \text{ \AA})^{1/2}$  erzielt, welche aber nicht so weitgehend ist wie die bei isotropem Wachstum. Dabei wurde jeweils für die Schichtdicke der ersten Lage ein Wert von  $1,8 \text{ \AA}$  eingesetzt. Dieser Wert liegt noch im oben angegebenen Bereich für die Schichtdicke einer Lage von  $2,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$ . Zum Vergleich wurde in Abbildung 5.9 noch der Verlauf eingezeichnet, der sich ergibt, wenn für die Schichtdicke der ersten Lage der Wert  $2,0 \text{ \AA}$  im isotropen SK-Wachstumsmodus verwendet wird (punktierte Kurve mit  $x = 0,055 \text{ \AA}^{-2/3} (d_{Cr} - 2,0 \text{ \AA})^{2/3}$ ). Der Wechsel vom Wachstum der ersten geschlossenen Monolage zum dreidimensionalen Wachstum erfolgt in diesem Fall nach Gleichung (5.2) bei  $\ln \left( \frac{I_{Ru}}{I_{Ru,0}} \right) = -0,36$ . Die Messpunkte für 700 K liegen aber im Bereich einer Schichtdicke von  $2,0 \text{ \AA}$  nur bei einem Wert von ca.  $-0,30$ . Aber trotzdem weist der Verlauf der punktierten Kurve für isotropes Wachstum den gleich Trend auf wie die Messpunkte, lediglich um einen bestimmten Wert nach unten verschoben. Bei 1000 K liegen auch im Submonolagenbereich die Messwerte weitaus höher als die gestrichelte Gerade, was wiederum auf Volmer-Weber-Wachstum bzw. Legierungsbildung hinweist.

### 5.1.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Um Informationen darüber zu erhalten, in wie weit die präparierten Cr-Schichten geordnet sind, wurden zu den Augermessungen noch jeweils zusätzlich LEED-Aufnahmen gemacht. Werden die Cr-Schichten bei 700 K aufgebracht, ist im LEED bis zu einer Bedeckung von einer Monolage (2,0 Å nominale Schichtdicke) eine  $p(1 \times 1)$ -Struktur zu sehen (Abbildung 5.10 (b)). Da diese Struktur identisch ist mit der einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche (siehe Abbildung 5.10 a)), wächst bei 700 K die erste Cr-Lage pseudomorph auf, d.h. mit der gleichen Gitterkonstante wie eine Ru-Schicht. Für nominale Cr-Bedeckungen von mehr als 1,25 ML (2,5 Å) ist ein neues LEED-Muster zu sehen. Diese Struktur ist sehr scharf und wird mit zunehmender Bedeckung immer intensiver. In den Abbildungen 5.10 (c) und 5.11 (links) sind die entsprechenden LEED-Bilder für eine nominale Cr-Bedeckung von 10 ML bei Elektronenenergien von 269 und 434 eV dargestellt. Es sind darin zusätzliche Reflexe nahe den Grundstrukturreflexen des Substrats zu erkennen. Diese können einer inkommensurablen Überstruktur mit folgender Transformationsmatrix zugeordnet werden:

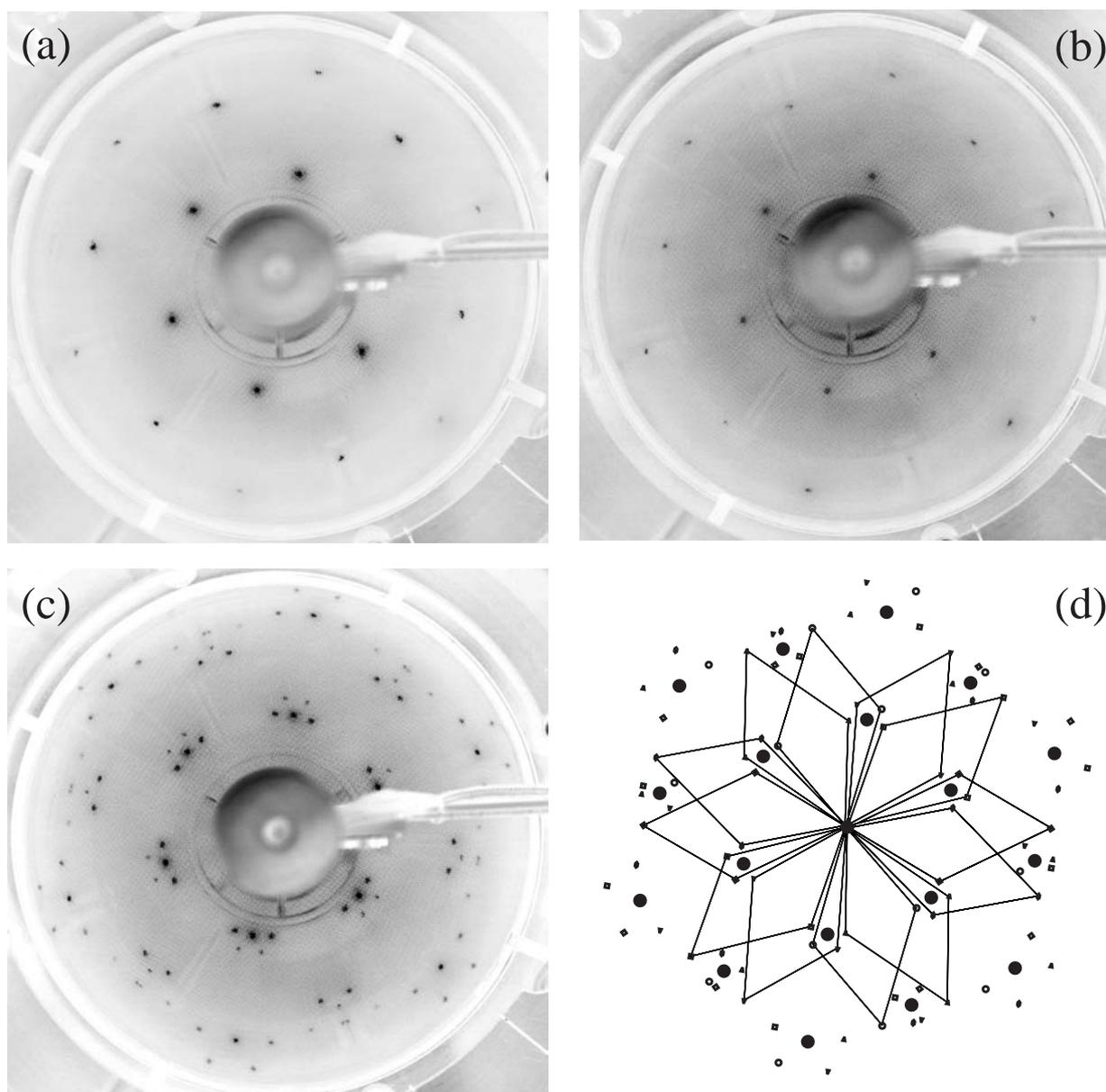
$$M_1 = \begin{pmatrix} 0,95 & 0 \\ 0,175 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Die Fläche der Elementarzelle ist 0,95-mal die der Ru(0001)-Oberfläche und ihre Gittervektoren 0,95- bzw. 0,92-mal so lang sind wie die Gittervektoren des Ru-Substrats, d.h. 2,57 bzw. 2,50 Å. In Abbildung 5.10 (d) bzw. im rechten Teil der Abbildung 5.11 ist das mit dem Programm PATTERN von Georg Held berechnete LEED-Muster der Transfermatrix  $M_1$  wiedergegeben. Die Positionen der Grundstrukturreflexe des Ru-Substrats werden durch gefüllte Kreise angegeben. Die sechs auftretenden Domänen sind durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Sie kommen durch das Vorhandensein einer 3-fachen Rotationssymmetrie und dreier Spiegelebenen der Ru(0001)-Substratoberfläche zustande. Die berechnete LEED-Struktur ist mit der für 10 ML beobachteten identisch. Die beiden Werte in der ersten Zeile von  $M_1$  sind auf  $\pm 0,01$  genau und die in der zweiten Zeile sogar auf  $\pm 0,005$ . Der Winkel zwischen den beiden Überstruktur-Basisvektoren (0,95/0) und (0,175/1) beträgt  $110,6^\circ$ . Dieser Wert ist sehr nahe dem des Winkels zwischen den beiden 2-dimensionalen Gittervektoren der (110)-Oberfläche eines bcc Cr-Kristalls von  $109,5^\circ$ . Die oben angegebenen Abstände zwischen zwei benachbarten Cr-Atomen sind dem Nächsten-Nachbar-Abstand von 2,49 Å in der (110)-Oberfläche eines Cr-Kristalls sehr nahe. Die Fläche pro Cr-Atom ist nur um 3 % verschieden von derjenigen einer Cr(110)-Oberfläche.

Die Überstruktur kann auch als eine hoch kommensurable Überstruktur mit Koinzidenzgitter der Matrix

$$M_2 = 40 \cdot M_1 = \begin{pmatrix} 38 & 0 \\ 7 & 40 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

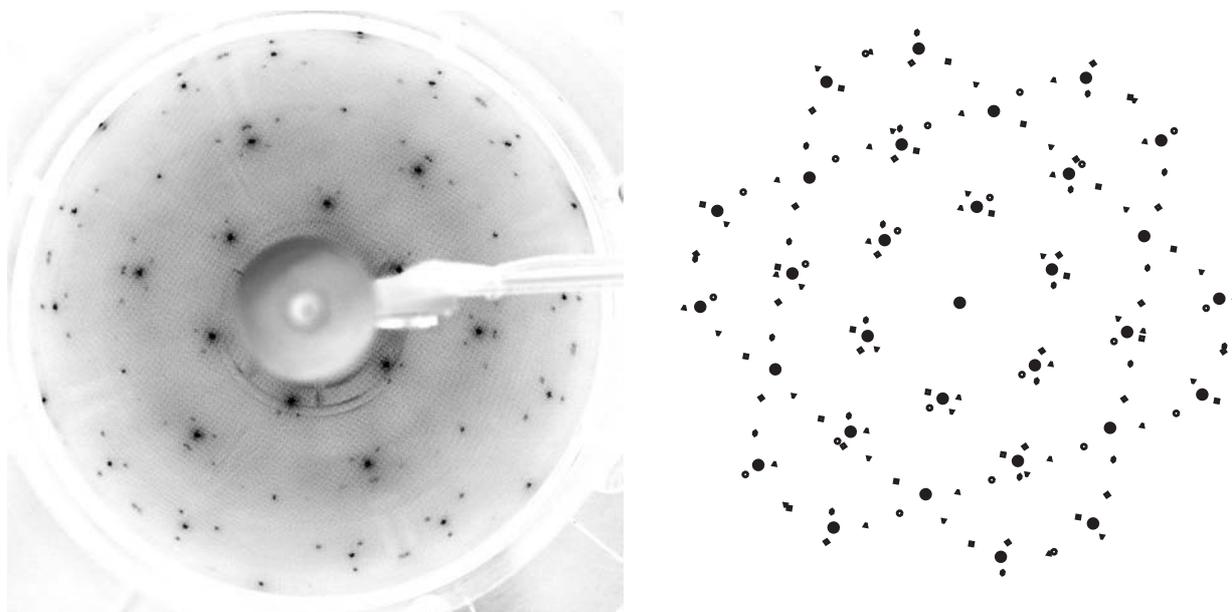
geschrieben werden, deren Einheitszelle 1520-mal größer ist als diejenige des Ru(0001)-Substrates. Die Tatsache, dass nur die Überstrukturreflexe nahe den Grundstrukturreflexen beobachtet werden können, zeigt an, dass die Cr-Lagen dicht gepackt sind und nur eine leichte Korrugation (Welligkeit) aufgrund des darunter liegenden Substrates aufweisen, gemäß der



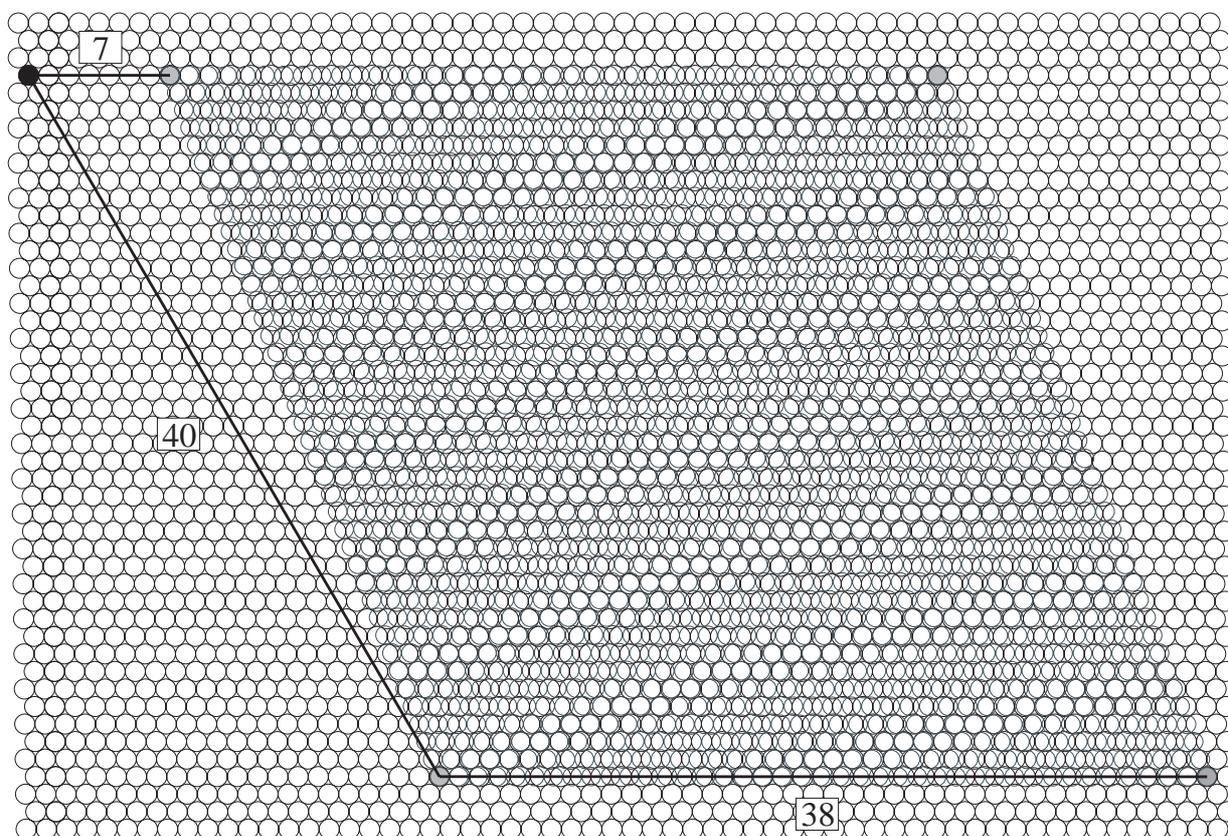
**Abbildung 5.10:** LEED-Bilder bei einer Elektronenenergie von 269 eV: (a) saubere Ruthenium(0001)-Oberfläche, (b) eine pseudomorphen Monolage Chrom auf Ruthenium(0001) und (c) 10 Monolagen Chrom auf Ruthenium(0001) präpariert bei einer Temperatur von 700 K. In (d) ist das berechnete LEED-Muster der Matrix  $M_1 = \begin{pmatrix} 0,95 & 0 \\ 0,175 & 1 \end{pmatrix}$  dargestellt. Darin sind die sechs vorhandenen Domänen mit je einem anderen Symbol und deren Einheitszellen eingezeichnet. Die ausgefüllten Kreise entsprechen den Grundstrukturreflexen des Ru-Substrats.

großen Einheitszelle, die in der Größenordnung der Transferweite der LEED-Optik liegt. Der Faktor 40 zwischen den Transformationsmatrizen  $M_1$  und  $M_2$  weist darauf hin, dass sich je 40 Cr-Atome entlang den beiden Basisvektoren des Koinzidenzgitters befinden. Daher beinhaltet die Einheitszelle 1600 Cr-Atome.

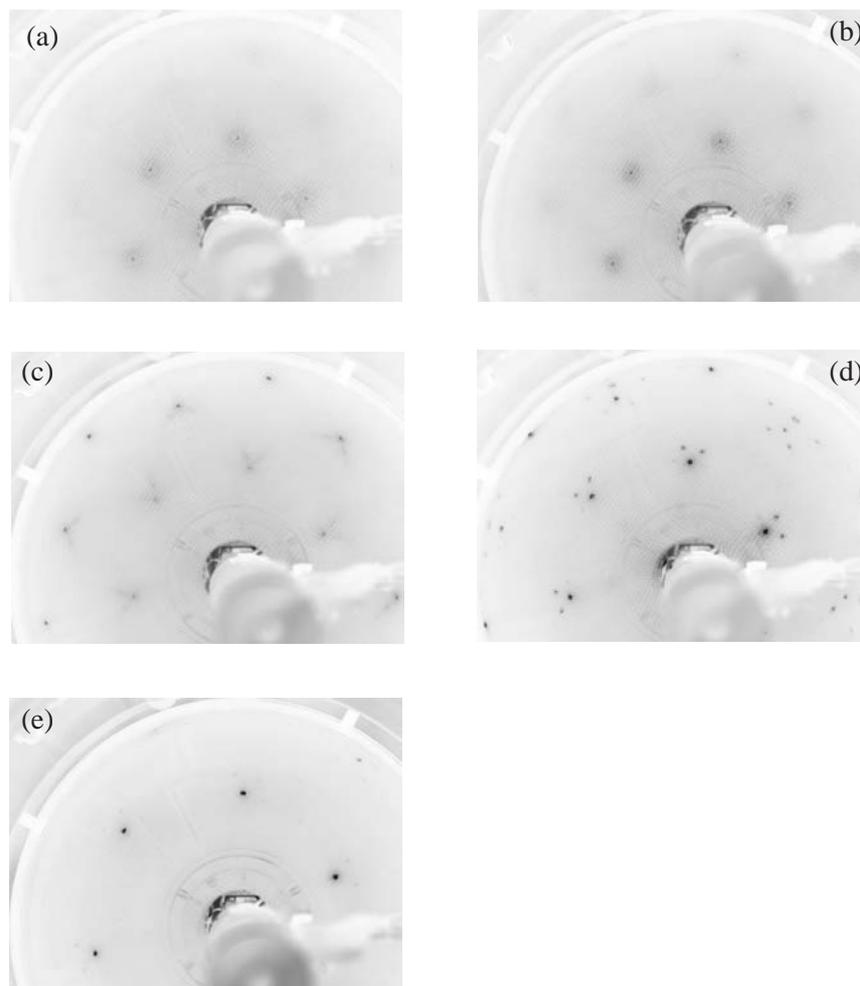
In Abbildung 5.12 ist eine Elementarzelle gemäß Matrix  $M_2$  auf einer Ru(0001)-Oberfläche eingezeichnet. Es ergeben sich Moiré-Streifen. Dabei handelt es sich um eine bcc(110)-ähnliche Anordnung von Cr-Atomen mit einer nominellen Bedeckung von  $1600/1520 = 1,05$  ML pro Lage. Für diese Beobachtungen gibt es zwei mögliche Erklärungsansätze. Entweder werden ab



**Abbildung 5.11:** Links: LEED-Bild einer bei 700 K präparierten Schicht von 10 Monolagen Chrom auf Ruthenium(0001) bei einer Elektronenenergie von 434 eV. Rechts: Berechnetes LEED-Muster mit Matrix  $M_1 = \begin{pmatrix} 0,95 & 0 \\ 0,175 & 1 \end{pmatrix}$ . Die sechs vorhandenen Domänen sind durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Die ausgefüllten Kreise entsprechen den Grundstrukturreflexen des Ru-Substrats.



**Abbildung 5.12:** Einheitszelle nach Matrix  $M_2$  auf einer Ru(0001)-Oberfläche. Die Koordinaten der beiden Basisvektoren  $(38/0)$  und  $(7/40)$  sind angegeben.



**Abbildung 5.13:** LEED-Bilder einer Cr-Ru-Schicht mit einer nominalen Cr-Bedeckung von 2,6 ML:  
 (a) direkt nach der Präparation bei 90 K (Elektronenenergie: 290 eV),  
 (b) nach 15-minütigem Tempern von (a) bei 300 K (Elektronenenergie: 287 eV),  
 (c) nach 15-minütigem Tempern von (b) bei 500 K (Elektronenenergie: 197 eV),  
 (d) nach 15-minütigem Tempern von (c) bei 700 K (Elektronenenergie: 228 eV) und  
 (e) nach 15-minütigem Tempern von (d) bei 900 K (Elektronenenergie: 154 eV).

Bedeckungen von mehr als einer Monolage zusätzliche Cr-Atome in die pseudomorphe erste Lage eingebaut, was zum Übergang in eine inkommensurable bcc(110)-ähnliche Cr-Oberfläche führt. Oder auf der pseudomorphen Cr( $1 \times 1$ )-Lage wachsen bcc(110)-ähnliche Schichten. Mittels LEED-Messungen alleine ist es nicht möglich zu entscheiden, welche Interpretation die richtige ist. Bei der Besprechung der TPD-Messungen wird die zweite Erklärung favorisiert (siehe Kapitel 5.2.2).

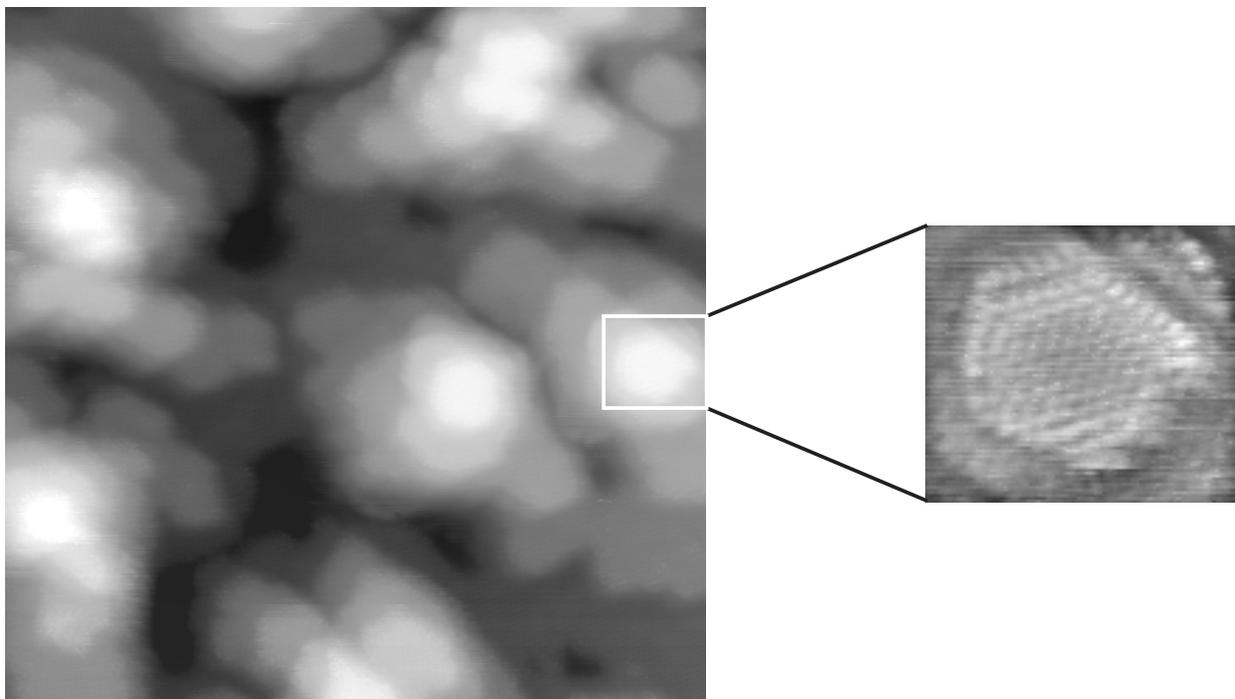
Bei einer Präparationstemperatur von 1000 K war bei allen aufgebrauchten Cr-Menge (bis zu 10 ML) nie eine Überstruktur zu sehen. Allerdings wurden immer scharfe LEED-Reflexe beobachtet, wie sie eine hexagonale Oberfläche aufweist, identisch denen der unbedeckten Ru(0001)-Oberfläche (Abbildung 5.10 (a)).

Es wurde auch Chrom bei einer Substrattemperatur von 90 K aufgedampft, wobei wiederum keine Überstrukturreflexe in Erscheinung traten. Darüberhinaus verschwanden die Reflexe des Ru-Substrates mit zunehmender Cr-Bedeckung. Es bildeten sich also keine geordneten Schichten aus.

Nach Aufbringen von 2,6 ML Chrom bei 90 K (Abbildung 5.13 (a)), anschließendem Heizen auf 300 K und 15-minütigem Tempern bei dieser Temperatur wurden schwache diffuse Ringe um die Grundstruktureflecke sichtbar (Abbildung 5.13 (b)). Ein weiteres Tempern bei 500 K, ebenfalls 15 min., lässt schon ein LEED-Muster erkennen, was mit der bcc(110)-ähnlichen Phase in Verbindung gebracht werden kann (Abbildung 5.13 (c)). Wird allerdings direkt bei 300 bzw. 500 K die Cr-Schicht aufgedampft, ist das gleiche LEED-Bild, wie im Falle der Präparation bei 700 K zu sehen. Bei 300 K ist es noch unscharf, aber bei 500 K ist es scharf und intensiv (hell), wie in Abbildungen 5.10 (c) bzw. 5.11. Durch Tempern der 2,6 ML dicken Cr-Schicht auf 600 bzw. 700 K wird die bcc(110)-ähnliche Struktur sehr scharf und klar sichtbar (Abbildung 5.13 (d)). Ab einer Temperatur von 900 K werden die Überstruktureflecke schwächer (Abbildung 5.13 (e)) und sind nach Heizen auf 1000 K nicht mehr zu sehen. Die Grundstruktureflecke sind sehr scharf bei geringer Hintergrundintensität, wie im Falle der sauberen Ru(0001)-Oberfläche oder der direkten Schichtpräparation bei 1000 K (Abbildung 5.10 (a) bzw. 5.10 (b)). Wie in Kapitel 5.1.5 noch gezeigt wird, beginnt die Desorption von Chrom erst bei Temperaturen oberhalb 1050 K, so dass das LEED-Bild bei 1000 K nur dadurch zu erklären ist, dass eine ungeordnete Oberflächenanlagerung vorliegt, und nicht dadurch, dass Chrom bereits von der Oberfläche desorbiert ist. Dies wurde auch noch durch STM-Aufnahmen bestätigt (Kapitel 5.1.4).

### 5.1.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Nachdem wir in den vorangegangenen Abschnitten die aus indirekten Methoden erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Wachstum von Chrom auf einem Ru(0001)-Kristall diskutiert haben, sollen nun noch diejenige aus einer rastertunnelmikroskopischen Untersuchung betrachtet werden. Die Untersuchungen wurden am Institut für Allgemeine Physik der TU Wien in der Oberflächenphysik-Gruppe mit dem dortigen Raumtemperatur-STM (siehe Kapitel 3.3) durchgeführt. Die Messparameter zu den STM-Aufnahmen sind in den jeweiligen Abbildungen angegeben. Ein Beispiel für ein Bild der Rohdaten ist in Abbildung 5.14 zu sehen. Da hier oft die Details (siehe vergrößerter Ausschnitt, nicht gefiltert) schwer zu erkennen sind, wird jeweils statt der Originalaufnahme deren hochpassgefiltertes Messbild und die 3-dimensionale Darstellung der Rohdaten (nicht der hochpassgefilterten Daten) gezeigt (vergleiche Abbildung 5.17). Letztere wurden mit dem Programm SPIP (Version 2.3032) der Firma Image Metrology erstellt.



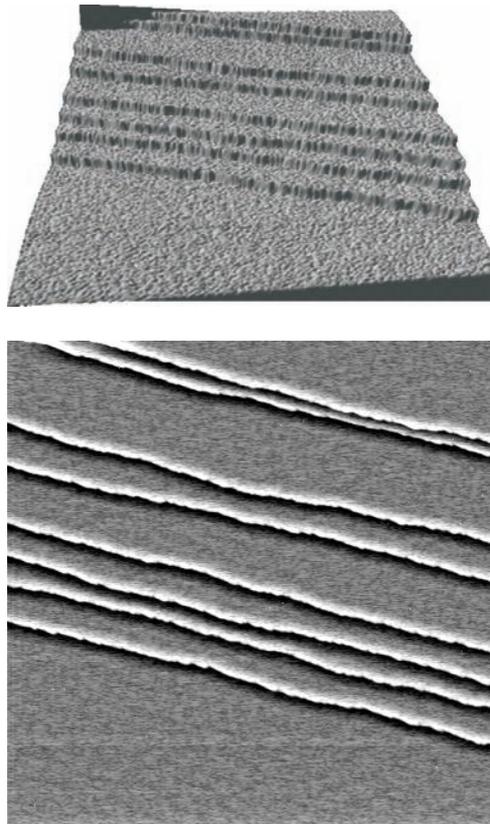
**Abbildung 5.14:** STM-Aufnahme einer Ru(0001)-Oberfläche mit 2,0 ML nomineller Cr-Bedeckung. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 300 K aufgedampft.

Tunnelspannung: -0,0004 V; Tunnelstrom: 1,78 nA; Größe:  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 3,7 min.

Links: Original-Messbild. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt.

Die Höhen monoatomarer Stufen bzw. Inseln betragen etwa  $2,0 \pm 0,8 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist mit einem so großen Fehler behaftet, da der Drift des Untergrunds oft nicht immer vollständig korrigiert werden konnte. Daher werden die Höhenangaben immer nur in Einheiten von Lagen angegeben. Die Höheninformationen wurden mit Hilfe des Programms Adobe Photoshop (Version 6.0) aus der Differenz der Tonwerte (Grauwertstufen) berechnet. Dabei entspricht üblicherweise ein Bit in den Rohdaten 0,72 pm. Nur bei den STM-Bildern mit einer Ausdehnung ab  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  beträgt der entsprechende Wert 6,98 pm/Bit. Die Höhe in pm ergibt sich aus folgendem Produkt: Tonwertspreizung mal Differenz der Tonwerte im Histogramm mal Faktor 0,72 bzw. 6,98.

In Abbildung 5.15 wird ein Blick auf die saubere Oberfläche des verwendeten Ru(0001)-Kristalls



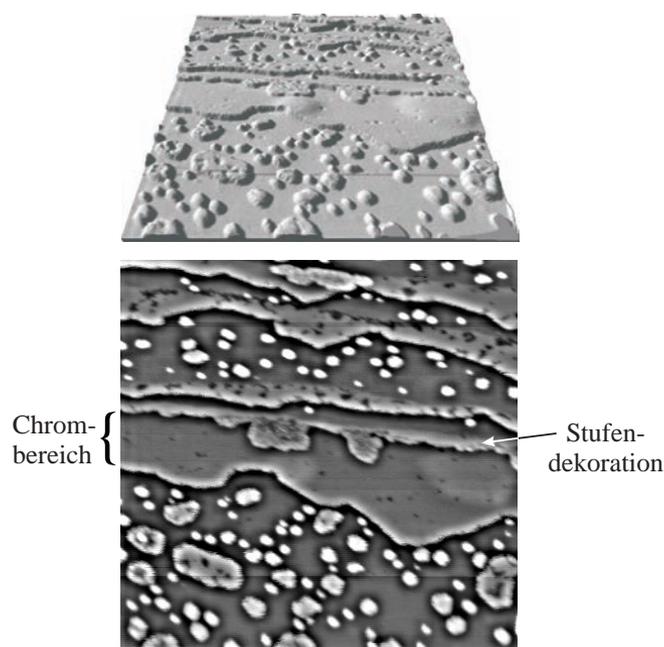
**Abbildung 5.15:** STM-Aufnahme einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche.  
 Tunnelspannung:  $-1,7676$  V; Tunnelstrom:  $1,39$  nA; Größe:  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>; Messdauer:  $2,1$  min.  
 Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

geworfen. Die Terrassenbreiten variieren im Bereich von einigen nm bis ca. 50 nm und sind nahezu parallel zueinander ausgerichtet.

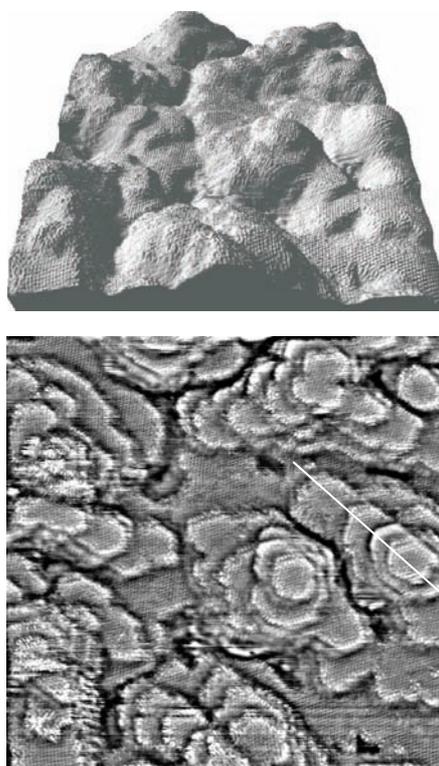
### Wachstum bei 300 K

Abbildung 5.16 zeigt eine Ru(0001)-Oberfläche mit einer nominellen Cr-Bedeckung von 0,25 ML. Die Cr-Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von 300 K aufgedampft. Direkt an den Stufenkanten befinden sich Cr-bedeckte Bereiche (Stufendekoration) und in der Mitte des Bildes erkennt man einen großen zusammenhängenden Cr-Bereich nahe einer Stufe. Weiter unten auf der Ru-Terrasse bzw. im oberen Bildbereich sind viele einatomar hohe Inseln zu sehen. Dies alles weist auf ein 2-dimensionales Wachstum im Submonolagenbereich hin. Der Durchmesser der Inseln bewegt sich im Bereich von 1-20 nm und die Inseldichte beträgt ca. 19.000 Inseln/ $\mu\text{m}^2$ .

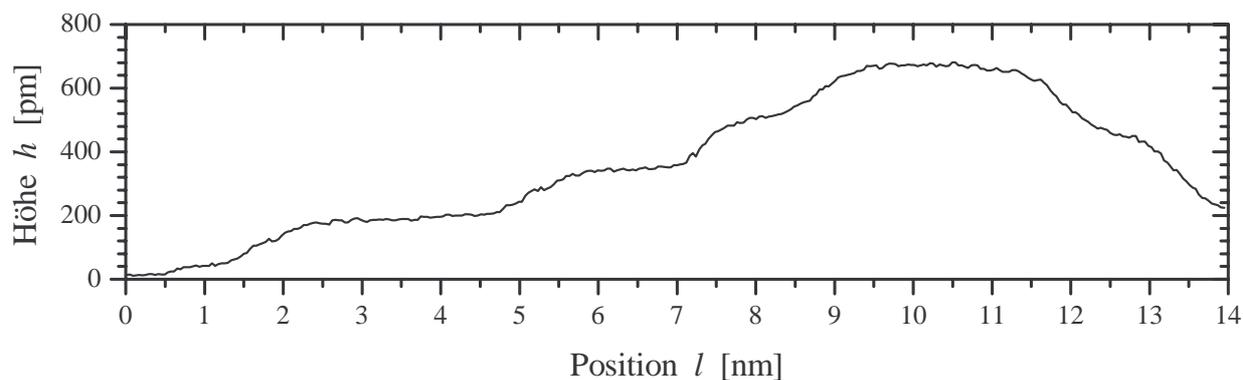
Eine STM-Aufnahme mit einer Cr-Bedeckung von 2,0 ML ist in Abbildung 5.17 zu sehen. Das Chrom wurde hier ebenfalls bei 300 K aufgebracht. Es sind deutlich mehrere Lagen hohe Inseln zu sehen, die zusammengewachsen sind. Das Wachstum bei 300 K ist also nicht streng lagenweise, aber in lateraler Richtung doch sehr ausgedehnt. Dies erklärt auch die in [Alb98a, Alb98b] beobachtete starke Dämpfung der Oszillation der RHEED-Intensitäten mit zunehmender Schichtdicke, wie dies bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt wurde (Abschnitt 5.1.1). In Abbildung 5.18 ist das Höhenprofil einer Insel entlang der weißen Linie in Abbildung 5.17 zu sehen. Die Höhenunterschiede zwischen den Lagen sind im Bereich von 140 bis 210 pm. Die Breiten der Terrassen liegen zwischen 1 und 3 nm.



**Abbildung 5.16:** STM-Aufnahme einer mit nominell 0,25 ML Cr-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 300 K aufgedampft. Tunnelspannung: -5,1225 V; Tunnelstrom: 50,00 nA; Größe:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 2,2 min. Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



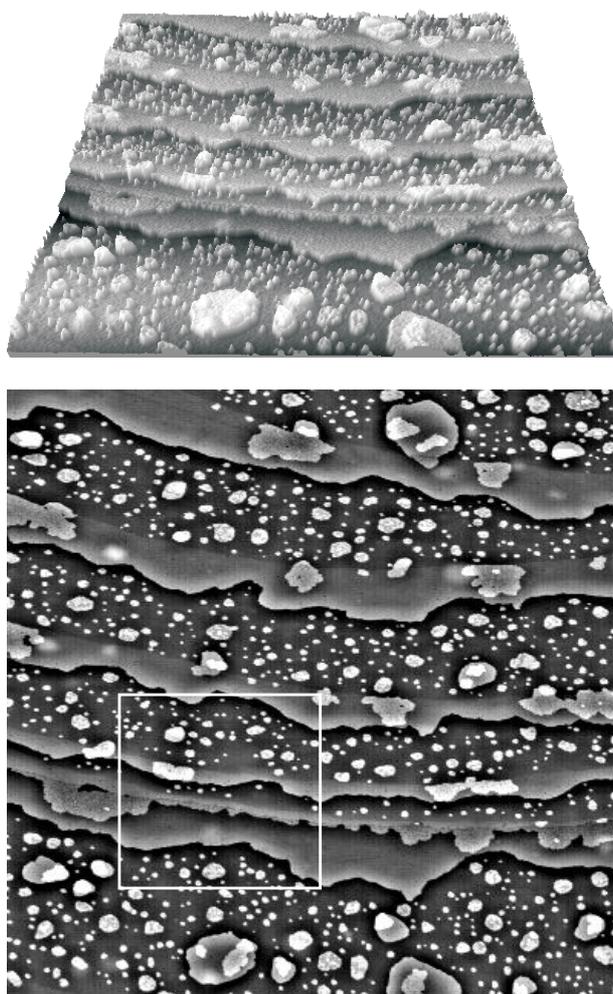
**Abbildung 5.17:** STM-Aufnahme einer Ru(0001)-Oberfläche mit 2,0 ML nomineller Cr-Bedeckung. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 300 K aufgedampft. In Abbildung 5.18 ist das Höhenprofil entlang der eingezeichneten weißen Linie zu sehen. Tunnelspannung: -0,0004 V; Tunnelstrom: 1,78 nA; Größe:  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 3,7 min. Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



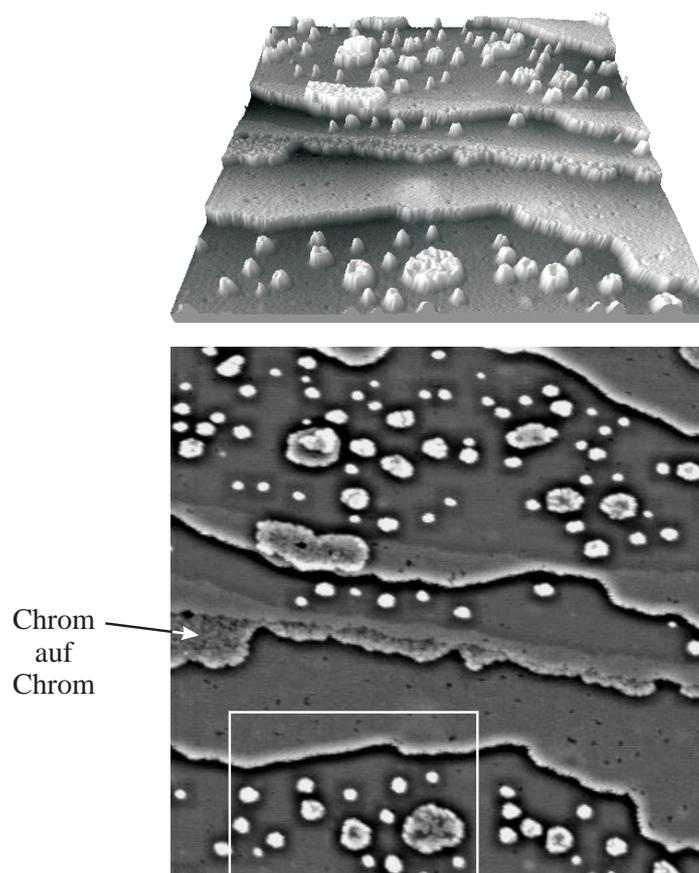
*Abbildung 5.18: Höhenprofil entlang der weißen Linie in Abbildung 5.17.*

### Wachstum bei 500 K

In Abbildung 5.19 ist die Schicht mit  $\theta_{Cr} = 0,25$  ML aus Abbildung 5.16 zu sehen, nachdem diese zwei Minuten lang bei 500 K getempert wurde. Zusätzlich zeigen die Abbildungen 5.20 und 5.21 weitere STM-Aufnahmen der in Abbildung 5.19 bzw. 5.20 gekennzeichneten Bereiche.



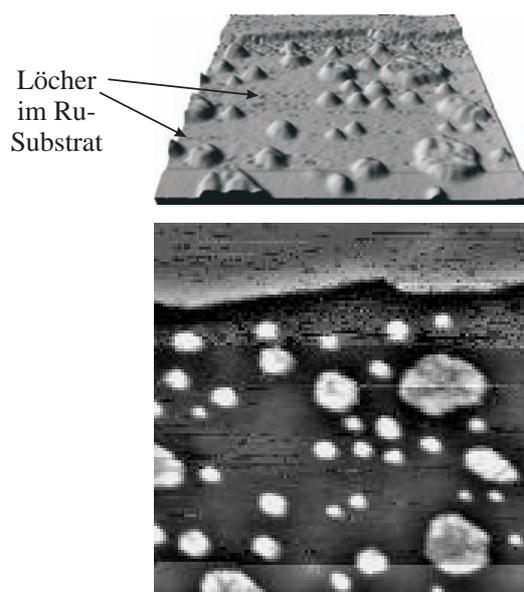
*Abbildung 5.19: STM-Aufnahme der Schicht aus Abbildung 5.16 nach zweiminütigem Tempern auf 500 K ( $\theta_{Cr} = 0,25$  ML). Eine detailliertere Aufnahme des markierten Bereiches ist in Abbildung 5.20 zu finden. Tunnelspannung:  $-0,9971$  V; Tunnelstrom:  $0,67$  nA; Größe:  $300 \times 300$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 5,3 min. Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.*



**Abbildung 5.20:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.19 markierten Bereichs. Der gekennzeichnete Ausschnitt ist in Abbildung 5.21 zu sehen.

Tunnelspannung:  $-0,9971$  V; Tunnelstrom:  $0,67$  nA; Größe:  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 2,2 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



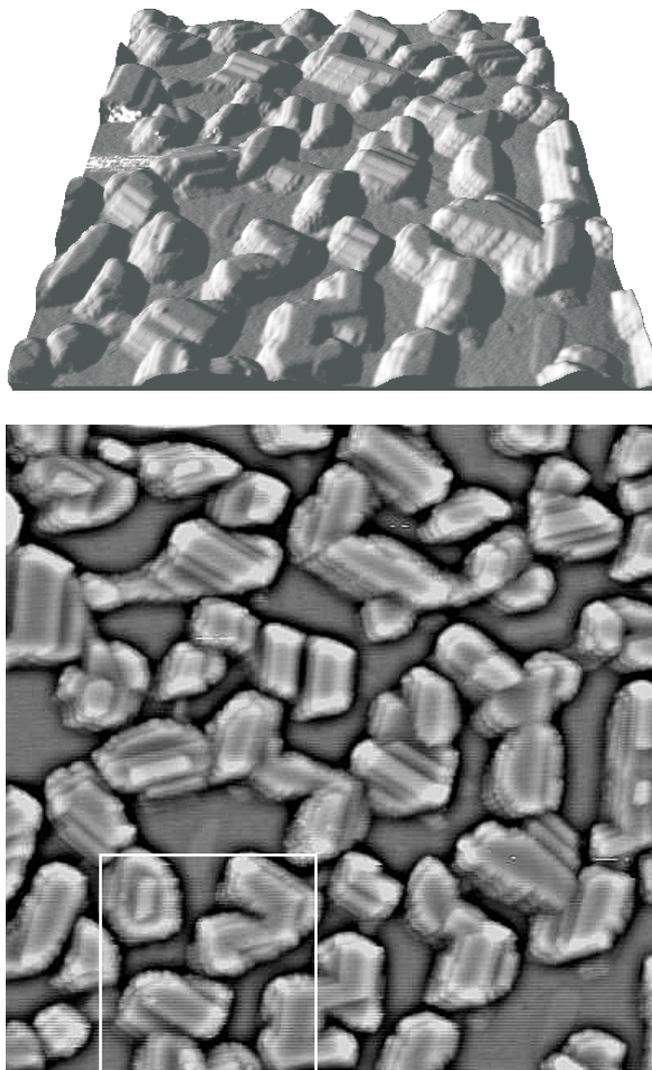
**Abbildung 5.21:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.20 gekennzeichneten Bereichs.

Tunnelspannung:  $-1,5000$  V; Tunnelstrom:  $0,66$  nA; Größe:  $50 \times 50$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 1,6 min.

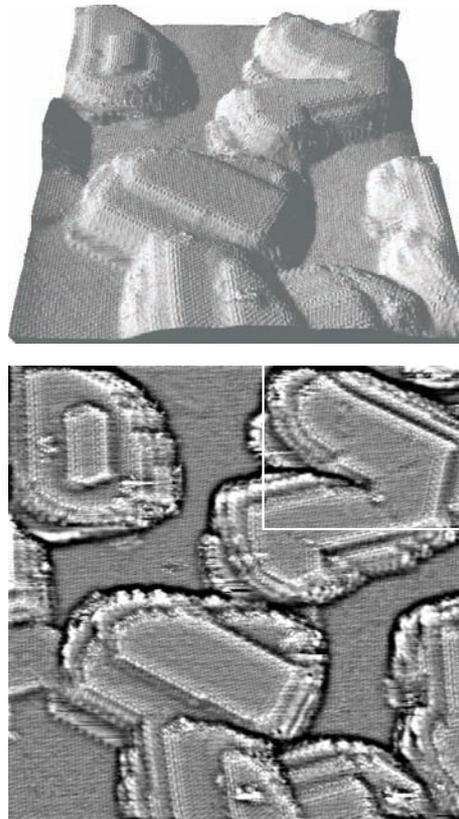
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

An den Stufenkanten der Ru-Oberfläche sind 5 bis 40 nm breite Cr-Streifen zu erkennen. Diese sind leicht heller, erscheinen also höher als die Ru-Terrassen. Diese Bereiche weisen auch Defekte in Form von Löchern auf. Was noch besonders auffällt, ist die Tatsache, dass die Cr-Bereiche an den Stufenkanten, die sich über einen Cr-Bereich der darunter liegenden Terrasse befinden, niedriger erscheinen als die Cr-Bereiche, die noch auf der Ru-Terrasse sind. Die Ursache hierfür ist unklar. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.20 an der zweiten Stufe von unten gezählt zu sehen (siehe Pfeil). Neben dem Wachstum an den Stufenkanten der Ru-Oberfläche sind auch auf den Terrassen Inseln mit Durchmessern zwischen 1 und 40 nm vorhanden. Die meisten sind nur eine Lage hoch. Vereinzelt ist auf den größeren Inseln schon eine zweite Lage vorhanden. Die Inselndichte beträgt in Abbildung 5.19 ca.  $12.000 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$ . Bei 300 K betrug sie noch  $19.000 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$ . Dass die Ru-Terrassen auch Löcher ausweisen ist aus Abbildung 5.21 ersichtlich (siehe Pfeile). Ferner ist der raue Bereich am Fuß der Stufenkante auffällig.

Auch die in Abbildung 5.17 gezeigte Schicht mit  $\theta_{Cr} = 2,0 \text{ ML}$  wurde im Anschluss zwei Minuten lang bei 500 K getempert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.22 zu sehen. Es ergaben sich



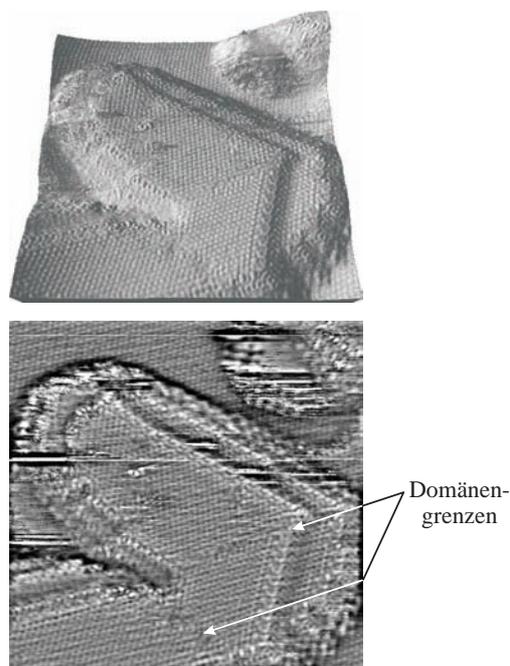
**Abbildung 5.22:** STM-Aufnahme der Schicht aus Abbildung 5.17 nach zweiminütigem Tempern auf 500 K ( $\theta_{Cr} = 2,0 \text{ ML}$ ). Der darin umrahmte Bereich wurde in Abbildung 5.23 noch einmal aufgenommen. Tunnelspannung:  $-0,3260 \text{ V}$ ; Tunnelstrom:  $0,46 \text{ nA}$ ; Größe:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ; Messdauer:  $2,1 \text{ min}$ . Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.23:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.22 gekennzeichneten Bereichs. Die rechte obere Insel ist in Abbildung 5.24 noch einmal zu sehen.

Tunnelspannung:  $-0,0005$  V; Tunnelstrom:  $1,63$  nA; Größe:  $30 \times 30$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 3,7 min.

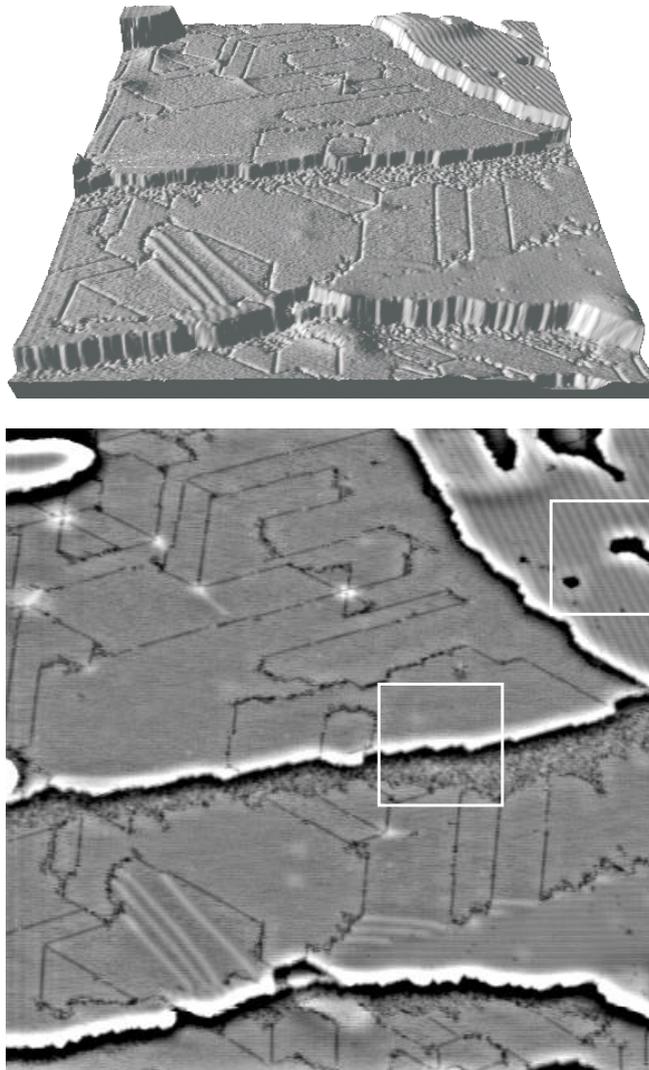
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.24:** STM-Aufnahme des rechten oberen Bereichs aus Abbildung 5.23.

Tunnelspannung:  $-0,0005$  V; Tunnelstrom:  $5,13$  nA; Größe:  $15 \times 15$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 2,4 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



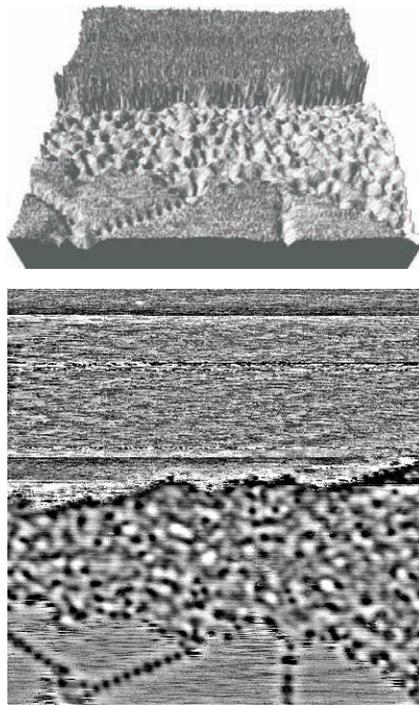
**Abbildung 5.25:** STM-Aufnahme einer Ru(0001)-Oberfläche mit 2,0 ML nomineller Cr-Bedeckung. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 500 K und bei Anlegen einer Gegenspannung von 1 kV am Flussmesser des Elektronenstrahlverdampfers aufgedampft.

Tunnelspannung: -1,6514 V; Tunnelstrom: 0,46 nA; Größe:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 2,2 min.

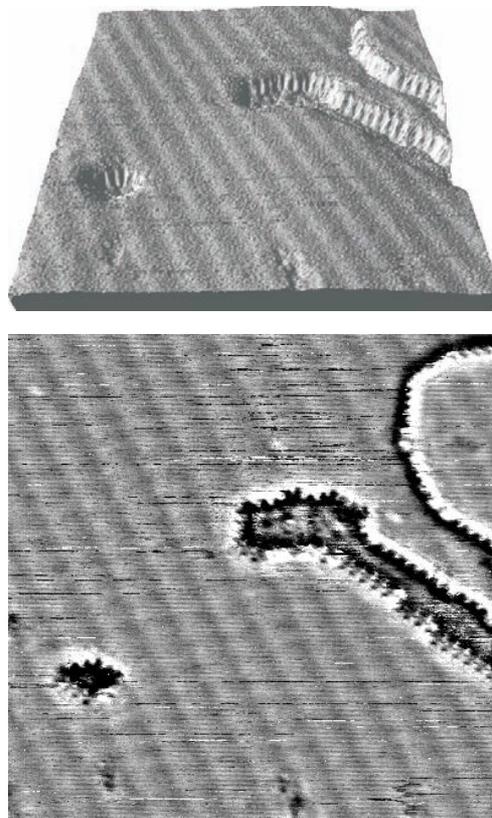
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

meist längliche terrassenartige Inseln mit einer Höhe von bis zu 4 Lagen. Die Länge der Inseln liegt zwischen 6 und 27 nm und die Breite zwischen 6 und 12 nm. Die Inseldichte beträgt nur noch ca.  $5.600 \text{ Inseln}/\mu\text{m}^2$ . Die Unterlage der Cr-Inseln ist wohl eine geschlossene Cr-Schicht. In Abbildung 5.23 ist der in Abbildung 5.22 markierte Bereich nochmals aufgenommen worden. In ihr ist sehr schön der terrassenartige Aufbau der Inseln sichtbar. Sie weist atomare Auflösung auf, wie auch die Abbildung 5.24, bei der die obere rechte Insel von Abbildung 5.23 nochmals mit größerer Auflösung aufgenommen wurde. Drei unterschiedliche Domänen auf der obersten Terrasse sind deutlich zu erkennen. Die Korrugation (Welligkeit) zwischen den einzelnen Cr-Atomen liegt bei ca.  $23 \pm 5 \text{ pm}$ .

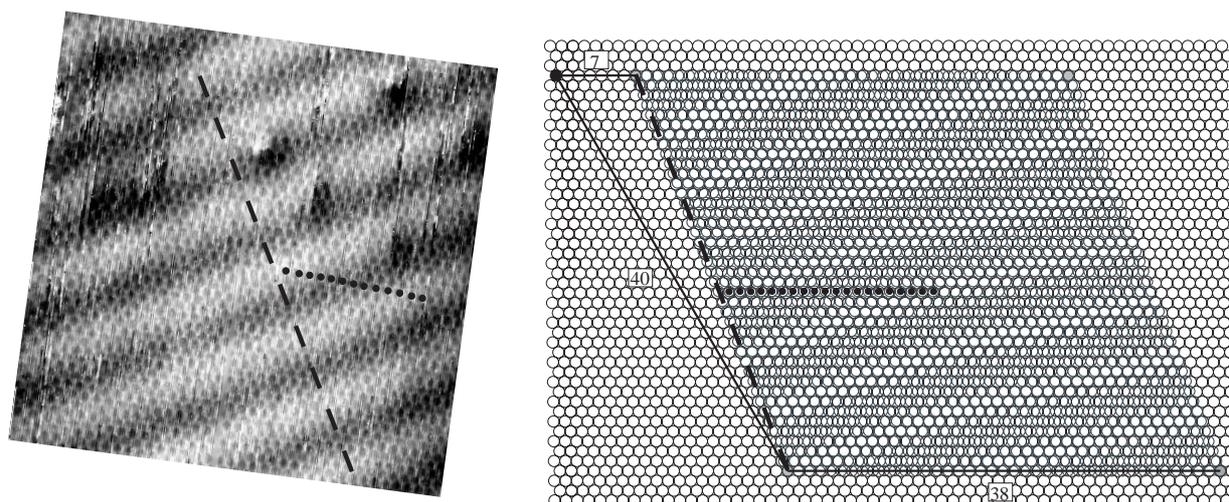
Bisher wurden die Schichten immer durch Aufdampfen bei 300 K und anschließendes Tempern auf 500 K hergestellt. In Abbildung 5.25 ist eine STM-Aufnahme einer nominell 2,0 ML dicken Cr-Schicht zu finden, die direkt bei 500 K präpariert wurde. Ferner wurde dabei am Flussmesser des Verdampfers eine Gegenspannung von 1 kV angelegt, um zu verhindern, dass Ionen



**Abbildung 5.26:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.25 in der Mitte gekennzeichneten Bereichs. Tunnelspannung:  $-0,0004$  V; Tunnelstrom:  $0,46$  nA; Größe:  $20 \times 20$  nm<sup>2</sup>; Messdauer:  $1,1$  min. Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.27:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.25 oben rechts gekennzeichneten Bereichs. Tunnelspannung:  $-0,0004$  V; Tunnelstrom:  $1,01$  nA; Größe:  $20 \times 20$  nm<sup>2</sup>; Messdauer:  $1,1$  min. Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

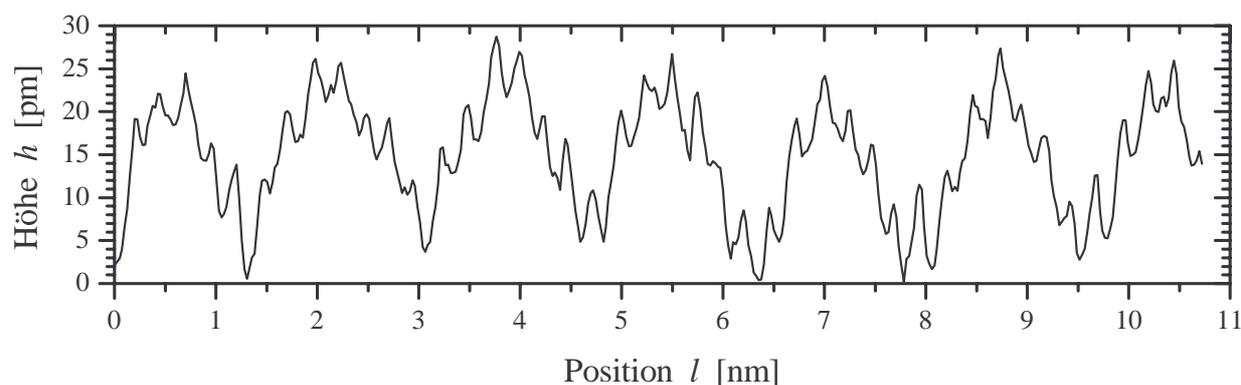


**Abbildung 5.28:**

Links: STM-Aufnahme aus einem gewellten Bereich, wie er in Abbildung 5.25 oben rechts zu finden ist.

Tunnelspannung:  $-0,0004$  V; Tunnelstrom:  $14,84$  nA; Größe:  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 1,2 min.

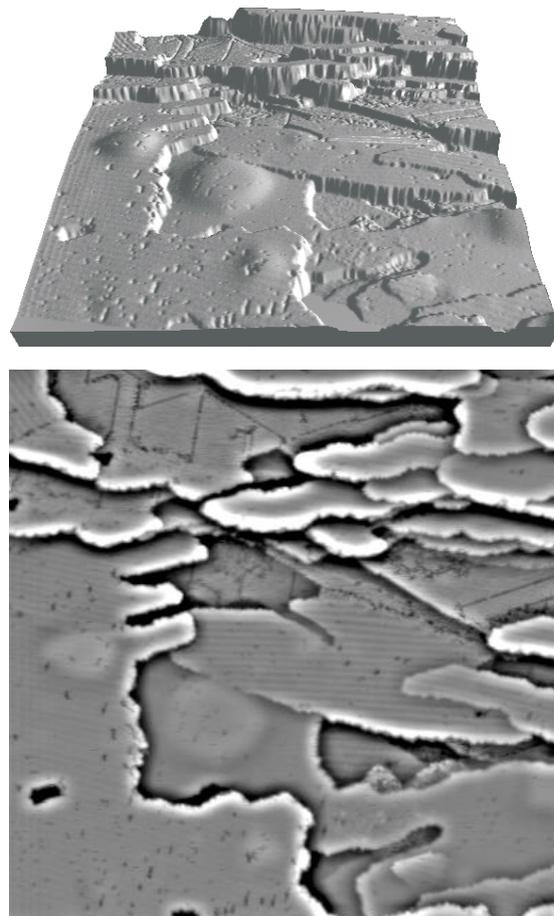
Rechts: Moiré-Muster aus Abbildung 5.12.



**Abbildung 5.29:** Höhenprofil (Korrugation) entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 5.28.

aus dem Elektronenstrahlverdampfer auf die Probenoberfläche gelangen. Man sieht im Wesentlichen vier Terrassen, auf denen sich keine kleinen Inseln befinden, wobei die unterste Stufenkante zwei Lagen hoch ist. Es sind sehr deutlich Domänengrenzen zu erkennen. Am Fuß der beiden unteren Stufen sind wieder raue Bereiche vorhanden. Abbildung 5.26 zeigt den mittleren in Abbildung 5.25 umrahmten Bereich nochmals vergrößert aufgenommen. Darin sind der rauere Bereich unten an der Stufenkante und drei Domänengrenzen gut sichtbar. Die weißen Flecken in Abbildung 5.25 sind Argonblasen unterhalb der Oberfläche, die vom Sputtern herrühren und nicht vollständig ausgeheilt wurden. Diese erscheinen in der 3-dimensionalen Darstellung als Wölbung. Sehr interessant ist die Lage rechts oben in Abbildung 5.25. Sie befindet sich auf der ersten Cr-bedeckten Lage und weist eine deutliche Korrugation (Welligkeit) auf. Deutlicher ist dies noch in Abbildung 5.27 zu erkennen. Sie zeigt den in Abbildung 5.25 rechts oben umrahmten Bereich.

Noch deutlicher ist die Korrugation in Abbildung 5.28 links zu erkennen, die einen Bereich auf dieser Insel zeigt. Es ist ein Streifenmuster zu sehen. Nach dem Strukturmodell in Abbildung 5.12 war dies auch zu erwarten. Allerdings ist der Streifenabstand in Abbildung 5.28 größer als der in Abbildung 5.12, wie er gemäß Matrix  $M_2$  (Gleichung 5.4) sein müsste, die nach den



**Abbildung 5.30:** STM-Aufnahme einer Ru(0001)-Oberfläche mit 2,0 ML nomineller Cr-Bedeckung. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 500 K aufgedampft und bei Anlegen einer Gegenspannung von 1 kV am Flussmesser des Elektronenstrahlverdampfers.

Tunnelspannung: -0,8419 V; Tunnelstrom: 0,62 nA; Größe:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 2,2 min.

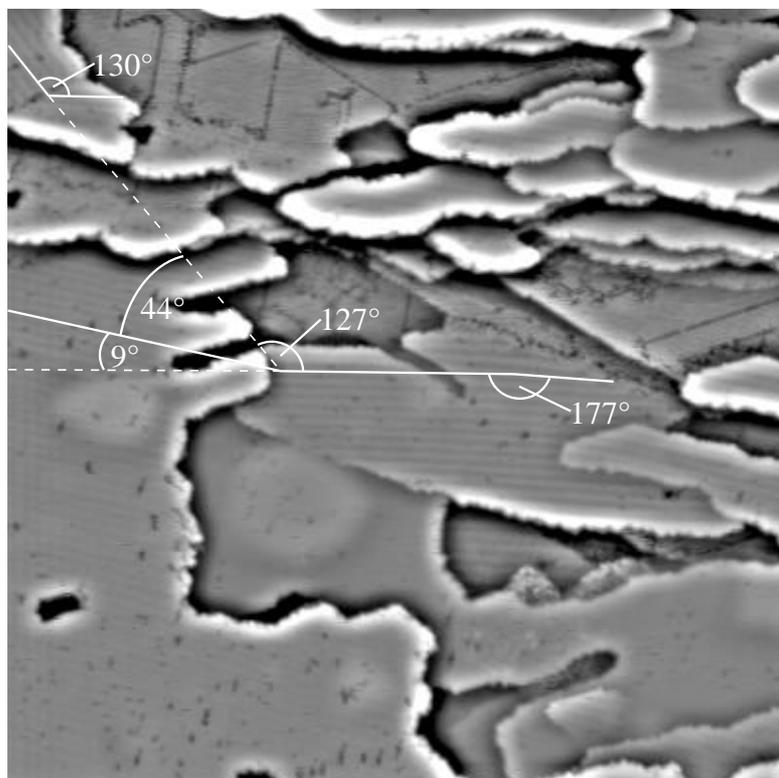
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

LEED-Untersuchungen auch bei einer Präparationstemperatur von 500 K gelten sollte. Im rechten Teil der Abbildung 5.28 ist das aus der Matrix  $M_2$  resultierende Moiré-Muster noch einmal abgebildet. Der Unterschied wird deutlich, wenn man die Anzahl der von den beiden gestrichelten Linien in Abbildung 5.28 überstrichenen Streifen abzählt. Beide Linien sind gleich lang und zwar 40 Atomabstände. Im gemessenen STM-Bild liegen innerhalb dieser Strecke 6 Streifen, wohingegen es beim gezeichneten Moiré-Muster 7 Streifen sind. Ferner bildet der zweite Gittervektor in Richtung der gepunkteten Linie mit der gestrichelten Linie im Falle des gemessenen STM-Bildes einen Winkel von  $122 \pm 2^\circ$ , während er im Moiré-Muster  $110,6^\circ$  beträgt. Der Abstand zweier Streifen in Richtung der gepunkteten Linie beträgt im Falle des gemessenen STM-Bildes 12 Atomabstände und im Falle des Moiré-Musters 19 Atomabstände sind. Diese Diskrepanzen könnten u. U. darauf zurückzuführen sein, dass hier mit Gegenspannung gearbeitet wurde, wohingegen bei allen LEED-Messungen das Chrom ohne eine solche anzulegen aufgedampft wurde. Oder auch, dass das Substrat ein anderer Ru(0001)-Kristall war. Um diese Unstimmigkeiten zu klären, ist es notwendig auch an der mit Gegenspannung präparierten Cr-Schicht LEED-Messungen durchzuführen, um auch in diesem Falle eine Matrix angeben zu können. Das Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie ist in Abbildung 5.29 zu sehen. Dabei wurde über 7 parallele Linien gemittelt, um das Rauschen des Signals zu verkleinern. Die Cr-

Atome sind deutlich als Spitzen zu erkennen. Durch die vorhandene Korrugation der Oberfläche beträgt der Höhenunterschied der einzelnen Cr-Atome bis zu ca. 20 pm. Auf einer Länge von 10 nm befinden sich 40 Cr-Atome, was einen Abstand der Cr-Atome untereinander von  $250 \text{ pm} = 2,5 \text{ \AA}$  entspricht. Dieser Wert für den Abstand zwischen den Cr-Atomen ist in guter Übereinstimmung mit den Werten für die Längen der beiden Gittervektoren (2,57 und  $2,50 \text{ \AA}$ ), die sich aus der Transformationsmatrix  $M_1$  der beobachteten inkommensurablen LEED-Überstruktur ergaben (siehe Kapitel 5.1.3).

In der linken oberen Ecke von Abbildung 5.25 ist auch ein Teil einer hohen Insel zu sehen, was andeutet, dass die Oberfläche nicht so flach ist, wie es in dieser Abbildung den Anschein hat. In Abbildung 5.30 wird dies bestätigt, wo die Oberfläche nicht so flach ist wie in Abbildung 5.25. Im hinteren Bereich sind mehrere Lagen hohe Inseln zu sehen und davor Bereiche mit Domänenstruktur. Die hohen Inseln weisen auf eine Stufenbündelung (engl. "step bunching") hin, um die Oberflächenenergie zu minimieren. Im Vordergrund befinden sich lang gezogene Terrassen, die auch eine leichte streifenförmige Korrugation aufweisen.

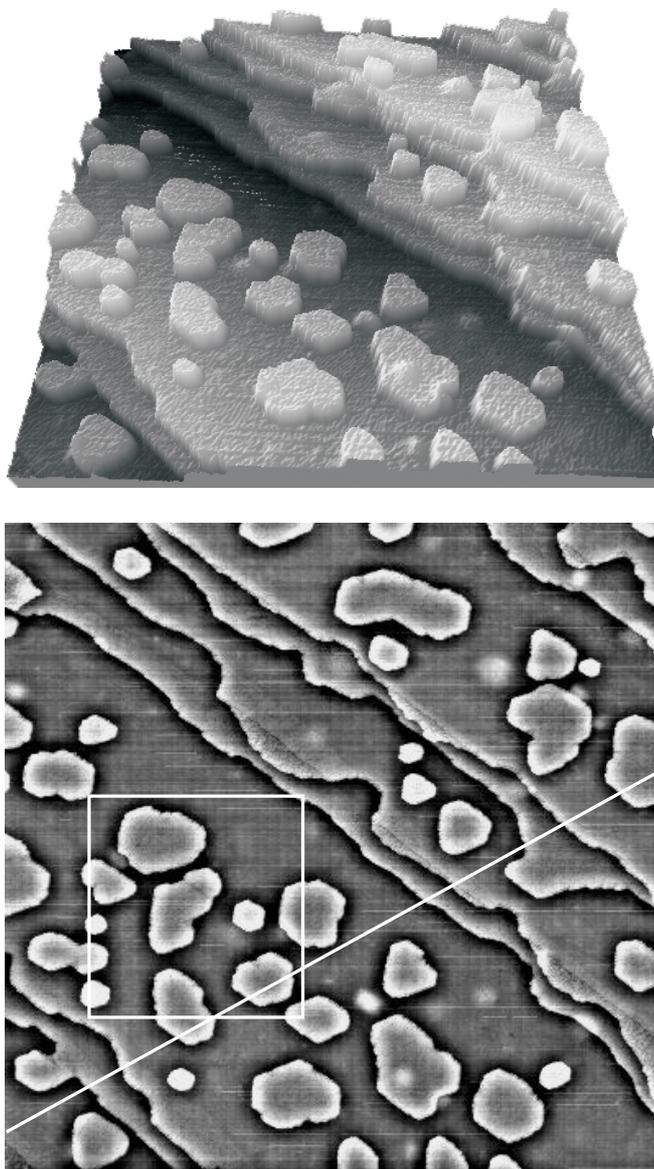
Aus der Orientierung der verschiedenen Domänen zueinander könnte man auf die Orientierung des Substrats schließen, da es ja nur definierte Orientierungen der verschiedenen Domänen zueinander geben sollte. Dann wäre es möglich eine Überstrukturmatrix aufzustellen. Zur Bestimmung der Orientierung der Domänen zueinander können die Winkel, die die Moiré-Streifen der verschiedenen Cr-Domänen mit denen der anderen Domänen einschließen, herangezogen werden. Diese Winkel sind in Abbildung 5.31 angegeben. Da der Fehler der Winkelangaben bei  $\pm 3^\circ$  liegt, können daraus leider keine zuverlässigen Schlussfolgerungen gezogen werden. Ferner verlaufen die Moiré-Streifen innerhalb einer Domäne auch nicht exakt parallel zueinander.



**Abbildung 5.31:** STM-Aufnahme aus Abbildung 5.30. Darin sind die Winkel angegeben, die die Moiré-Streifen der verschiedenen Cr-Domänen mit denen der anderen Domänen einschließen.

### Wachstum bei 700 K

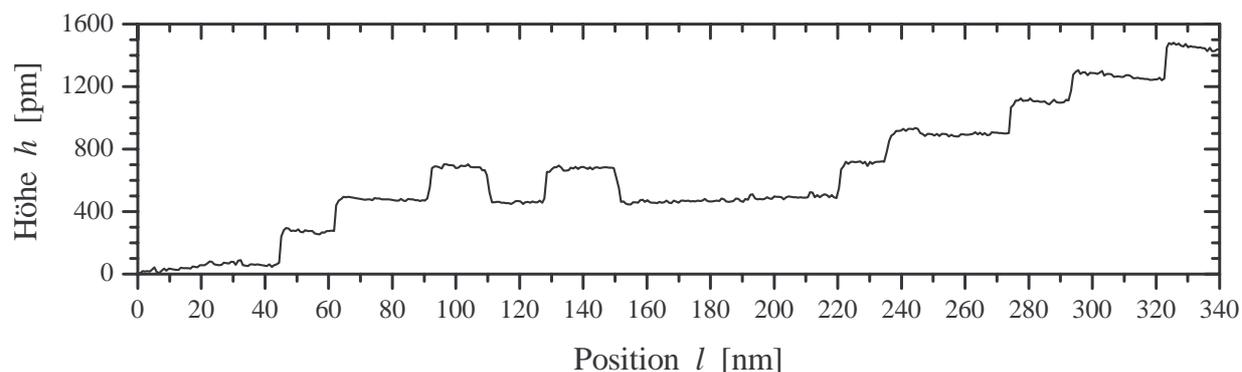
Die Schicht aus Abbildung 5.16 (mit  $\theta_{Cr} = 0,25$  ML) wurde nun, nachdem sie bereits auf 500 K geheizt wurde (siehe Abbildung 5.19), auch noch zwei Minuten lang auf 700 K getempert. Eine im Anschluss daran gemachte STM-Aufnahme ist in Abbildung 5.32 zu finden. Es sind ausschließlich einlagige Inseln zu sehen, mit Durchmesser im Bereich von 10 bis 50 nm. Die Inseldichte beträgt hier ca. 400 Inseln /  $\mu\text{m}^2$ . Bei 500 K war auf den größeren Inseln bereits eine zweite Lage vorhanden, was hier nicht zu erkennen ist. In Abbildung 5.33 ist das Höhenprofil entlang der in Abbildung 5.32 eingezeichneten weißen Linie zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stufen und Inseln (bei Positionen  $l = 90 - 110$  nm,  $l = 130 - 150$  nm und  $l > 320$  nm) gleich hoch sind. Ihre Höhen bewegen sich im Bereich von  $210 \pm 30$  pm.



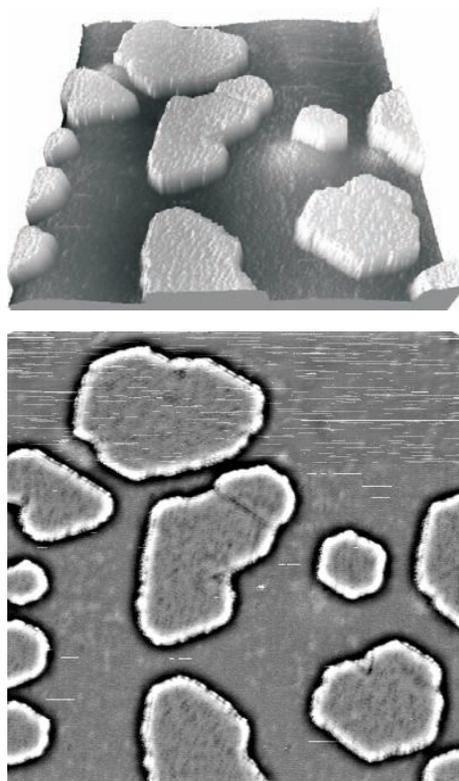
**Abbildung 5.32:** STM-Aufnahme der Schicht aus Abbildung 5.16 bzw. 5.19 nach zweiminütigem Tempern auf 700 K ( $\theta_{Cr} = 0,25$  ML). In Abbildung 5.33 ist das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie zu sehen. Eine vergrößerte Aufnahme des markierten Bereiches ist in Abbildung 5.34 zu finden.

Tunnelspannung: -1,4652 V; Tunnelstrom: 0,46 nA; Größe:  $300 \times 300$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 5,3 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.33:** Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 5.32.

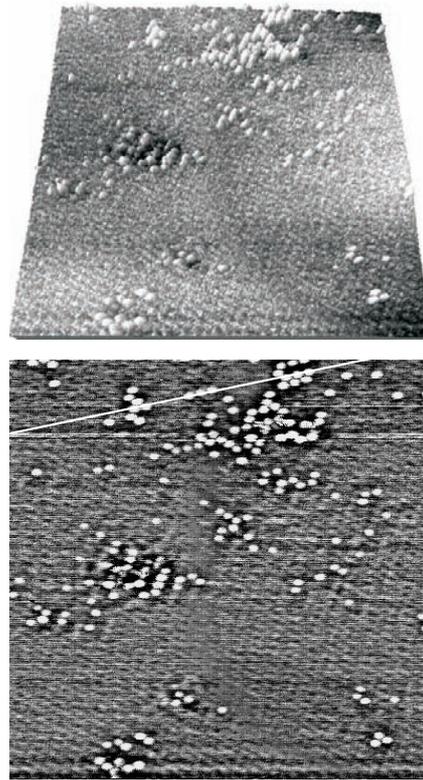


**Abbildung 5.34:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.32 markierten Bereichs.

Tunnelspannung:  $-1,4652$  V; Tunnelstrom:  $0,46$  nA; Größe:  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 2,2 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

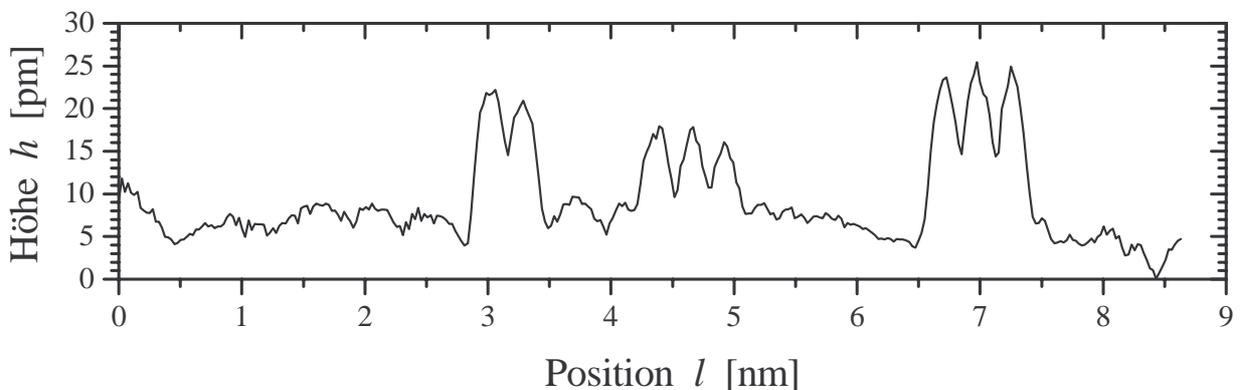
Eine vergrößerte Aufnahme des weiß umrahmten Bereichs ist in Abbildung 5.34 wiedergegeben. Die in der Mitte befindliche Insel weist eine Domänengrenze auf. Auffällig ist noch, dass in manchen Bereichen der Ru-Oberfläche auch Cr-Atome vorzufinden sind, wie dies in Abbildung 5.35 deutlich zu sehen ist, was darauf hinweist, dass wohl ein bestimmter Prozentsatz der Cr-Atome in die Ru-Oberfläche einlegiert ist, z.B. 10 % in Abbildung 5.35. Der wahre Prozentsatz dürfte aber geringer sein, da in Abbildung 5.35 ein Teil der Ru-Oberfläche herausgegriffen wurde, der besonders viele Cr-Atome enthielt. Das Höhenprofil entlang der weißen Linie in Abbildung 5.35 ist in Abbildung 5.36 zu sehen. Dabei wurde über drei parallel laufende, benachbarte Linien gemittelt. Die Cr-Atome erscheinen hier als hohe Spitzen und sind bis zu 20 pm höher als die Ru-Atome. Der Abstand der Cr-Atome untereinander beträgt  $2,7 \pm 0,5$  Å. Der Abstand der Ru-Atome untereinander und zu den Cr-Atomen ist wegen der geringen Höhe der Ru-Atome, die im



**Abbildung 5.35:** STM-Aufnahme eines Bereichs auf einer Ru-Terrasse. In Abbildung 5.33 ist das Höhenprofil entlang der eingezeichneten weißen Linie zu finden.

Tunnelspannung:  $-1,4652$  V; Tunnelstrom:  $21,23$  nA; Größe:  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 1,2 min.

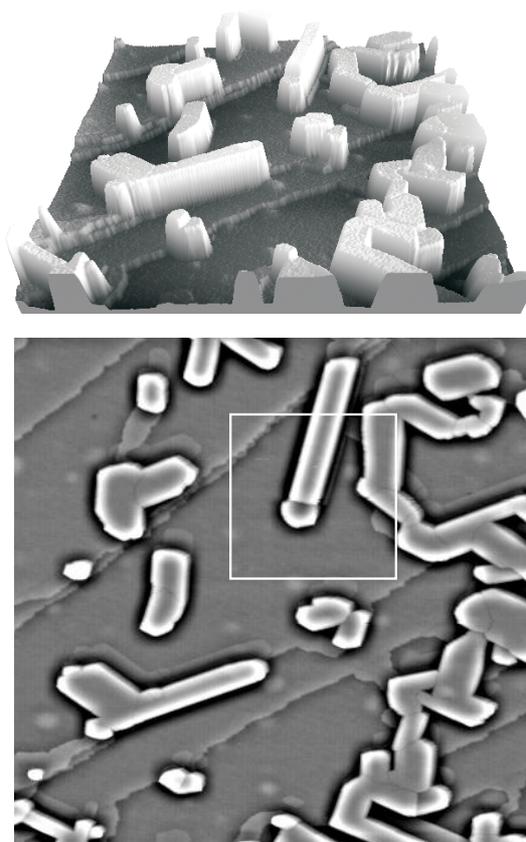
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.36:** Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 5.35.

Bereich des Rauschsignals liegt, schwer zu bestimmen. Er dürfte aber auch im gleichen Bereich liegen.

Auch die Schicht mit  $\theta_{Cr} = 2,0$  ML aus Abbildung 5.17 (300 K) bzw. 5.22 (500 K) wurde des Weiteren zwei Minuten lang auf 700 K getempert. Das daraus resultierende Erscheinungsbild ist in Abbildung 5.37 zu finden. Im Falle von 300 K war die Oberfläche von unregelmäßigen zusammengewachsenen Inseln bedeckt. Ein Tempern auf 500 K bewirkte die Ausbildung von Kristalliten auf der ersten geschlossenen Cr-Schicht. Das weitere Tempern auf 700 K hat noch regelmäßigeren Kristallite zur Folge, die verschachtelten Quadern gleichen. Sie sind fast alle 5 Lagen hoch. Die Ausbildung der Kristallite ist in Übereinstimmung mit dem Erscheinen der bcc(110)-ähnlichen LEED-Überstruktur aus Abbildung 5.10 (c) bzw. 5.11. In Abbildung 5.38



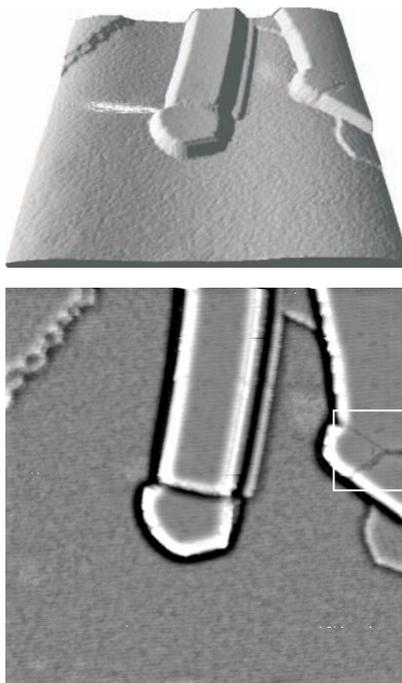
**Abbildung 5.37:** STM-Aufnahme der Schicht aus Abbildung 5.17 bzw. 5.22 nach zweiminitigem Tempern auf 700 K ( $\theta_{Cr} = 2,0$  ML). Eine vergrößerte Aufnahme des umrahmten Bereiches ist in Abbildung 5.38 zu finden.

Tunnelspannung: -1,2528 V; Tunnelstrom: 0,46 nA; Größe:  $300 \times 300$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 6,4 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

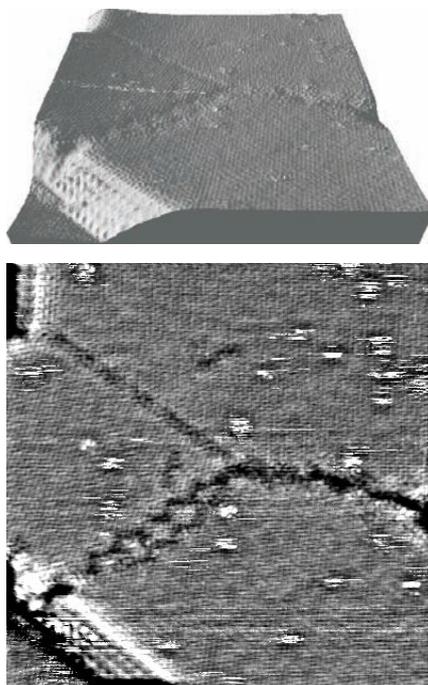
ist die "streichholzförmige" Insel aus Abbildung 5.37 nochmals im größeren Maßstab zu sehen. Hier sind zwei Inseln zusammengewachsen. Im rechten Teil des Bildes ist ein Teil einer Insel zu sehen, die drei Dömanen aufweist. Ihre Domänengrenzen sind in Abbildung 5.39 nochmals deutlicher herausgestellt.

Da wir hauptsächlich an der Präparation einer Monolage Chrom auf Ruthenium(0001) interessiert waren, wurden auch STM-Bilder bei einer Cr-Bedeckung von 0,9 und 1,0 ML aufgenommen. Diese sind für unterschiedlich große Ausschnitte in den Abbildungen 5.40 und 5.41 für 0,9 ML bzw. in den Abbildungen 5.42 und 5.43 für 1,0 ML abgebildet. Man sieht in beiden Fällen ausschließlich Terrassen (bis zu 100 nm breit) und keine Inseln, was das Ergebnis der Augermessungen (Kapitel 5.1.2) bestätigt, und zwar dass, die erste Cr-Lage komplett geschlossen ist, bevor die zweite Lage aufzuwachsen beginnt. Dies wird auch noch durch die Tatsache unterstützt, das bei 0,25 ML sich nur monoatomare Inseln bilden (siehe Abbildung 5.32). Die Stufendichte beträgt etwa 30 Stufenkanten/ $\mu\text{m}$ . Ab der zweiten Lage wächst Chrom in 3-dimensionalen Inseln auf, wie es die Ausbildung der bcc(110)-Kristallite aus Abbildung 5.37 nahe legt. Das Wachstum bei 700 K erfolgt also nach Stranski-Krastanov-Modus, wie dies ja schon bei der Interpretation der Augerdaten vorgeschlagen wurde (Kapitel 5.1.2). In Abbildung 5.41 ist wieder ein Bereich an einer Stufenkante zu sehen, der niedriger ist als die Stufe. Dies ist analog zu Abbildung 5.20 bei einer Präparationstemperatur von 500 K. Die Schicht in Abbildung 5.41 weist schwarze Flecken bzw. Löcher auf, wie schon die Schichten aus Abbildung 5.16, 5.20 und 5.30.



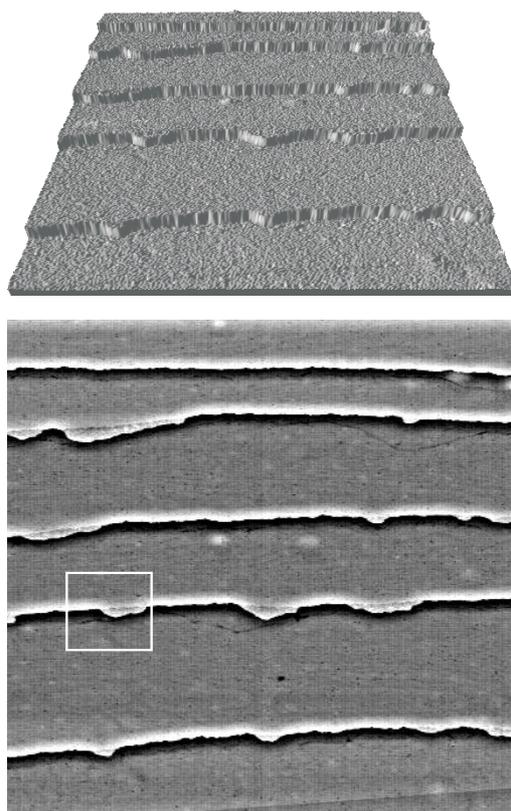
**Abbildung 5.38:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.37 markierten Bereichs. Der weiß umrahmte Bereich ist in Abbildung 5.39 nochmals genauer zu sehen.

Tunnelspannung:  $-1,2525$  V; Tunnelstrom:  $0,46$  nA; Größe:  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>; Messdauer:  $2,1$  min.  
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.39:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.38 gekennzeichneten Bereichs.

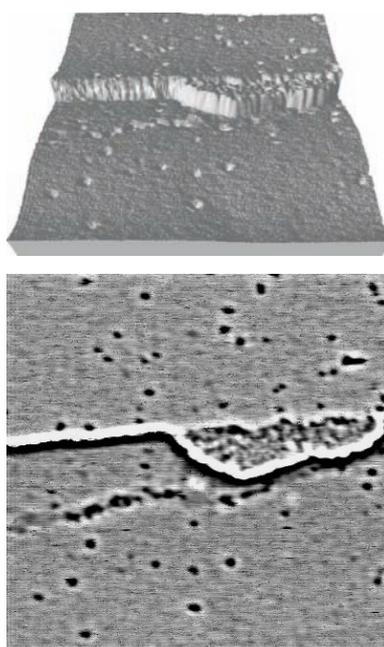
Tunnelspannung:  $-0,0004$  V; Tunnelstrom:  $1,10$  nA; Größe:  $20 \times 20$  nm<sup>2</sup>; Messdauer:  $1,1$  min.  
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.40:** STM-Aufnahme einer mit nominell 0,9 ML Cr-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 700 K aufgedampft. Eine vergrößerte Aufnahme des umrahmten Bereiches ist in Abbildung 5.41 zu finden.

Tunnelspannung: -1,4435 V; Tunnelstrom: 0,46 nA; Größe:  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 5,3 min.

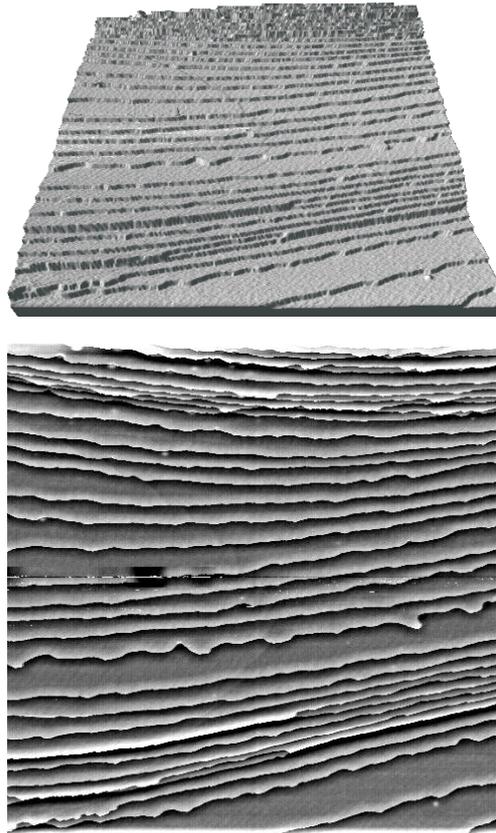
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.41:** STM-Aufnahme des in Abbildung 5.40 umrahmten Bereichs.

Tunnelspannung: -0,1254 V; Tunnelstrom: 0,46 nA; Größe:  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 1,2 min.

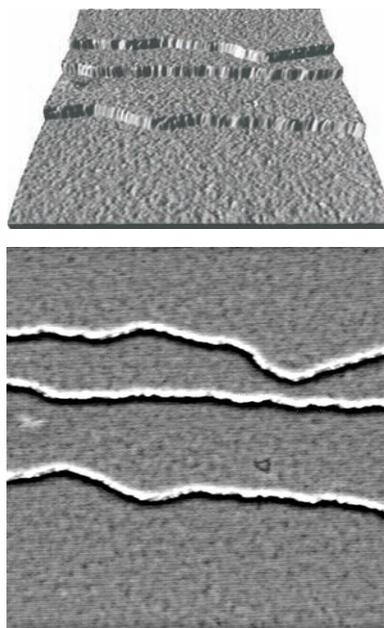
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



**Abbildung 5.42:** STM-Aufnahme einer mit nominell 1,0 ML Cr-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 700 K aufgedampft.

Tunnelspannung: -4,0260 V; Tunnelstrom: 0,08 nA; Größe:  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 20,8 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



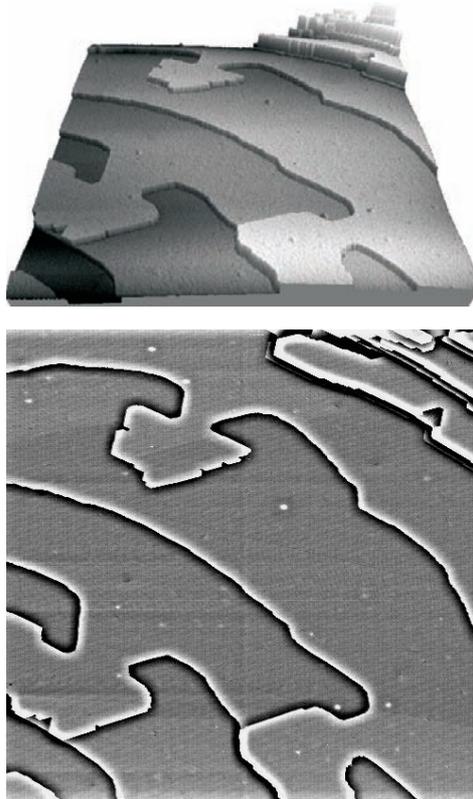
**Abbildung 5.43:** STM-Aufnahme einer mit nominell 1,0 ML Cr-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 700 K aufgedampft.

Tunnelspannung: -4,0254 V; Tunnelstrom: 0,08 nA; Größe:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 2,1 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

### Wachstum bei 1000 K

Die Schicht aus Abbildung 5.42 bzw. 5.43 wurden im Anschluss an die dort gezeigten Messungen noch zwei Minuten lang bei 1000 K getempert. Die Oberfläche bekam dadurch ein ganz neues Aussehen, wie dies Abbildung 5.44 zu entnehmen ist. Die Stufenkanten laufen nicht mehr parallel wie im Falle der Präparation bei 700 K, sondern es gibt Bereiche auf Terrassen, die mit einer höher liegenden Terrasse zusammengewachsen sind. Dies könnte mit der Legierungsbildung zu tun haben. Die Terrassenbreiten sind auch jetzt viel größer. Sie liegen zwischen 100 und 350 nm. Im Hintergrund ist noch ein mehrere Lagen hoher Bereich zu sehen, der wahrscheinlich aufgrund von "step bunching" zustande kam, um die Oberflächenenergie zu minimieren.

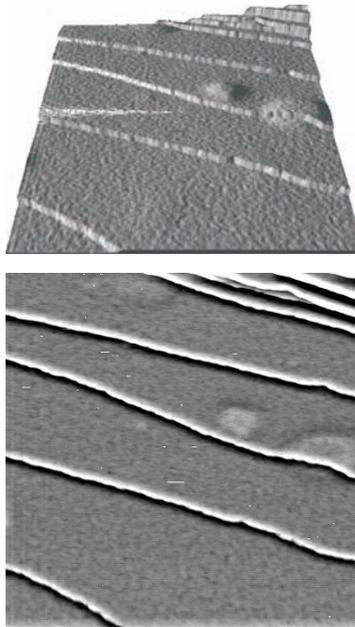


**Abbildung 5.44:** STM-Aufnahme der Schicht aus Abbildung 5.42 bzw. 5.43 nach zweiminütigem Tempern auf 1000 K ( $\theta_{Cr} = 1,0$  ML).

Tunnelspannung:  $-1,9889$  V; Tunnelstrom:  $0,08$  nA; Größe:  $1000 \times 1000$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 8,3 min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

Abbildung 5.45 zeigt einen Teil einer Schicht, die hergestellt wurde, indem bei 300 K nominell 3,0 ML Chrom aufgedampft und anschließend wieder zwei Minuten lang auf 1000 K getempert wurde. Es sind keine Inseln zu sehen, sondern nur Terrassen mit einer Weite von bis zu ca. 40 nm. Die Stufendichte beträgt etwa 70 Stufen/ $\mu$ m. Dass hier eine Oberflächenlegierung vorliegt, ist eindeutig in Abbildung 5.46 zu erkennen. Sie zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Schicht auf einer Terrasse, wie sie in Abbildung 5.45 zu finden ist. Es konnte hier atomare Auflösung mit chemischem Kontrast (Kapitel 2.3.3) erzielt werden. Die Cr-Atome erscheinen heller, d.h. höher als die Ru-Atome. Es handelt sich, wie schon bei der Interpretation der LEED-Ergebnisse angedeutet wurde (siehe Kapitel 5.1.3), um eine ungeordnete Oberflächenlegierung. In Abbildung 5.47 ist das Höhenprofil entlang der in Abbildung 5.46 eingezeichneten Linie aufgetragen. Um das Rauschsignal weitestgehend zu unterdrücken, wurde wieder über drei parallel laufende,



**Abbildung 5.45:** STM-Aufnahme einer Ru(0001)-Oberfläche mit 3,0 ML nomineller Cr-Bedeckung. Das Chrom wurde bei einer Substrattemperatur von 300 K aufgedampft und anschließend zwei Minuten lang auf 1000 K getempert.

Tunnelspannung: -0,5495 V; Tunnelstrom: 0,52 nA; Größe:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 2,2 min.

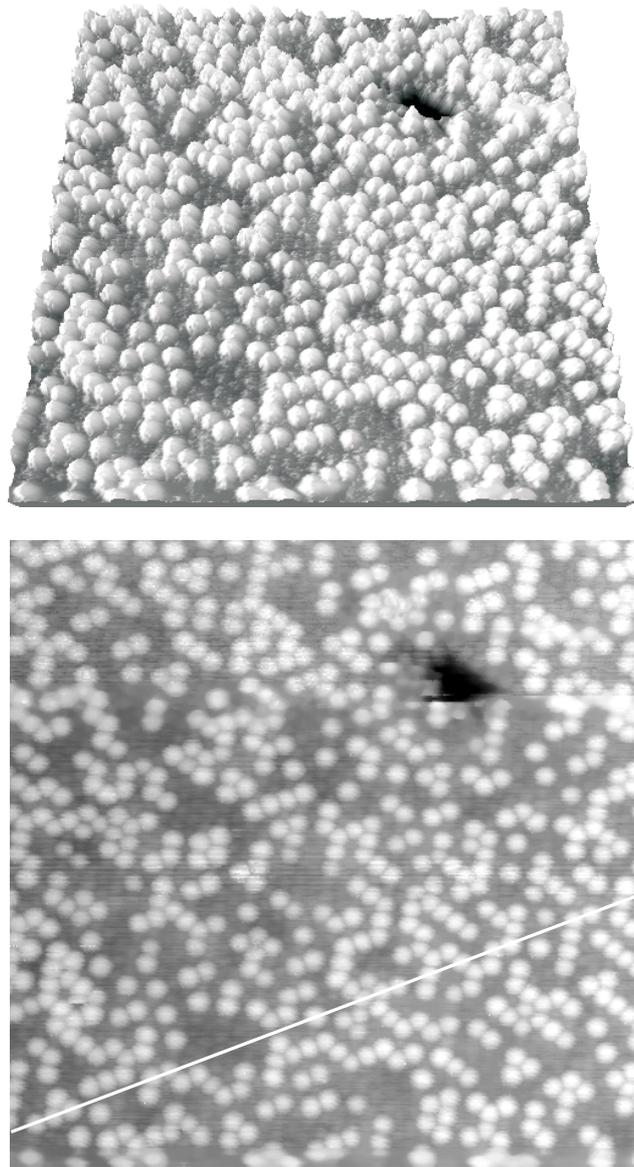
Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

benachbarte Linien gemittelt. Die Cr-Atome (hohe Spitzen) erscheinen zwischen 40 und 60 pm höher als die Ru-Atome (niedrige Spitzen). Der Abstand der einzelnen Atome untereinander, egal welcher Art, beträgt  $2,9 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Ein ähnlicher Wert für die Abstände der Atome wurde auch aus Abbildung 5.36 für eine mit 0,25 ML Chrom bedeckten und auf 700 K getemperten Ru-Oberfläche ermittelt.

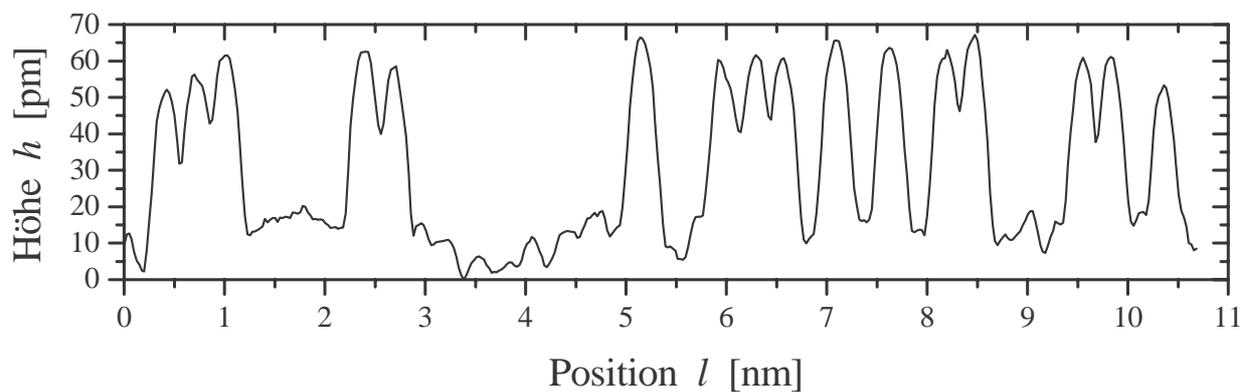
In Abbildung 5.48 ist ein größerer Bereich der Legierungsoberfläche zu sehen, der auch den Bereich aus Abbildung 5.46 enthält. Der Anteil der Cr-Atome an der Zahl aller Oberflächenatome ist etwa  $34 \pm 3 \%$ . Abbildung 5.49 zeigt den gleichen Bereich, direkt im Anschluss gemessen.

Tabelle 5.1 enthält die durch Auszählung erhaltenen Informationen über die chemische Umgebung eines Ru-Atoms, d.h. den jeweiligen Anteil eines Ru-Platzes mit einer bestimmten Zahl an Cr-Nachbarn an allen Ru-Plätzen, und das Analoge bezüglich eines Cr-Atoms. Der Umstand, dass die Summen der Anteile nicht exakt 100 % ergeben, ist auf Rundungsfehler zurückzuführen. Jedes Atom hat sechs nächste Nachbarn, da es sich hier um eine Oberfläche mit hexagonaler Symmetrie handeln. Sowohl im Falle eines Ru-, wie auch eines Cr-Atoms ist es am häufigsten, dass das jeweilige Atom zwei Cr-Nachbarn und vier Ru-Nachbarn besitzt. Dies spiegelt auch auf lokaler Ebene das globale Mengenverhältnis der Cr- und Ru-Atome auf der Oberfläche von 1:2 wider (34 % Cr-Anteil). Es kommt hingegen kaum vor, dass alle sechs Nachbarn Cr-Atome sind. Selbst dass die sechs nächsten Nachbarplätze mit fünf Cr-Atome besetzt sind, ist sehr selten.

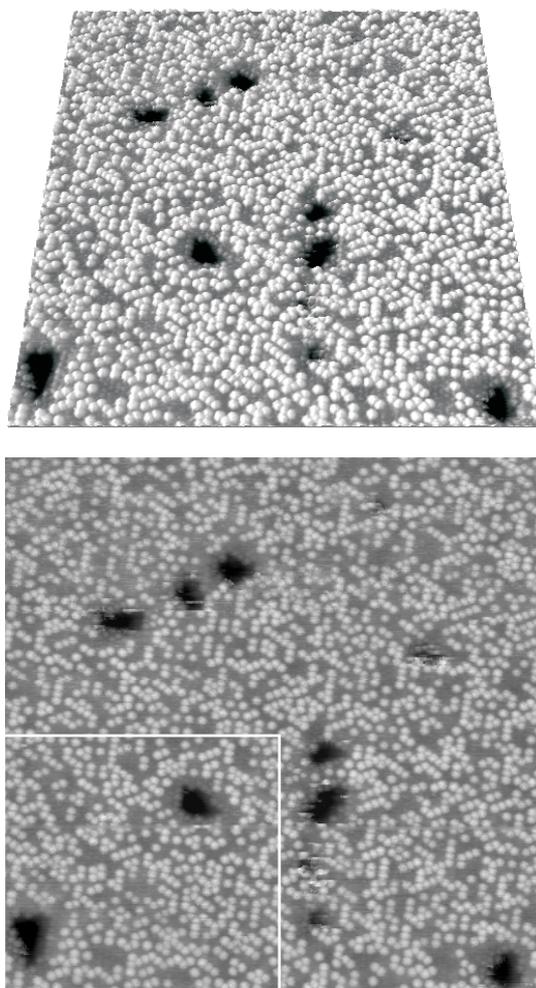
Aus Tabelle 5.2 können die Anteile der verschiedenen 3er-Gruppen von Oberflächenatomen aus Abbildung 5.49, die einen Loch-Platz bilden, an der Zahl aller 3er-Gruppen in Abhängigkeit der Anzahl an Cr-Atomen innerhalb der 3er-Gruppe entnommen werden. Etwa die Hälfte der 3er-Gruppen besteht aus einem Cr- und zwei Ru-Atomen. Rund ein viertel bis ein fünftel der 3er-Gruppen beinhalten kein oder zwei Cr-Atome. Nur ein sehr geringer Anteil von etwa 2 % besteht



**Abbildung 5.46:** STM-Aufnahme der Schicht aus Abbildung 5.45 mit atomarer Auflösung und chemischen Kontrast. In Abbildung 5.33 ist das Höhenprofil entlang der eingezeichneten weißen Linie zu sehen. Tunnelspannung:  $-0,0004$  V; Tunnelstrom:  $10,74$  nA; Größe:  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>; Messdauer: 1,2 min. Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.



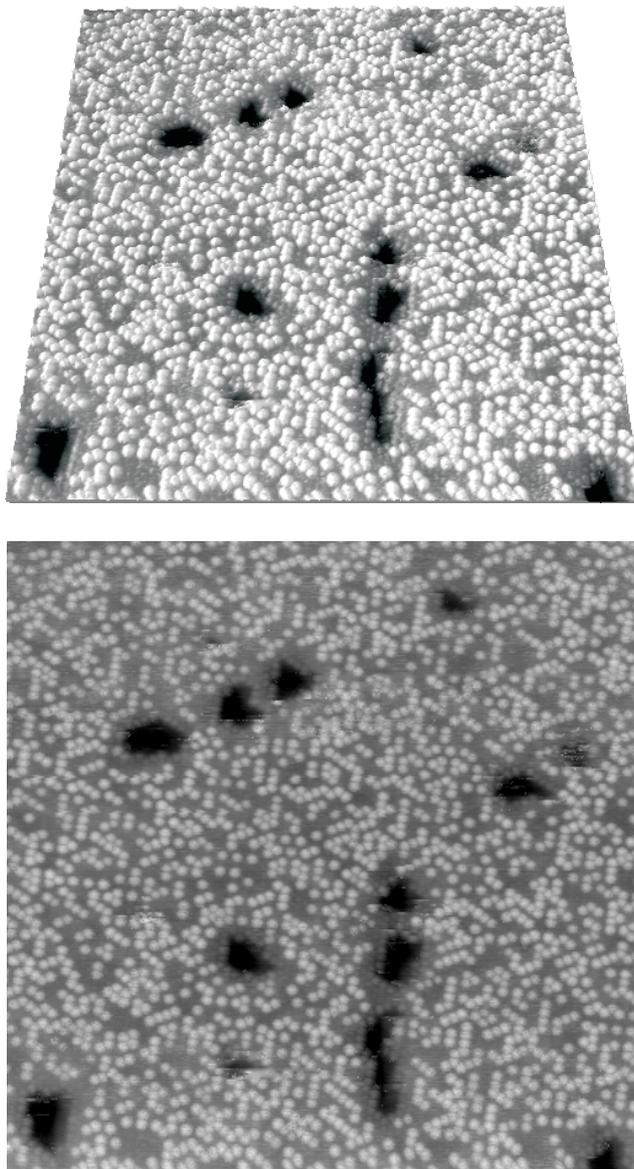
**Abbildung 5.47:** Höhenprofil entlang der weißen Linie in Abbildung 5.46.



**Abbildung 5.48:** STM-Aufnahme der Schicht aus Abbildung 5.45 mit atomarer Auflösung und chemischen Kontrast. Der umrahmte Bereich ist in Abbildung 5.46 bei einer vorhergehenden Messung zu sehen. Tunnelspannung:  $-0,0004$  V; Tunnelstrom:  $7,99$  nA; Größe:  $20 \times 20$  nm<sup>2</sup>; Messdauer:  $1,2$  min. Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

**Tabelle 5.1:** Jeweiliger Anteil eines Ru- bzw. Cr-Platzes mit einer bestimmten Anzahl an nächsten Cr-Nachbarn an allen Ru- bzw. Cr-Plätzen. Die Gesamtzahl der Ru-Atome im ausgezählten Bereich war  $4120$  und die der Cr-Atome  $2132$ , was einen Anteil der Cr-Atome an der Zahl aller Atome von  $34$  % entspricht.

Anzahl an Cr – Nachbarn	Anteil im Falle von Ruthenium	Anteil im Falle von Chrom
0	3%	9%
1	18%	33%
2	36%	38%
3	30%	17%
4	11%	3%
5	2%	0,4%
6	0,1%	0%



**Abbildung 5.49:** Unmittelbar nach der Aufnahme von Abbildung 5.48 aufgezeichnetes STM-Bild an der gleichen Stelle der Oberfläche.

Tunnelspannung:  $-0,0004$  V; Tunnelstrom:  $7,99$  nA; Größe:  $20 \times 20$  nm<sup>2</sup>; Messdauer:  $1,2$  min.

Unten: hochpassgefiltertes Messbild. Oben: 3-dimensionale Darstellung.

**Tabelle 5.2:** Anteile der verschiedenen 3er-Gruppen von Oberflächenatomen aus Abbildung 5.49, die einen Loch-Platz bilden, an der Zahl aller 3er-Gruppen in Abhängigkeit der Anzahl an Cr-Atomen innerhalb der jeweiligen 3er-Gruppe.

Anzahl an Cr – Nachbarn	Prozentualer Anteil
0	24%
1	51%
2	23%
3	2%

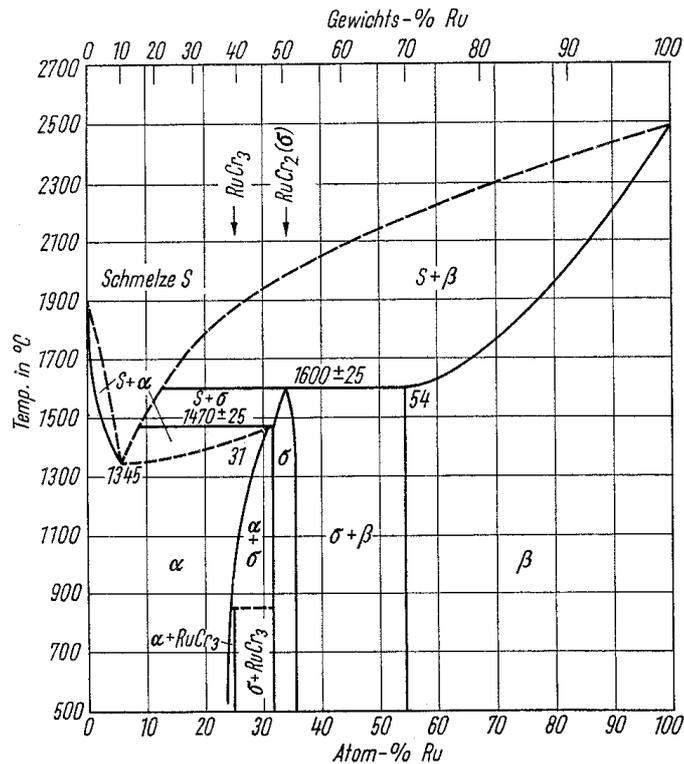


Abbildung 5.50: Ru-Cr-Zustandsdiagramm [May70d].

ausschließlich aus Cr-Atomen. Die Tatsache, dass die meisten 3er-Gruppen von einem Cr- und zwei Ru-Atomen gebildet werden, ist wieder nicht überraschend, da ja wie bereits mehrfach erwähnt, etwa ein Drittel aller Oberflächenatome Cr-Atome sind.

Die in den Abbildungen 5.46 bis 5.49 vorhandenen schwarzen Bereiche (Flecken) sind bei der Messung entstanden. Dies wird deutlich, wenn man die Größe der schwarzen Flecken in diesen drei Abbildungen, die direkt aufeinander folgend aufgenommen wurden, vergleicht. Die Flecken werden immer größer und außerdem entstehen neue, wie z.B. der Fleck links unten in den Abbildungen 5.48 und 5.49, der in Abbildung 5.46 noch nicht vorhanden war. Wahrscheinlich dissoziieren adsorbierte CO-Moleküle aus dem Restgas durch den Einfluss der STM-Spitze. Die entstandenen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Atome lassen den Bereich dann schwarz erscheinen.

Wie bereits oben erwähnt, beträgt bei der Cr-Ru-Oberflächenlegierung der Anteil der Cr-Atome etwa 34 % und der der Ru-Atome 66 %. Der Bereich der Legierung dehnt sich wahrscheinlich bei größeren Cr-Mengen als 3 ML immer mehr in den Kristall aus, ohne an der Oberfläche die Stöchiometrie zu ändern, da sich die Auger-Signale von Chrom und Ruthenium kaum mehr verändert haben (siehe Kapitel 5.1.2) und auch die CO-TPD-Spektren immer gleich aussehen (siehe Kapitel 5.2.2). Laut Ru-Cr-Zustandsdiagramm (Abbildung 5.50) liegt ab 54 Atom-% Ru eine Ru-Cr-Legierung in der sogenannten  $\beta$ -Phase vor. Neben dieser gibt es noch die kubisch-raumzentrierte  $\alpha$ -Phase (mit einer Gitterkonstante  $a = 2,901 \text{ \AA}$ ) und die tetragonale  $\sigma$ -Phase ( $\text{RuCr}_2$  mit nicht geordnetem Gitter). Die  $\beta$ -Phase ist hexagonal mit den Gitterkonstanten  $a = 2,667 \text{ \AA}$  und  $c = 4,267 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1,600$ ) bei Raumtemperatur. Dies ist sehr ähnlich zum reinen hcp Ru-Kristall mit Gitterkonstanten  $a = 2,7058 \text{ \AA}$  und  $c = 4,281 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1,5822$ ) bei Raumtemperatur [May70d]. Die Gitterkonstanten liegen beide innerhalb der Fehlergrenzen im Bereich des aus Abbildung 5.47 bestimmten Cr-Cr-Abstandes von  $2,9 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Da auch die LEED-Bilder al-

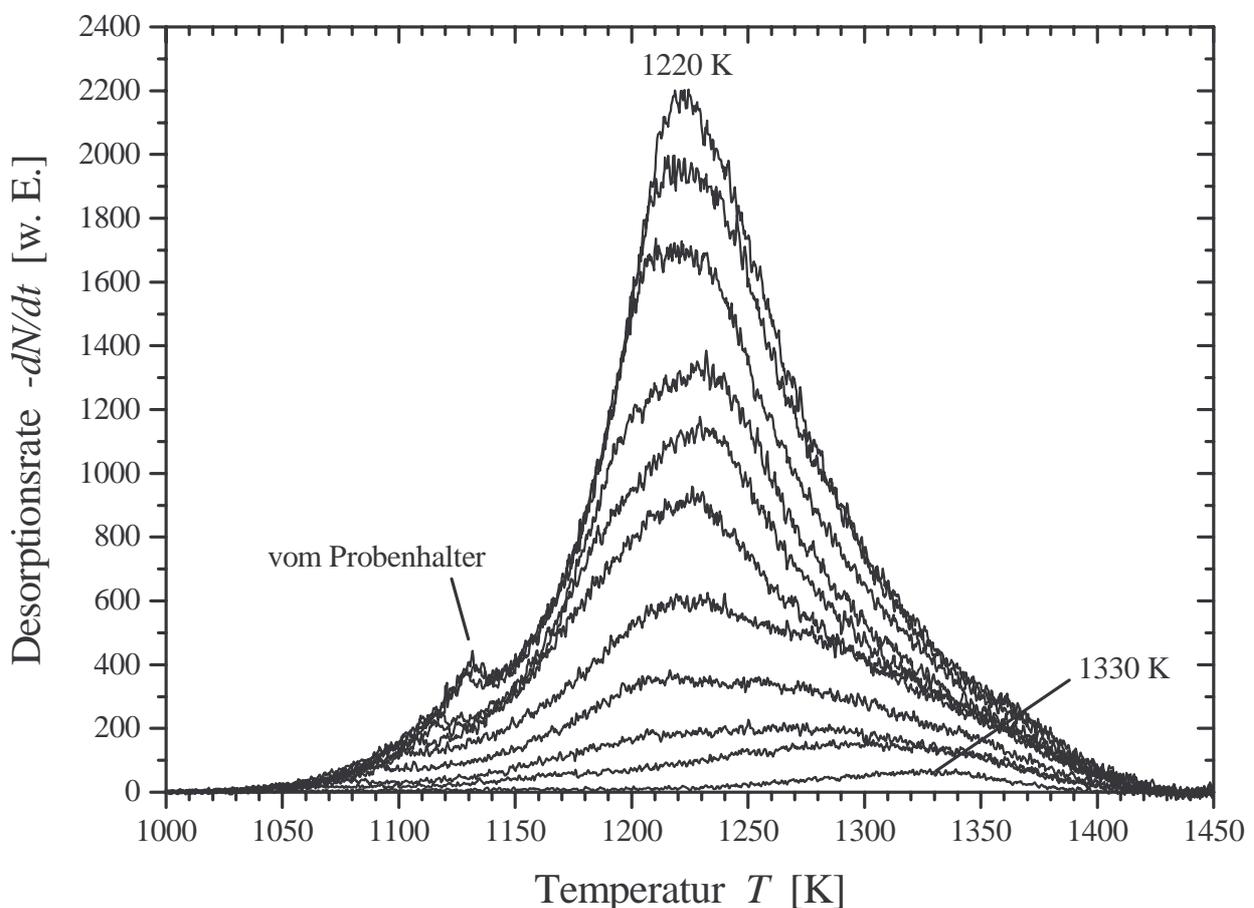
ler Schichten, die bei 1000 K präpariert wurden (egal wie groß die aufgedampfte Cr-Menge auch war), eine hexagonale Struktur zeigten, wie die Oberfläche des reinen Ru(0001)-Kristalls, liegt der Schluss nahe, dass auch die hexagonale Cr-Ru-Oberflächenlegierung als  $\beta$ -Phase vorliegt, zumal die beiden anderen Phasen nicht hexagonal sind.

Wie im nächsten Abschnitt (Kapitel 5.1.5) noch gezeigt wird, desorbieren die Cr-Atome bei Temperaturen über 1050 K. Nach dem Ru-Cr-Phasendiagramm war zu erwarten, dass die Cr-Teilchen bei Temperaturerhöhung wieder in die obersten Lagen segregieren [Bur76] (d.h. sich dort anreichern) und anschließend desorbieren, da die Solidus- und Liquidus-Kurve der  $\beta$ -Phase zu kleiner werdenden Cr-Anteilen ansteigen und weit auseinander liegen (siehe Abbildung 5.50). Dabei wird angenommen, dass die Oberflächensegregation in Verbindung steht mit der Gleichgewichtsverteilung eines gelösten Stoffes zwischen fester Phase und Schmelze. Dies ist vernünftig anzunehmen, da viele Aspekte, die eine Schmelze von einem Feststoff unterscheiden - niedrigere Symmetrie, geringere Koordination und elastische Verformung - auch das Kristallvolumen und deren Oberfläche unterscheiden. Deshalb postulierten Burton und Machlin [Bur76], dass Segregation genau dann stattfindet, wenn im Gleichgewicht zwischen fester Phase und Schmelze die Konzentration des gelösten Stoffes in der Schmelze höher ist als in der Feststoffphase. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen Schmelze und fester Phase gut verstanden ist. Tatsächlich ist dies die Grundlage beim Zonen-Raffinieren, um sehr reine Feststoffe zu erhalten. Würde man eine Ru-Cr-Legierung mit einem Cr-Anteil von weniger als 46 %, d.h. mit einem Ru-Anteil größer als 54 %, bis zur Solidus-Linie (siehe Abbildung 5.50) erhitzen, würde sich eine Schmelze ausbilden, die einen geringeren Ru-Anteil und damit einen höheren Cr-Anteil enthalten würde, als die feste Legierungsphase (Hebelgesetz). Es würden also Cr-Atome von der festen Phase in die Schmelze übergehen. Nach unserer Analogie zwischen den Systemen Feststoffphase/Schmelze und Volumen/Oberfläche ist bei der Form, wie sie die  $\beta$ -Phase im Ru-Cr-Zustandsdiagramm aufweist, eine Segregation der Cr-Atome an die Oberfläche zu erwarten. Da in unserem Bild die treibende Kraft der Oberflächensegregation mit der Aufspaltung der Liquidus- und Solidus-Linie in Verbindung steht, und diese im Falle der  $\beta$ -Phase erheblich ist, ist eine hohe Segregationsneigung von Chrom an die Oberfläche gegeben.

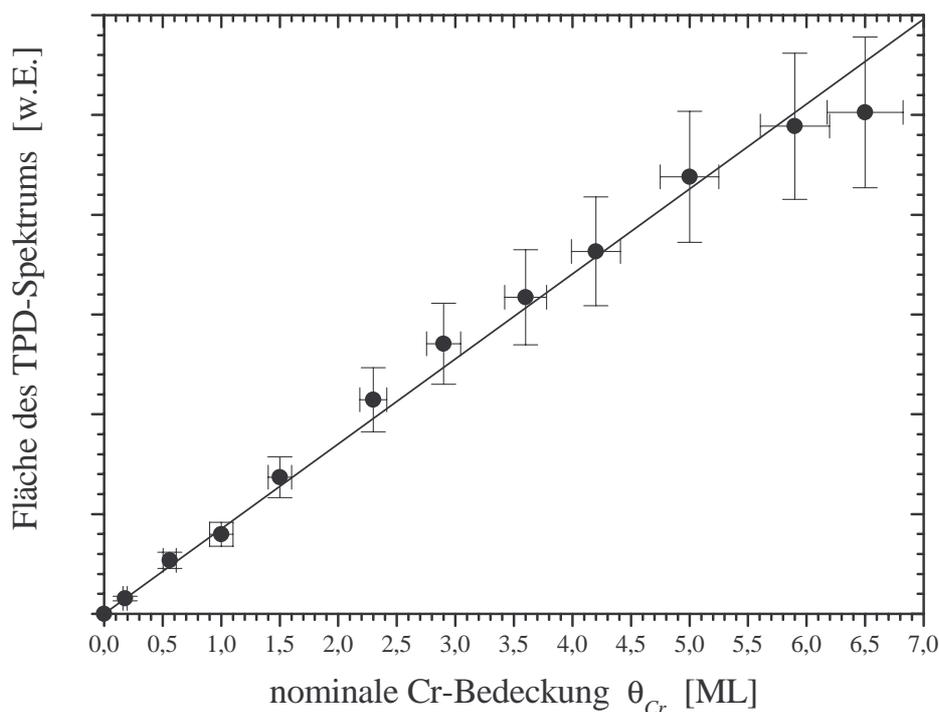
### 5.1.5 Temperaturprogrammierte Desorption

Wie wir in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels über das Wachstum von Chrom auf Ruthenium(0001) gesehen haben, bildet sich bei 1000 K eine Oberflächenlegierung aus. Ab einer Temperatur von etwa 1050 K beginnen die Cr-Atome zu desorbieren. Dies ist aus dem Beginn der Anstiegsflanke der Cr-TPD-Spektren in Abbildung 5.51 ersichtlich. Dort sind für elf Anfangsbedeckungen im Bereich von 0,18 bis 6,5 ML die TPD-Spektren eingetragen. Bei einer Temperatur von 1420 K ist das Chrom vollständig desorbiert. Ob allerdings immer ein gewisser, fester Anteil an Chrom ins Innere des Ru-Kristalls diffundiert, kann nicht gesagt werden. Da aber die Fläche unter der TPD-Kurve, die ein Maß für die Gesamtzahl der desorbierten Teilchen ist, im Rahmen des Fehlers linear mit der aufgedampften Chrom-Menge ansteigt (siehe Abbildung 5.52), ist das wohl nicht der Fall. Im Augerspektrum war nach der Desorption des Chroms kein Cr-Signal mehr auszumachen und der bedeckungsabhängige Haftfaktorverlauf war wieder der der sauberen Ru-Oberfläche. Das Chrom konnte daher durch Heizen auf Temperaturen über 1420 K komplett desorbiert werden.

Die TPD-Spektren in Abbildung 5.51 weisen jeweils nur einen Haupt-Peak auf. Der kleine Peak bei etwa 1130 K rührt von der Desorption von Cr-Atomen her, die beim Aufdampfen auf den Probenhalter adsorbierten. Die Temperatur des Maximums verschiebt sich von ca. 1330 K bei einer Cr-Bedeckung von 0,18 ML zu etwa 1220 K bei 6,5 ML. Bemerkenswert ist allerdings, dass ab einer Cr-Bedeckung von ca. 2 ML sich die Temperatur des Maximums kaum mehr verändert,



**Abbildung 5.51:** TPD-Spektren von Chrom auf Ruthenium(0001) für Bedeckungen von 0,18 / 0,56 / 1,0 / 1,5 / 2,3 / 2,9 / 3,6 / 4,2 / 5,0 / 5,9 und 6,5 ML. Die Heizrate  $\beta$  betrug 2 K/s.



**Abbildung 5.52:** Vergleich der Fläche unter den TPD-Spektren aus Abbildung 5.51 mit der gemäß Schwingquarz aufgedampften nominalen Cr-Bedeckung.

sondern immer zwischen 1220 und 1230 K liegt.

Bei der Interpretation der TPD-Spektren ist zu beachten, dass sich bei etwa 1000 K eine Oberflächenlegierung ausgebildet hat (siehe Kapitel 5.1.4). Das Aussehen der Cr-Schicht verändert sich also ständig mit steigender Temperatur. Das Ganze ist ein sehr komplexer Vorgang, was die Interpretation der TPD-Spektren sehr schwer macht. Für hohe Cr-Bedeckungen liegen die Anstiegsflanken aufeinander, was für eine Desorption nullter Ordnung spricht. Dies ist zu erwarten, wenn die Diffusion der Cr-Atome aus tiefer liegenden Schichten der Cr-Ru-Legierung zur obersten Lage viel schneller erfolgt als die anschließende Desorption von der Oberfläche, da dann immer eine konstante Cr-Konzentration in der obersten Lage vorliegen würde.

## 5.2 Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO

### 5.2.1 Einleitung

Hinsichtlich der CO-Adsorption auf Cr(110)-Oberflächen wird in den Referenzen [Shi85a, Shi86, Shi88, Kat82, Meh86] berichtet, dass CO bis zu einer Bedeckung von 0,25 ML mit der Molekülachse nahezu parallel zur bcc-Oberfläche des Chrom auf Brücken-Plätzen chemisorbiert. 1 ML entspricht dabei einem Adsorbateilchen pro Oberflächenatom des Substrats. Die mittels HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) ermittelten Frequenzen der CO-Streckschwingungen von 1150-1330  $\text{cm}^{-1}$  sind sehr niedrig im Vergleich zum Wert in der Gasphase (2143  $\text{cm}^{-1}$ ) und zu senkrecht zur Oberfläche chemisorbierten Teilchen (siehe unten) [Shi84, Shi85a, Shi85b]. Die parallel zur Oberfläche ausgerichtete Bindungsgeometrie schwächt die C-O-Bindung und erniedrigt die Frequenzen der CO-Streckschwingungen [Shi86, Shi88]. Dieser Bindungszustand ( $\alpha_1$ -CO) ist die Vorstufe (engl. precursor) der Dissoziation des CO-Moleküls auf Cr(110)-Oberflächen, die nach Heizen auf über 200 K auch eintritt. Bei einer CO-Bedeckung von 0,25 ML bildet sich eine geordnete  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur aus. Für Bedeckungen über 0,3 ML geht diese in eine diffuse  $p(1 \times 1)$ -Struktur mit sehr intensivem Hintergrund über. Dieser zweite CO-Bindungszustand ( $\alpha_2$ -CO) besitzt mit 1865-1975  $\text{cm}^{-1}$  höhere Frequenzen der Streckschwingungen, weshalb er senkrecht zur Oberfläche chemisorbierten CO-Molekülen zugeschrieben wird. Hier befinden sich die CO-Moleküle sowohl auf Brücken- wie auch auf ontop-Plätzen. Beide Bindungszustände liegen bei hohen Bedeckungen nebeneinander vor.

Im Falle der  $\alpha_1$ -CO-Moleküle konnte mittels ESDIAD (Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution) keine Emission von  $\text{CO}^+$ -Ionen oder  $\text{O}^+$ -Ionen nachgewiesen werden [Shi85b]. Ferner zeigten Messungen mit Hilfe der Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie (UPS), unter Nutzung von Synchrotronstrahlung, im Falle von  $\alpha_1$ -CO das Vorhandensein einer direkten Wechselwirkung der C- wie auch der O-Atome mit den Cr-Atomen der Substratoberfläche [Shi86]. Beide Befunde legen ein parallel zur Cr(110)-Oberfläche gebundenes CO-Molekül nahe. Die UPS-Messungen unterstützten auch das Modell eines endständig gebundenen, [110]-orientierten  $\alpha_2$ -CO-Moleküls für CO-Bedeckungen größer als 0,25 ML.

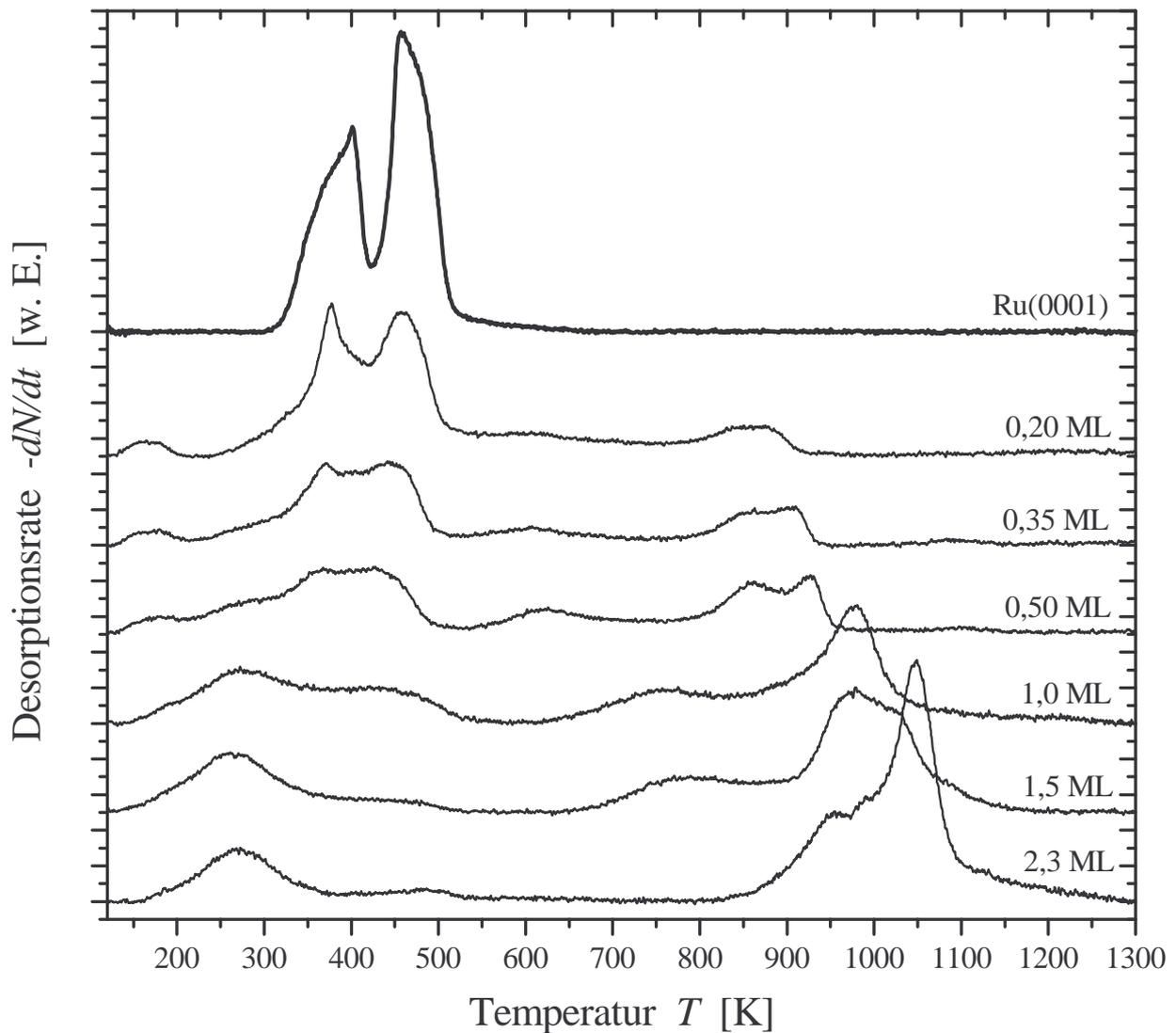
Da sich das CO-Molekül auf Cr(110)-Oberflächen zersetzt, ist anzunehmen, dass auch dünne Cr-Schichten ein sehr reaktives Verhalten zeigen. Im Folgenden wird nun anhand der Thermischen Desorptionsspektroskopie und mittels Haftfaktormessungen nach King und Wells [Kin74] das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf den im vorangegangenen Kapitel betrachteten Cr-Schichten auf Ru(0001)-Oberflächen näher beleuchtet [Eng02, Den03]. Ferner werden im Anschluss daran noch STM-Messungen diskutiert, die CO-Moleküle auf einer Cr-Ru-Oberflächenlegierungsschicht zeigen.

### 5.2.2 Temperaturprogrammierte Desorption

Es wird nun jeweils eine Serie von CO-TPD-Spektren für unterschiedlich dicke Cr-Schichten auf Ru(0001) vorgestellt, die bei 90, 700 und 1000 K präpariert wurden. Sie sind in den Abbildungen 5.53, 5.55 bzw. 5.60 zu finden. Vor jeder Aufnahme eines Spektrums wurde nach der Schichtpräparation CO bei einer Substrattemperatur von 90 K bis zur Sättigung mit Hilfe eines Molekularstrahls mit einer mittleren kinetischen Energie von 0,092 eV adsorbiert. Die Sättigung war bei einer Dosis von etwa 2 L (Langmuir) erreicht. Ein Langmuir entspricht einer Dosis von  $10^{-6}$  Torr·s. Es wurde aber immer bis zu einer Dosis von 4 L adsorbiert. Die Heizrate betrug immer 5 K/s. In allen drei Abbildungen ist zu Vergleichszwecken das Spektrum einer Ru(0001)-Oberfläche eingezeichnet. Das TPD-Spektrum von Ru(0001) weist zwei getrennte Maxima bei ca. 400 und 460 K und eine Schulter bei etwa 375 K auf. Der Verlauf ist identisch mit den in [Pfn83a, Gem98, Kne99a, Kne99c] angegebenen Daten. Die Sättigungsbedeckung ist hier  $0,55 \pm 0,02$  ML. Das CO-Molekül ist über das Kohlenstoffende am Ruthenium gebunden [Tho78]. Das Maximum bei 460 K kann einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur zugeordnet werden [Gra70, Mad74, Wil79, Pfn86]. Dabei adsorbiert das CO-Molekül auf ontop-Plätzen des Ru(0001)-Kristalls [Tho79, Pfn80, Mic83, Bib84]. Die Asymmetrie des Maximums kommt wahrscheinlich dadurch zustande, dass bei Temperaturen nahe der Desorptionstemperatur auch Brücken- und Loch-Plätze neben den ontop-Plätzen besetzt sind, und so noch ein zweiter nicht ganz so stark gebundener Adsorptionsplatz vorliegt [Kre01]. Die Bindungsenergie von CO bei niedrigen Bedeckungen ( $\leq 0,1$  ML) liegt bei 1,66 eV pro Teilchen (160 kJ/mol) [Pfn78, Pfn83a, Kne99a, Kne99b]. Es bildet sich eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus, da die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung repulsiv und die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn attraktiv ist. Erstere beträgt etwa 120 meV (12 kJ/mol) und letztere ca. -30 meV (-3 kJ/mol) [Pfn78]. Das Maximum bei 400 K kann einer  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur zugeordnet werden [Wil79, Pfn86]. Die große Temperaturdifferenz zwischen den beiden Maxima lässt auf eine starke repulsive Wechselwirkung zwischen den adsorbierten CO-Molekülen bei hoher Bedeckung schließen. Die Schulter bei etwa 375 K kann einer  $p(7 \times 7)$ -LEED-Struktur zugeordnet werden. Diese Struktur wurde von uns zum ersten Mal beobachtet. Weitere Einzelheiten bezüglich der Adsorbatstruktur von CO auf Ruthenium(0001) werden in Kapitel 6 diskutiert. Unter Ultrahochvakuumbedingungen findet auf Ruthenium(0001) keine Dissoziation von CO statt.

#### CO-Adsorption auf Cr-Schichten, die bei 90 K präpariert wurden

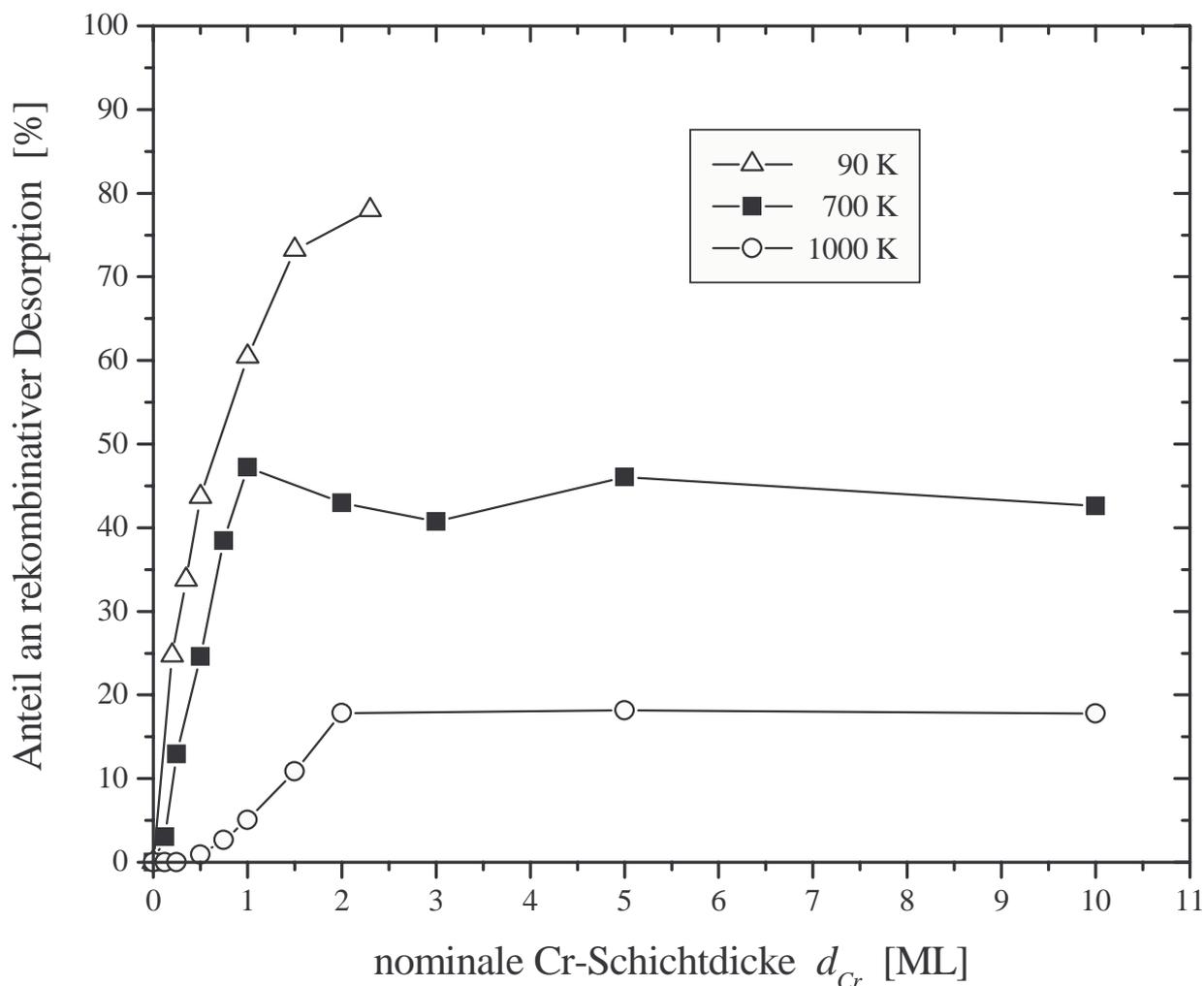
In Abbildung 5.53 sind neben dem CO-TPD-Spektrum für Ruthenium(0001) auch diejenigen für Cr-Schichten zu finden, bei denen das Chrom bei 90 K auf den Ru(0001)-Kristall aufgedampft wurde. Dabei wurde CO jeweils bei 90 K bis zur Sättigung (4 L) adsorbiert. Die Desorptionsmaxima der unbedeckten Ru(0001)-Oberfläche bei 400 und 460 K verschieben sich bei zunehmender Cr-Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen und sind bei einer nominellen Monolage Chrom verschwunden. Daneben sind für Bedeckungen unter 1 ML noch Desorptionsmaxima im Bereich von 165-180 K und 610-630 K zu sehen. Ferner findet schon für geringe Cr-Mengen auf der Oberfläche CO-Desorption über 700 K statt. Aus spektroskopischen Untersuchungen ähnlicher Systeme [Umb83] weiß man, dass bei diesen hohen Temperaturen CO nur dissoziiert auf der Oberfläche vorliegt, da die Bindungsstärke des C- und O-Atoms zur Oberfläche stärker ist, als die C-O-Bindungsstärke im Molekül. Der Anteil an rekombinativer Desorption nimmt gegenüber der direkten molekularen Desorption stetig zu, und erreicht bei 2,3 ML Chrom einen Anteil von



**Abbildung 5.53:** CO-TPD-Spektren von Cr-bedeckten Ru(0001)-Oberflächen, die bei einer Temperatur von 90 K präpariert wurden. Das CO wurde bei 90 K adsorbiert. Die Heizrate betrug 5 K/s. Zum Vergleich wurde noch das entsprechende TPD-Spektrum einer Ru(0001)-Oberfläche eingezeichnet.

etwa 78 % (siehe Abbildung 5.54). Es liegt also eine sehr reaktive Oberfläche vor. Dies ist die mit Abstand reaktivste Oberfläche, verglichen mit den bei 700 und 1000 K präparierten Schichten. Die Ursache dafür dürfte die hohe Oberflächenrauigkeit dieser Schicht sein (siehe Kapitel 5.1). Bei 0,20 ML Chrom sind im Temperaturbereich über 700 K zwei Desorptionsmaxima bei ca. 840 und 880 K vorhanden, die sich mit zunehmender Cr-Bedeckung zu höheren Temperaturen verschieben. Das Maximum bei 880 K nimmt bis 1 ML Chrom stetig zu und verschiebt sich zu 980 K, wohingegen das Maximum bei 840 K allmählich verschwindet. Das Spektrum bei 1 ML Chrom ist dem entsprechenden bei der Präparationstemperatur von 700 K (Abbildung 5.55) im Verlauf sehr ähnlich, nur die Temperaturen der Maxima sind etwas verschieden. Es besitzt Desorptionsmaxima bei 275, 450, 755 und 980 K. Das Maximum bei 980 K nimmt für Bedeckungen über 1 ML wieder ab ohne sich zu verschieben. Bei 1,5 ML Chrom sind noch Desorptionsmaxima bei 265, 470, 770, 980 und 1030 K vorhanden. Das CO-TPD-Spektrum bei 2,3 ML Chrom weist Maxima bei 270, 490, 955, 990 und 1050 K auf.

Die Tatsache, dass bei allen Spektren sowohl im Temperaturbereich der molekularen wie auch der rekombinativen Desorption mehrere Maxima vorhanden sind, kann durch Vorhandensein

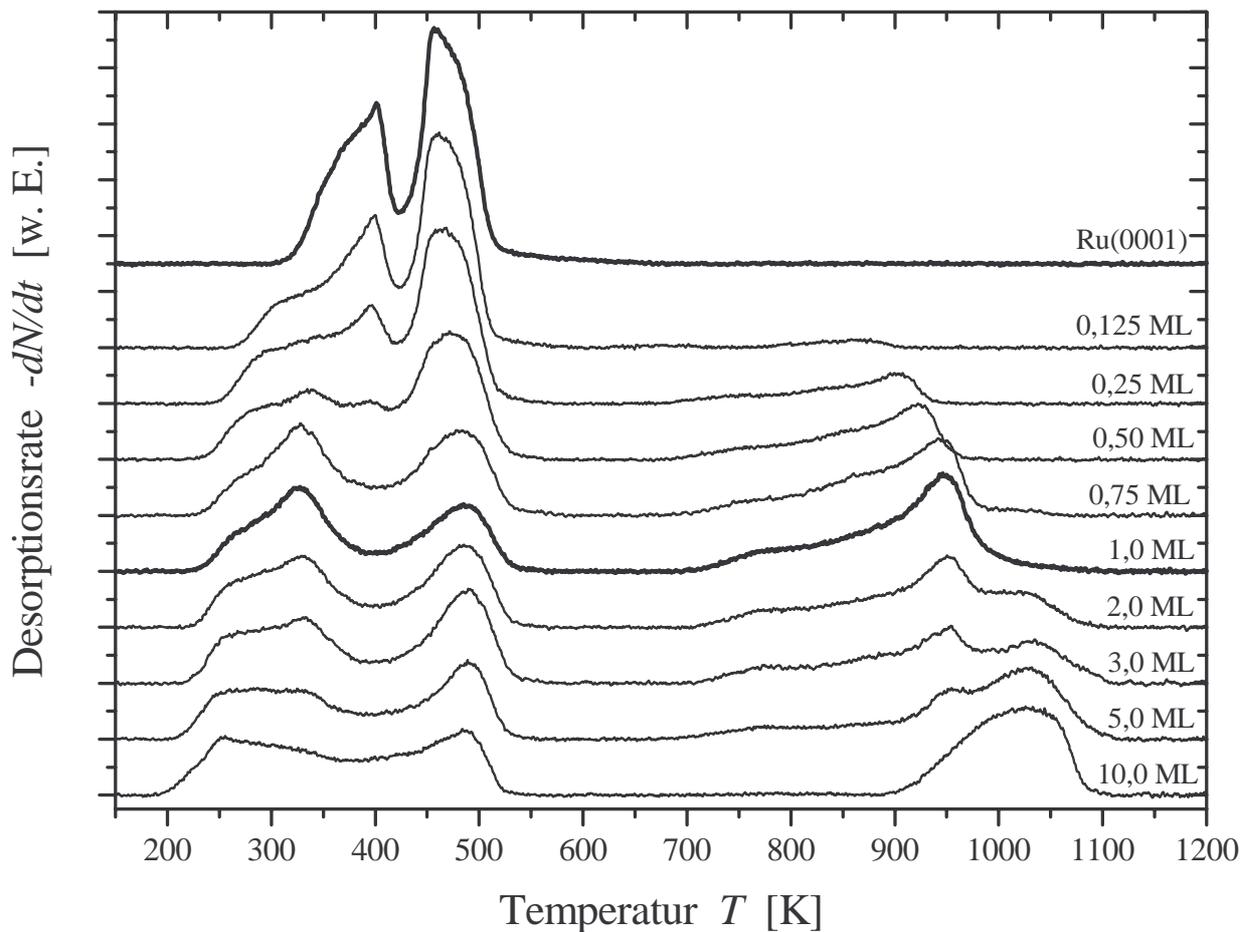


**Abbildung 5.54:** Anteil an rekombinativer CO-Desorption in den TPD-Spektren aus Abbildung 5.53, 5.55 und 5.60.

mehrerer verschiedener Adsorptionsplätze auf der Oberfläche erklärt werden. Bei der Interpretation der TPD-Spektren muss noch berücksichtigt werden, dass sich für Temperaturen über 900 K parallel zur rekombinativen CO-Desorption eine Oberflächenlegierung ausbildet, die Oberfläche sich also ständig verändert. Eng zusammen liegende Desorptionsmaxima können auch auf das Vorhandensein einer repulsiven Wechselwirkung benachbarter CO-Moleküle hinweisen [Zhd91, Kre99].

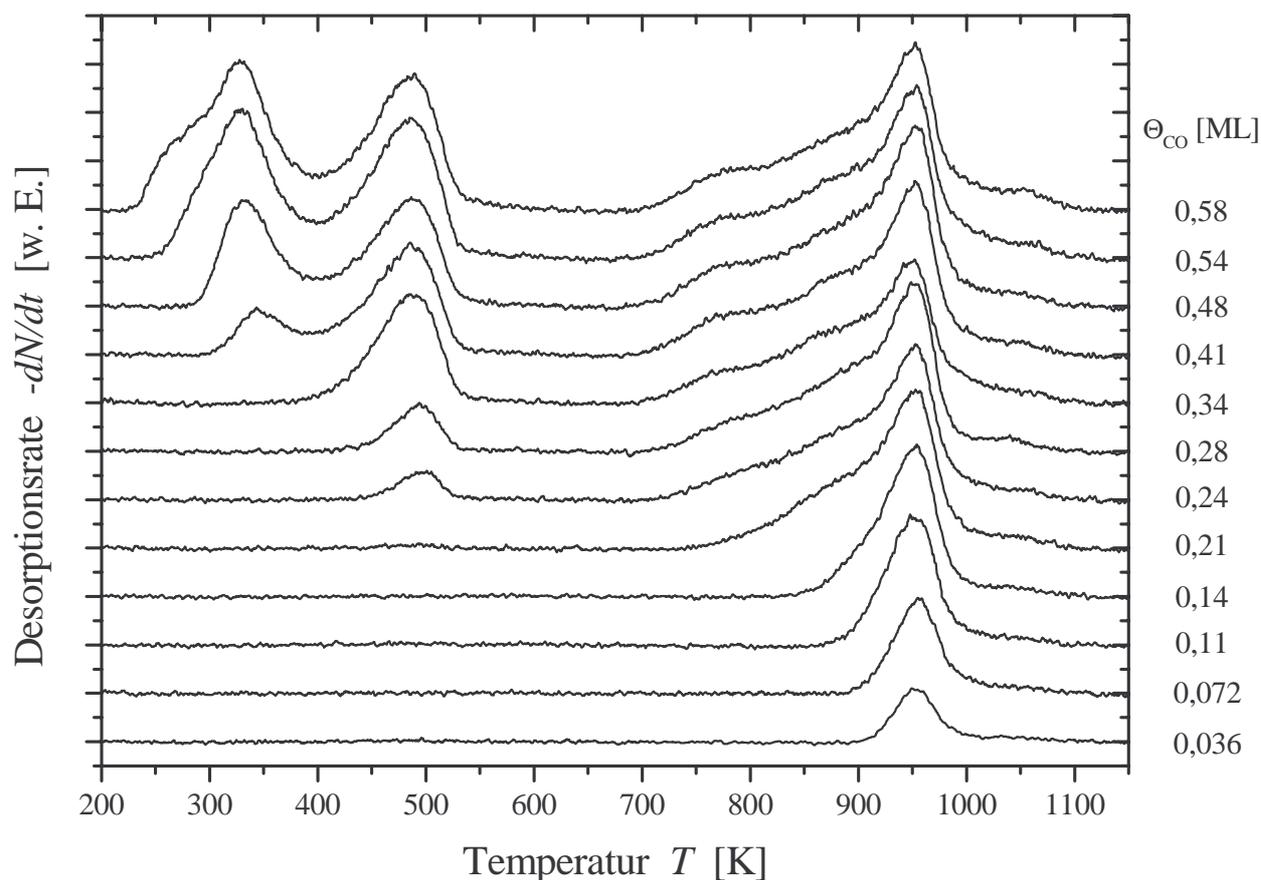
### CO-Adsorption auf Cr-Schichten, die bei 700 K präpariert wurden

Abbildung 5.55 zeigt die TPD-Spektren von CO auf Cr-Schichten, die auf den Ru(0001)-Kristall bei 700 K aufgebracht wurden, für Cr-Bedeckungen bis zu 10 ML. Man erkennt deutlich, wie mit zunehmender Cr-Bedeckung die zwei charakteristischen Maxima der Ru(0001)-Oberfläche in ihrer Intensität kontinuierlich abnehmen. Während das Maximum bei 400 K sich nicht verschiebt und bei 1 ML Cr vollständig verschwunden ist, verschiebt sich das Maximum bei 460 K zu einer Temperatur von 490 K bei 1 ML. Zusätzlich zu den Änderungen im Temperaturbereich unter 550 K werden auch hier mit zunehmender Cr-Bedeckung neue Desorptionsmaxima bei Temperaturen über 700 K gemessen. Diese Maxima können wiederum, wie im Falle der Präparation von 90 K, der rekombinativen Desorption von CO (welches zuvor beim Heizen dissoziierte) zugeschrieben werden.



**Abbildung 5.55:** CO-TPD-Spektren von Cr-bedeckten Ru(0001)-Oberflächen, die bei einer Temperatur von 700 K präpariert wurden. Das CO wurde bei 90 K adsorbiert. Die Heizrate betrug 5 K/s. Zum Vergleich wurde noch das entsprechende TPD-Spektrum einer Ru(0001)-Oberfläche eingezeichnet.

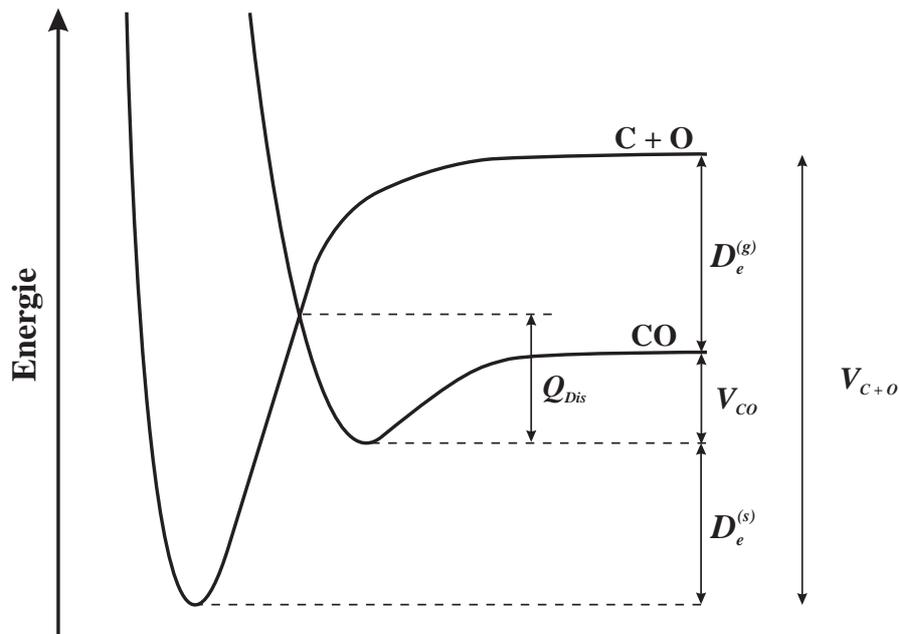
Bei einer Cr-Bedeckung von 1 ML weist das CO-TPD-Spektrum Maxima bei 330, 490, 780 und 950 K und Schultern bei 270 und 880 K auf. Die Merkmale des Ru(0001)-Spektrums sind vollständig verschwunden, was anzeigt, dass keine unbedeckte Ru-Oberfläche mehr vorhanden ist. Dies bestätigt die Bildung einer geschlossenen Monolage und damit die Bedeckungseichung aus dem Kapitel 5.1.2, wie sie sich aus den Auger-Daten für 700 K ergab. Bei höheren Cr-Bedeckungen ( $> 1$  ML) ist die auffälligste Änderung das Erscheinen eines neuen, breiten Desorptionsmaximums bei ungefähr 1030 K. Dieses Maximum kann der Desorption von CO-Molekülen auf bcc(110)-ähnlichen Cr-Lagen zugeschrieben werden, welche ja hier vorliegen, wie es die LEED-Messungen in Kapitel 5.1.3 gezeigt haben. Außerdem verschiebt sich mit zunehmenden Cr-Bedeckungen (bis 10 ML) die Schulter bei 270 K zu niedrigeren Temperaturen. Das breite Maximum bei 1030 K dominiert nun den Hochtemperaturbereich. Ferner verschwinden die für die pseudomorphe Monolage charakteristischen Desorptionsmaxima bei 330, 780 und 950 K nur allmählich, was anzeigt, dass die erste Cr-Lage pseudomorph bleibt und nicht in eine bcc-ähnliche Phase übergeht. Es ist auch wichtig zu beachten, wie bereits oben bei der Diskussion der Cr-Schichten, die bei 90 K präpariert wurden gesagt wurde, dass im Temperaturbereich über 900 K parallel zur rekombinativen CO-Desorption die Bildung der Oberflächenlegierung stattfindet. Aus den hier vorgestellten Messungen kann jedoch nicht abgeleitet werden, ob und wie weit die adsorbierten Kohlenstoff- und Sauerstoffatome die Legierungsbildung beeinflussen.



**Abbildung 5.56:** CO-TPD-Spektren einer Monolage Chrom auf Ruthenium(0001). Die Schicht wurde bei einer Temperatur von 700 K präpariert. Das CO wurde bei 90 K adsorbiert. Die Heizrate betrug 5 K/s.

In Abbildung 5.54 ist, wieder neben den bei 90 und 1000 K erhaltenen Werten, der Anteil an rekombinativer, d.h. assoziativer CO-Desorption ( $T > 700$  K) in Abhängigkeit der nominellen Cr-Schichtdicke (Bedeckung) eingezeichnet, wie er sich aus den TPD-Spektren in Abbildung 5.55 ergibt. Der Anteil an rekombinativer Desorption steigt kontinuierlich von 0 für unbedecktes Ru(0001) bis 47 % für eine Cr-Bedeckung von 1 ML an. Allerdings steigt dieser Anteil für höhere Cr-Bedeckungen nicht weiter an, wie im Falle von 90 K, sondern variiert nur noch im Bereich von 41-46 %. Diese Variation liegt etwa im Bereich des experimentellen Fehlers. Der scharfe Knick bei 1 ML stützt zusätzlich die Richtigkeit der Bedeckungseichung. Es ist sehr bemerkenswert, dass keine  $O_2$ -Desorption festzustellen war und dass kein atomarer Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche nach Heizen auf 1500 K zurückblieb. Die durch Dissoziation entstandenen C- und O-Atome rekombinieren also vollständig, bevor sie als CO desorbieren. Danach liegt immer eine saubere Oberfläche vor.

Als nächster Schritt wurde die Adsorption bzw. Desorption von CO auf der pseudomorphen Cr-Monolage (1 ML) als Funktion der CO-Bedeckung untersucht. Die entsprechenden TPD-Spektren sind in Abbildung 5.56 zu finden. Die jeweiligen CO-Bedeckungen wurden durch Vergleich mit den Flächen unter den Maxima des gut bekannten CO-TPD-Spektrums auf Ru(0001) geeicht (siehe oberstes Spektrum in Abbildung 5.55, welches identisch ist zu dem entsprechenden Spektrum in Referenz [Pfn83a]). Dabei entspricht die gesamte Fläche unter dem TPD-Spektrum von Ru(0001)  $27/49 = 0,55$  ML CO, da hier, wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt wurde, eine  $p(7 \times 7)$ -LEED-Überstruktur vorliegt. Die Fläche unter dem Maximum bei 460 K entspricht  $1/3 = 0,33$  ML, da hiermit eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur verbunden ist.

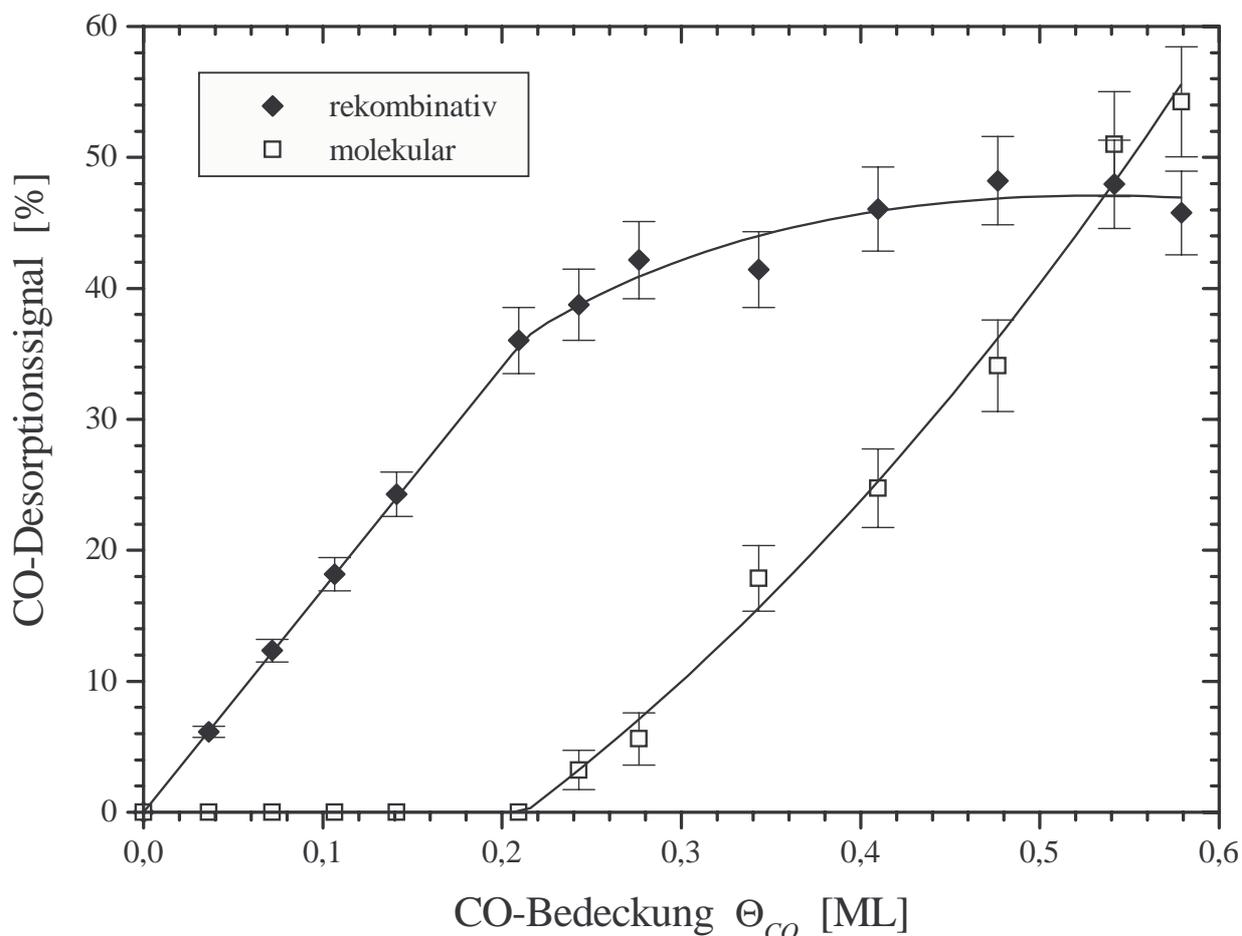


**Abbildung 5.57:** Schematisches Potentialdiagramm der assoziativen und molekularen Adsorption und Desorption von CO [Kre99].

Diese indirekte Art der Eichung war nötig, da in den LEED-Bildern aller Cr-Schichten nie eine CO-Überstruktur zu sehen war. Die Flächen können direkt miteinander verglichen werden, da die Cr-Monolage pseudomorph ist, und so wegen der gleichen Gitterkonstante kein Korrekturterm nötig ist.

Bei niedriger CO-Bedeckung ist in Abbildung 5.56 ein einzelnes Desorptionsmaximum bei einer Temperatur von 950 K zu sehen, das der rekombinativen Desorption von CO zugeordnet werden kann. Mit zunehmender CO-Bedeckung nimmt seine Intensität zu, ohne dass es verschiebt und ab 0,21 ML bzw. 0,24 ML CO werden zwei Schultern bei etwa 870 und 780 K sichtbar. Ab etwa 0,25 ML sättigt das rekombinative Desorptionssignal und ein neues Desorptionsmaximum bei 490 K erscheint. Dieses Maximum sättigt bei etwa 0,4 ML und ein zusätzliches Maximum bei 330 K tritt in Erscheinung. Letzteres wächst bis etwa 0,54 ML an und eine Schulter bildet sich bei ca. 270 K aus. Das weite Auseinanderliegen des direkt molekularen (Desorptionsenergie  $V_{CO}$ ) und rekombinativen Desorptionskanals (Desorptionsenergie  $V_{C+O} - D_e^{(g)}$ ) bezüglich der Desorptionstemperatur impliziert, dass die elektronische Dissoziationsenergie  $D_e^{(s)}$  in der Oberfläche ( $D_e^{(g)}$  ist diejenige in der Gasphase) groß und negativ sein muss (vergleiche Abbildung 5.57 und Referenz [Kre99]). Das bedeutet, dass das Potentialminimum der C- und O-Atome ( $V_{C+O}$ ) tiefer liegt als das der CO-Moleküle ( $V_{CO}$ ) und somit die Bildung von C- und O-Atome auf der Oberfläche favorisiert ist. Eine naive Anwendung der Redhead-Formel (siehe Kapitel 2.4) auf die Maxima von 490 K (für die molekulare Desorption) und 950 K (für die rekombinative Desorption) ergibt einen Wert für  $D_e^{(s)}$  von -1,6 eV. Für die Abschätzung wurde der Präexponentialfaktor von  $10^{-16} \text{ s}^{-1}$  für Ru(0001) aus Referenz [Pfn78, Pfn83a, Zhd89] verwendet.

Die relativen Mengen an molekularer ( $T < 550 \text{ K}$ ) und rekombinativer ( $T > 700 \text{ K}$ ) Desorption aus den TPD-Spektren in Abbildung 5.56 bezogen auf die Sättigungsbedeckung sind in Abbildung 5.58 aufgetragen. Wie schon aus den Rohdaten in Abbildung 5.56 zu entnehmen ist, findet erst ab einer Bedeckung von ca. 0,25 ML die Desorption von molekular adsorbiertem CO statt. Bei der Sättigungsbedeckung von 0,58 ML desorbieren etwa 47 % direkt molekular und der Rest

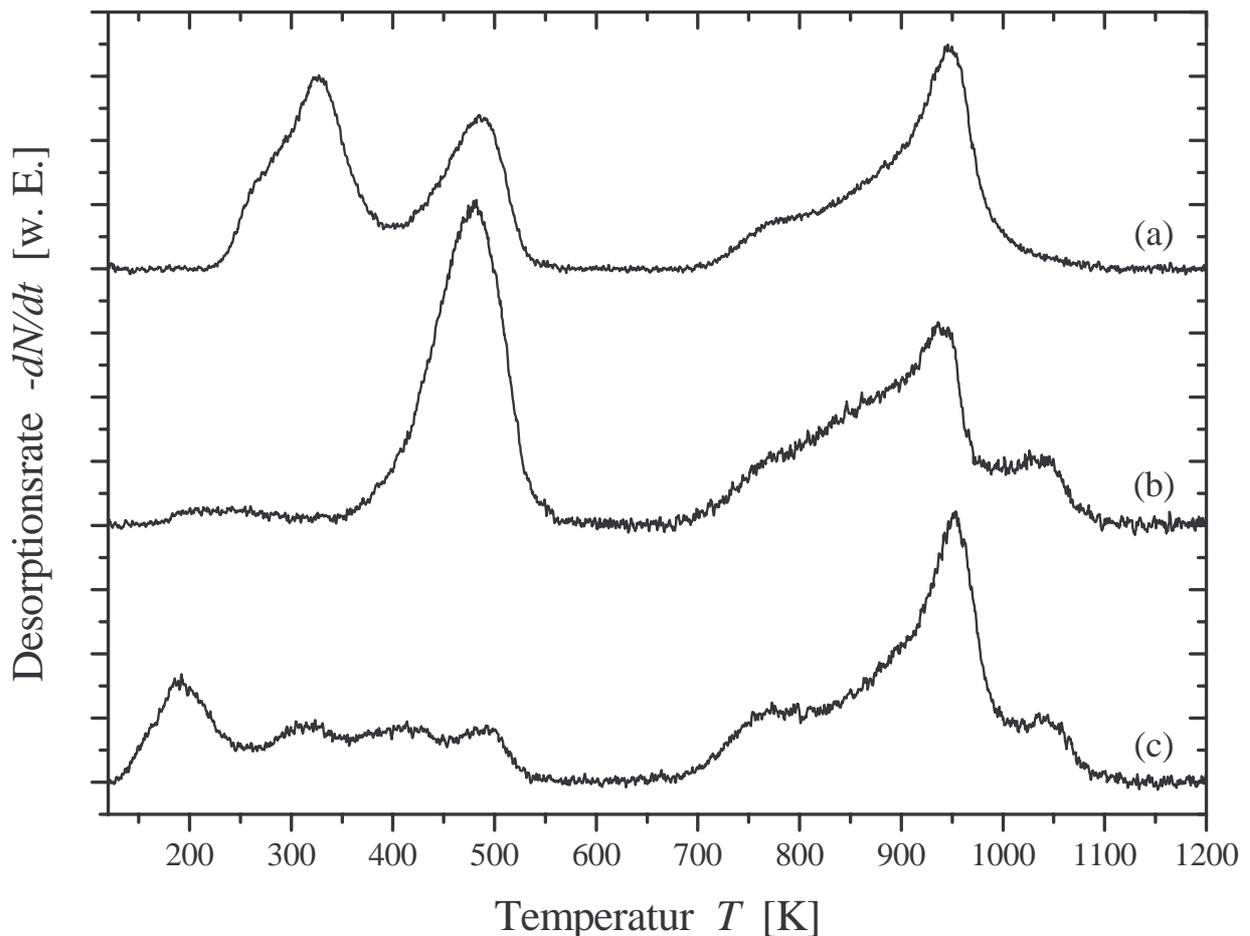


**Abbildung 5.58:** Relative Menge an molekularer und rekombinativer CO-Desorption aus den TPD-Spektren in Abbildung 5.56 bezogen auf die Sättigungsbedeckung von 0,58 ML CO.

rekombinativ.

Im Großen und Ganzen ist all dies ähnlich zum Verhalten, welches auf Cr(110)-Oberflächen beobachtet wird. Analog zu dem von Shinn und Madey [Shi84] vorgeschlagenen Adsorptionsmodell von CO auf Cr(110) kann man spekulieren, dass auch auf den Cr-Schichten bis zu einer CO-Bedeckung von 0,25 ML die CO-Teilchen mit der Molekülachse mehr oder minder parallel zur Oberfläche adsorbieren, was als Vorstufe (engl. precursor) zur Dissoziation angenommen werden kann. Mit zunehmender Bedeckung werden die CO-Moleküle gezwungen, sich aufrecht zu stellen, um Platz für weitere Teilchen zu machen. Während des Heizens desorbiert CO zunächst molekular. Mit kleiner werdender CO-Bedeckung steht immer mehr Platz für die verbleibenden CO-Moleküle zur Verfügung. Diese wiederum gehen in die energetisch günstigere, parallele Oberflächenorientierung über und zerfallen in C- und O-Atome. Natürlich müssen spektroskopische Untersuchungen diese Hypothese noch bestätigen.

Die TPD-Spektren in Abbildung 5.56 wurden aufgenommen, nachdem CO bis zur Sättigung bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K adsorbiert wurde. Bei einer Substrattemperatur von 200 K werden die gleichen Spektren erhalten. Wird jedoch CO bei 90 K bis zur Sättigung adsorbiert, anschließend auf 350 K geheizt, unverzüglich wieder auf 90 K abgekühlt und wieder CO bis zur Sättigung adsorbiert und erst danach ein TPD-Spektrum aufgenommen, ergibt sich für die pseudomorphe Cr-Monolage der in Abbildung 5.59 gezeigte Verlauf (b). Als Vergleich ist noch das Spektrum aus Abbildung 5.56 bei Sättigung (0,58 ML) (a) eingezeichnet. Bei der Aufnahme



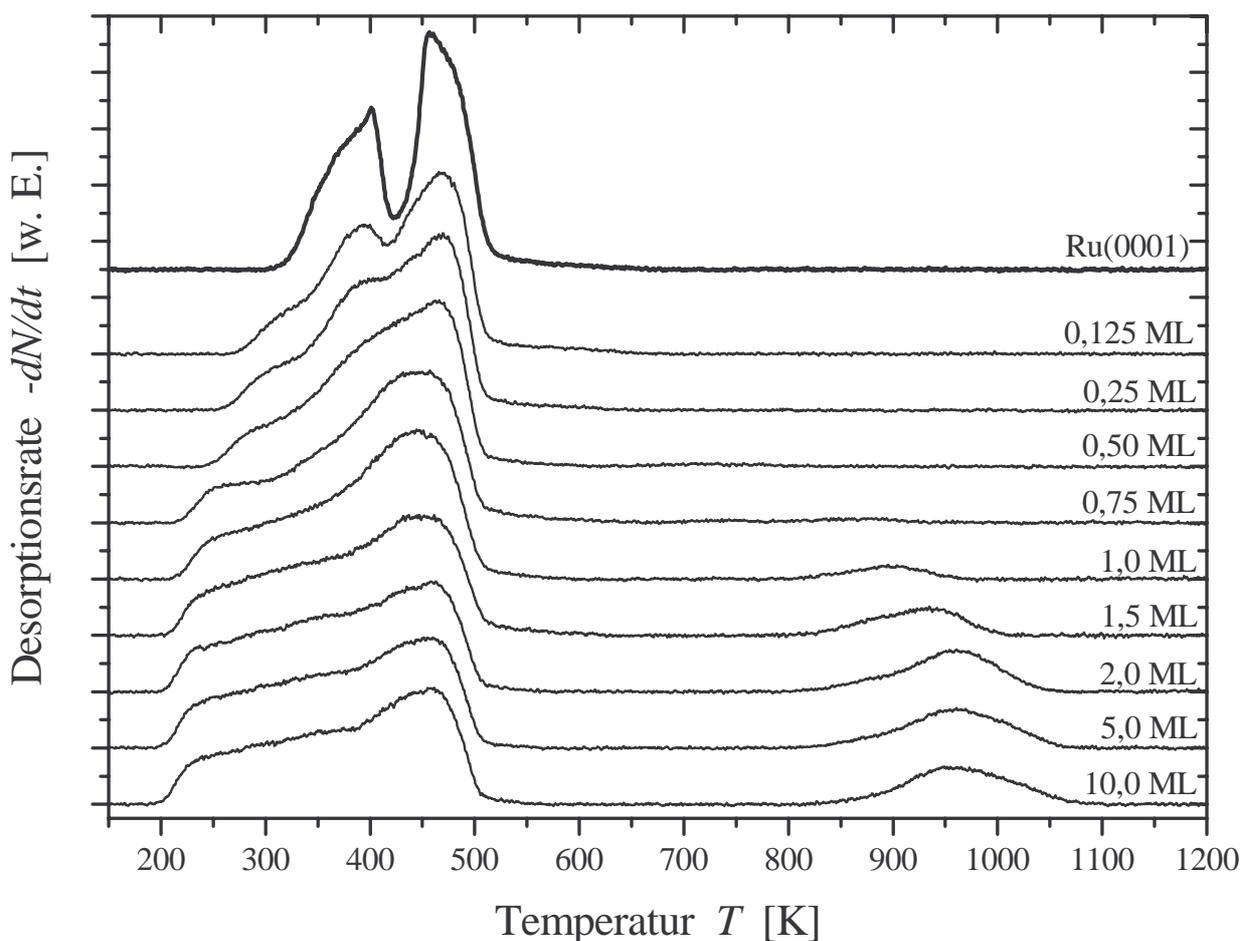
**Abbildung 5.59:** CO-TPD-Spektren der pseudomorphen Cr-Monolage auf Ruthenium(0001). Die Schicht wurde bei einer Temperatur von 700 K präpariert. Die Heizrate betrug jeweils 5 K/s. (a) CO wurde bei 90 K bis zur Sättigung adsorbiert (4 L) und anschließend das Spektrum aufgenommen (entspricht dem Spektrum für 0,58 ML in Abbildung 5.55); (b) CO wurde bei 90 K bis zur Sättigung adsorbiert (4 L), anschließend wurde bis 350 K geheizt, sofort wieder auf 90 K abgekühlt, wieder CO bis zur Sättigung adsorbiert und danach erst das Spektrum aufgenommen; (c) wie (b) nur das statt bis 350 K auf 700 K geheizt wurde.

von Spektrum (c) wurde analog zu (b) vorgegangen, nur dass statt bis auf 350 K nun auf 700 K geheizt wurde. Im Hochtemperaturbereich ( $T > 700$  K) unterscheiden sich die drei Spektren kaum, nur dass bei den Spektren (b) und (c) noch ein Desorptionsmaximum bei 1035 K zu sehen ist, was darauf hindeutet, dass hier ein wenig mehr als 1 ML Chrom aufgedampft wurde. Im Bereich von 150 bis 550 K ist aber ein deutlicher Unterschied in den drei Spektren vorhanden. Das Spektrum (b) weist im Vergleich zu (a) nicht mehr das Desorptionsmaximum bei 330 K auf, lediglich ein Maximum bei 480 K. Ferner beginnt schon ab etwa 180 K ein geringer Teil der CO-Moleküle zu desorbieren, statt wie in Spektrum (a) bei ca. 225 K. In Spektrum (c) sind sogar vier, aber sehr niedrige Desorptionsmaxima bei 190, 315, 415 und 490 K zu sehen. Die Desorption beginnt schon bei 130 K. Dies bedeutet, dass bis 200 K CO reversibel in molekularer Form auf der Oberfläche adsorbiert. Ein Heizen auf 350 K führt jedoch zu einer teilweisen Dissoziation der CO-Moleküle in atomaren Kohlen- und Sauerstoff, weshalb sich die TPD-Spektren (b) und (c) im Bereich tiefer Temperaturen stark vom Spektrum (a) unterscheiden, bei welchem vor der Aufnahme nicht hochgeheizt wurde. Das Verhältnis von molekularer zu rekombinativer Desorption liegt im Falle des Heizens auf 350 K bei etwa 1:1, wie bei Spektrum (a), und im

Falle von 700 K nur noch bei ca. 1:2. Im Falle von 350 K findet die molekulare Desorption fast komplett bei einer Temperatur um das Maximum bei 480 K statt, im Gegensatz zum ungeheizten Fall, wo zwei Maxima vorhanden sind, die der molekularen Desorption zugeschrieben werden können. Das Cr/Ru(0001)-System besitzt eine große negative Oberflächen-Dissoziationsenergie  $D_e^{(s)}$  (siehe oben), welche das Vorhandensein von C- und O-Atomen auf der Oberfläche bevorzugt. Die Dissoziations-Barriere  $Q_{Dis}$  (Abbildung 5.57) ist aber groß genug (größer als  $V_{CO}$ ), so dass die adsorbierten CO-Moleküle bei tiefen Temperaturen nicht dissoziieren [Kre99].

### CO-Adsorption auf Cr-Schichten, die bei 1000 K präpariert wurden

In Abbildung 5.60 sind CO-TPD-Spektren eingezeichnet, welche aufgenommen wurden, nachdem CO bis zur Sättigung auf Cr/Ru-Schichten adsorbiert wurde, welche bei 1000 K präpariert wurden. Die Spektren sind sehr verschieden zu denen auf Ruthenium(0001) und zu denen auf Cr-Schichten, die bei 90 und 700 K präpariert wurden. Für nominelle Cr-Bedeckungen bis 0,5 ML sind die Desorptionsmaxima bei 400 und 460 K verbreitert und verschieben sich zu 390 bzw. 470 K. Darüber hinaus erscheint eine Schulter bei etwa 300 K. Bei Cr-Bedeckungen über 0,75 ML verbreitern sich die Desorptionsmaxima immer mehr und die Schulter bei tiefen Temperaturen verschiebt sich fast bis hinab zu 200 K. Gleichzeitig erscheint ein Zustand bei hohen Temperaturen. Dieser verschiebt sich von anfänglich 900 K bei 1 ML Cr-Bedeckung zu 960 K bei 2,0 ML Chrom. Dieses Desorptionsmaximum ist wieder auf die rekombinative Desorption



**Abbildung 5.60:** CO-TPD-Spektren von Cr-bedeckten Ru(0001)-Oberflächen, die bei einer Temperatur von 1000 K präpariert wurden. Die CO-Moleküle wurden bei 90 K adsorbiert. Die Heizrate betrug 5 K/s. Zum Vergleich wurde noch das entsprechende TPD-Spektrum einer Ru(0001)-Oberfläche eingezeichnet.

von atomarem Kohlen- und Sauerstoff zurückzuführen, welche durch Dissoziation von molekular adsorbierten CO-Molekülen während des Heizens entstanden. Interessanterweise ändert sich das Spektrum für Cr-Bedeckungen über 2 ML nicht mehr, sowohl im Bereich tiefer ( $T < 500$  K) als auch hoher Temperatur ( $T > 800$  K). Dies weist eindeutig darauf hin, dass keine Veränderung der Oberfläche bezüglich ihrer chemischen Natur für nominelle Cr-Bedeckungen über 2 ML stattfindet. Demnach ändert ein Aufdampfen von größeren Mengen Chrom bei 1000 K die Oberflächenzusammensetzung nicht mehr. Dieses Verhalten ist konsistent mit der Ausbildung einer Oberflächenlegierung und der Diffusion überschüssiger Cr-Mengen in tiefer liegende Schichten, und zwar tiefer als die Ausdringtiefe der Auger-Elektronen, wie dies bereits bei der Diskussion der Auger-Ergebnisse in Kapitel 5.1.2 vermutet wurde. Auch dort wurde bei Cr-Bedeckungen über 2 ML kaum mehr eine Änderung der Auger-Signale beobachtet. Ferner verschiebt sich das Maximum im Cr-TPD für Bedeckungen über 2 ML auch nicht mehr (siehe Abbildung 5.51).

Der Prozentsatz an CO, welcher in C- und O-Atome während des Heizens zerfällt, d.h. die rekombinative Desorption über 700 K ist ebenfalls in Abbildung 5.54 eingetragen. Wie bereits aus den TPD-Spektren aus Abbildung 5.60 zu ersehen war, beginnen erst ab einer Cr-Bedeckung von etwa 0,5 ML die CO-Moleküle zu dissoziieren, im Gegensatz zu den Fällen von 90 und 700 K, wo bereits bei einer geringen aufgebrauchte Cr-Menge ein Anteil der adsorbierten CO-Moleküle während des Hochheizens dissoziiert. Der Prozentsatz der rekombinativen Desorption steigt über 0,5 ML Cr kontinuierlich an und erreicht bei 2 ML einen Wert von 18 %, der sich auch bei höheren Cr-Bedeckungen nicht mehr ändert, da sich ab 2 ML Chrom die TPD-Spektren nicht mehr verändern. Dieser Wert ist kleiner als der bei Schichten, welche bei 700 K präpariert wurden, wo er bei Cr-Bedeckungen über 1 ML im Bereich von 41-46 % liegt. Die reaktivsten Schichten werden aber bei einer Präparation bei 90 K erhalten. Hier steigt der Wert bis 60 % für 1 ML Cr und sogar bis 78 % für 2,3 ML Cr an. Da die Zahl sich zersetzender CO-Moleküle von der Höhe der Aktivierungsbarriere der Dissoziation  $Q_{Dis}$  (siehe Abbildung 5.57) abhängt, ist diese bei allen Schichten unterschiedlich. Dies alles zeigt deutlich die unterschiedliche Oberflächenreaktivität und -beschaffenheit der einzelnen Cr/Ru(0001)-Schichtsysteme an.

### 5.2.3 Haftfaktormessungen nach King und Wells

Eine sehr wichtige Einflussgröße in der Adsorptions- und Desorptionskinetik ist der Haftfaktor, der nun für die pseudomorphe Cr-Monolage und die Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil) näher beleuchtet wird. In Abschnitt 5.2.3.2 werden die Ergebnisse der Haftfaktormessungen nach der Methode von King und Wells [Kin74] auf diesen beiden Schichtsystemen zusammen mit denen auf Ru(0001) vorgestellt. Darin wird sowohl auf den Anfangshaftfaktor wie auch auf den bedeckungsabhängigen Haftfaktor eingegangen und deren Energie- und Temperaturabhängigkeit aufgezeigt. Zuvor wird im Abschnitt 5.2.3.1 die Messmethode und die Aufbereitung der Messdaten eingehend erläutert.

#### 5.2.3.1 Aufbereitung der Messdaten

Mit Hilfe der in Kapitel 4.2 beschriebenen Molekularstrahlen wurden Messungen des Haftfaktors in Abhängigkeit der Bedeckung, der kinetischen Energie und der Substrattemperatur durchgeführt. Bevor im nächsten Abschnitt die Ergebnisse vorgestellt werden, die sich für das System Cr/Ru(0001) ergaben, soll in diesem Abschnitt auf die Messmethode und die Aufbereitung der Messdaten eingegangen werden. Die Bestimmung des Haftfaktors erfolgt in einer direkten Messung nach dem Prinzip von King und Wells [Kin74]. Das Prinzip basiert auf der Messung des Partialdrucks des zu untersuchenden Adsorbatgases (hier CO) im Hintergrunddruck der UHV-Messkammer. Exemplarisch ist in Abbildung 5.61 der Messverlauf einer Haftfaktormessung auf Ru(0001) mit einem ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,092 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K wiedergegeben. Lässt man den CO-Molekularstrahl auf die saubere Probe auftreffen, indem die Strahl-Flag (siehe Abbildung 3.1) aus dem Strahlengang geschwenkt wird (die Proben-Flag ist immer geöffnet, d.h. sie befindet sich nicht im Strahlengang), so steigt der CO-Partialdruck  $p_{CO}$  vom Untergrundwert  $p_U$  um einen bestimmten Wert  $\Delta p(0)'$  sprunghaft an. Wäre der Haftfaktor gleich 1, so gäbe es keinen Sprung, da ja alle Teilchen adsorbiert würden. Im Laufe der Zeit werden zunehmend alle möglichen Adsorptionsplätze besetzt und der CO-Partialdruck nimmt um den Anteil  $\Delta p(t)'$  nicht adsorbierter Gasteilchen des Molekularstrahls zu, d.h. der Haftfaktor wird zunehmend kleiner. Nach einer gewissen Zeit (in unserem Fall 40s) wird die Strahl-Flag wieder geschlossen, d.h. in den Strahlengang gebracht. Der Molekularstrahl gelangt nicht mehr in die Messkammer, was den CO-Partialdruck allmählich wieder auf den ursprünglichen Hintergrunddruck  $p_U$  fallen lässt. Um einen absoluten Wert des Haftfaktors angeben zu können, muss noch der Bezug zu dem Sprung hergestellt werden, der sich ergibt, wenn keines der Strahlteilchen adsorbiert wird. Dazu wurde im Anschluss an die eigentliche Adsorptionsmessung noch eine Blindmessung bei gesättigter Probenoberfläche durchgeführt. Der dabei erhaltene Sprung  $\Delta p_{BM}$  dient als Bezugswert für den Haftfaktor, welcher sich aus folgender Gleichung errechnen lässt:

$$S(t) = \frac{\Delta p(t)}{\Delta p_{BM}} = 1 - \frac{\Delta p(t)'}{\Delta p_{BM}}, \quad (5.5)$$

hierin entspricht  $\Delta p(t) = \Delta p_{BM} - \Delta p(t)'$  der Anzahl der Strahlteilchen, die zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  adsorbiert werden und  $\Delta p_{BM}$  der Zahl aller pro Zeiteinheit auftreffenden Teilchen. Der Haftfaktor  $S(t)$  ist also der Anteil der adsorbierten Teilchen an der Gesamtzahl aller

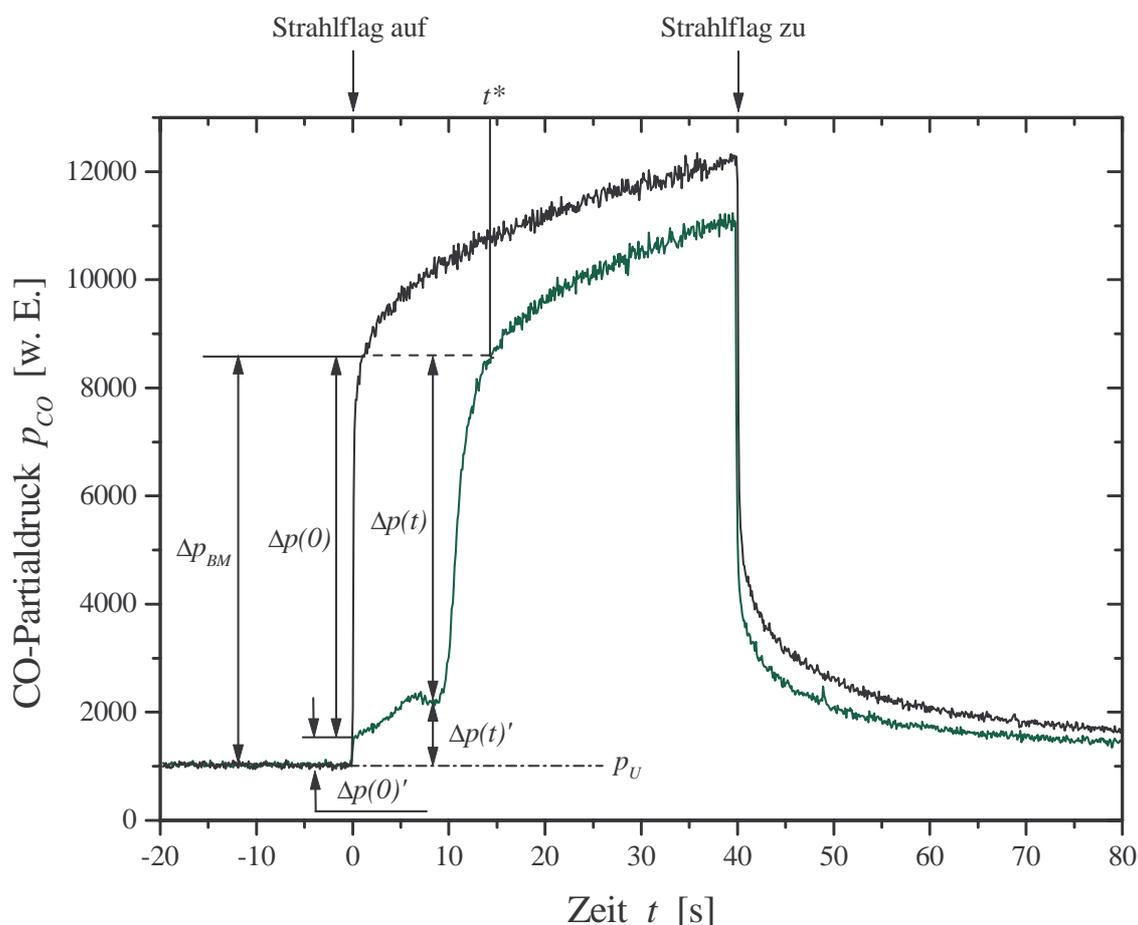
der Oberfläche angebotenen Gasteilchen. Um den Anfangshaftfaktor  $S_0$ , d.h. den Haftfaktor bei unbedeckter (sauberer) Probe, zu erhalten, muss man in obiger Gleichung nur für die darin enthaltenen Größen deren Werte bei  $t = 0$  (Beginn der Adsorption) einsetzen, also ist:

$$S_0 = S(t = 0) = \frac{\Delta p(0)}{\Delta p_{BM}} = 1 - \frac{\Delta p(0)'}{\Delta p_{BM}}. \quad (5.6)$$

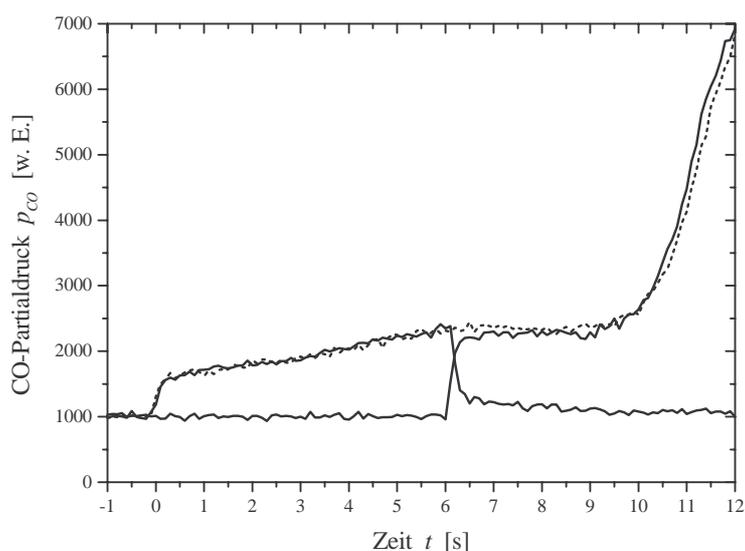
Da aber die nicht adsorbierenden Teilchen den Hintergrunddruck während der Messung ansteigen lassen, ist der Bezug von  $\Delta p(t)$  auf  $\Delta p_{BM}$  für Zeiten größer als Null nicht mehr exakt. Solange der Haftfaktor hoch ist, und damit der Beitrag der nicht adsorbierenden Teilchen zum Hintergrunddruck gering ist, kann dies aber vernachlässigt werden, wie dies aus Abbildung 5.62 ersichtlich ist. Darin ist ein Messverlauf gezeigt, der bei  $t = 6$  s unterbrochen wurde, und zusätzlich der direkt im Anschluss gemachte Messverlauf, der bei  $t = 6$  s die Adsorptionsmessung wieder fortsetzte. Bei der anschließenden Messung springt der Druck bei  $t = 6$  s im Rahmen des Rauschens fast wieder auf den Wert, den die vorherige Messung unmittelbar vor der Unterbrechung hatte. Daher ist anzunehmen, dass der Beitrag der nicht adsorbierenden Teilchen zum Hintergrunddruck vernachlässigbar ist. Zum Vergleich ist noch der Verlauf einer nicht unterbrochenen Messung gestrichelt eingezeichnet. Für Adsorptionszeiten größer als 10 s steigt der CO-Partialdruck erst unmittelbar vor der Sättigung stark. Da der Anstieg aber sehr schnell vor sich geht, kann auch hier auf eine Korrektur verzichtet werden.

Im obigen Fall waren aufgrund der geringen mittleren kinetischen Energie (0,092 eV) die Haftfaktoren bis kurz vor Sättigung sehr hoch. Bei höheren kinetischen Energien war dies aber nicht mehr der Fall (siehe Abbildung 5.63). Hier muss eine Untergrundkorrektur vorgenommen werden, wie dies aus Abbildung 5.64 hervorgeht. Darin ist analog zu Abbildung 5.62 der Vergleich zwischen einer Haftfaktormessung mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linie) Unterbrechung zu sehen, allerdings bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,374 eV. Nach der Unterbrechung springt der Druck nicht wieder ganz auf den Messwert vor der Unterbrechung, was anzeigt, dass der Hintergrunddruck um einen Wert  $\Delta p_{CO}$  im Vergleich zum Beginn der Messung angestiegen ist. Um diesen Wert muss  $\Delta p_t'$  vermindert bzw.  $\Delta p_t$  vermehrt werden. In den Abbildungen 5.63 und 5.65 sind die analog zu der in Abbildung 5.61 durchgeführten Haftfaktormessungen bei Energien von 0,374 bzw. 2,15 eV eingezeichnet. Wichtig für die Korrektur ist zu wissen, ab wann auf der Probe keine Teilchen mehr haften. Dazu wurde der Zeitpunkt  $t^*$  ermittelt, ab dem der Haftfaktor einen so kleinen Wert angenommen hat, dass dieser mit der Methode nach King und Wells nicht mehr messbar war. Dies geschah mit Hilfe der Thermischen Desorptionsspektroskopie. Dabei entsprach  $t^*$  der kleinsten Adsorptionszeit, ab der die Fläche unter dem entsprechenden TPD-Spektrum keinen Zuwachs mehr zeigte. Es wurde näherungsweise ein linearer Anstieg des Hintergrunddruckes mit der Adsorptionszeit angenommen. Zur Bestimmung des Haftfaktors  $S(t)$  nach Gleichung (5.5) wurde  $\Delta p(t)$  auf die in den Abbildungen 5.63 und 5.65 schräg ansteigende gestrichelte Linie bezogen. Diese wird zwischen dem Punkt auf der Blindmessung, bei der der anfängliche Sprung endet, und dem Punkt bei  $t = t^*$  auf der Kurve der Adsorptionsmessung gezogen.

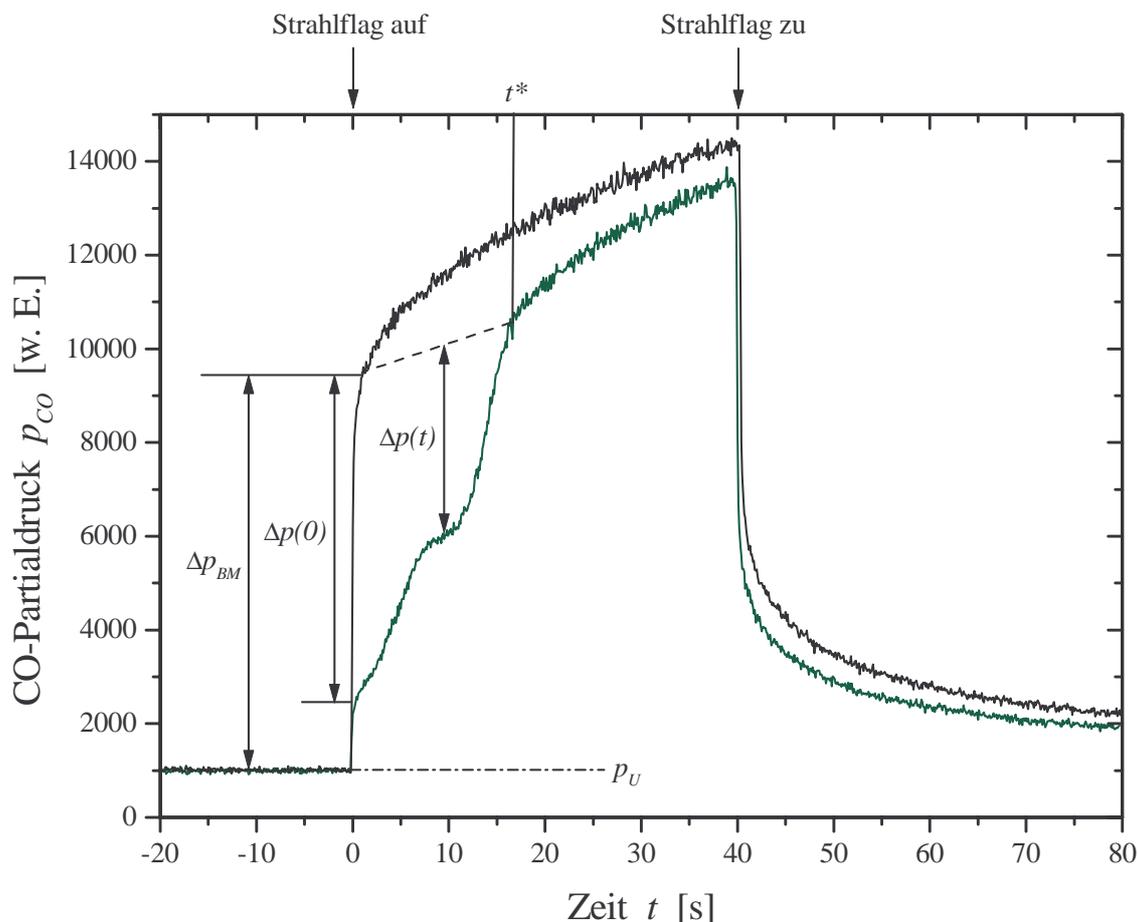
Da nicht der zeitliche Verlauf des Haftfaktors  $S(t)$ , sondern der bedeckungsabhängige Haftfaktor  $S(\theta)$  von Interesse ist, muss noch eine entsprechende Zuordnung zwischen Adsorptionszeit und jeweiliger Bedeckung gemacht werden. Eine solche Eichung erfolgt mit Hilfe von TPD-Spektren kombiniert mit Ergebnissen aus LEED-Untersuchungen. Für Ru(0001) sind in Abbil-



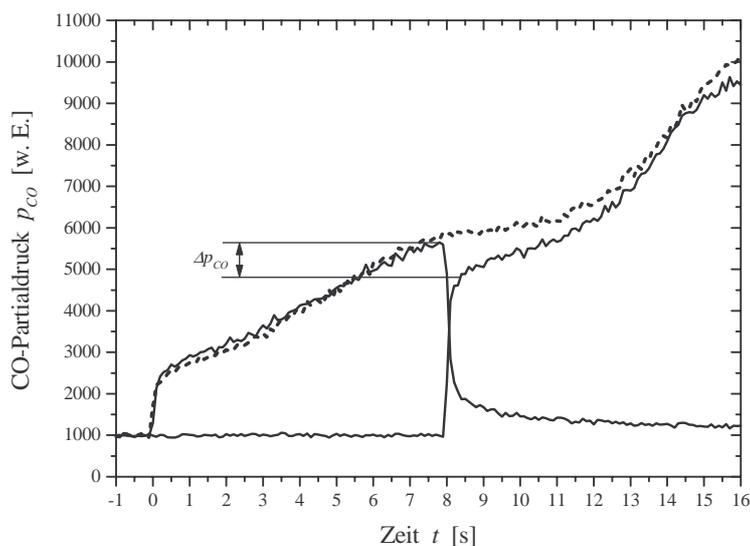
**Abbildung 5.61:** Haftfaktormessung nach der Methode von King und Wells auf Ru(0001) mit einem ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,092 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K. Der CO-Fluss aus der 100  $\mu\text{m}$ -Düse betrug 5 sccm. Untere Kurve: Adsorptionsmessung; obere Kurve: Blindmessung bei gesättigter Probe.



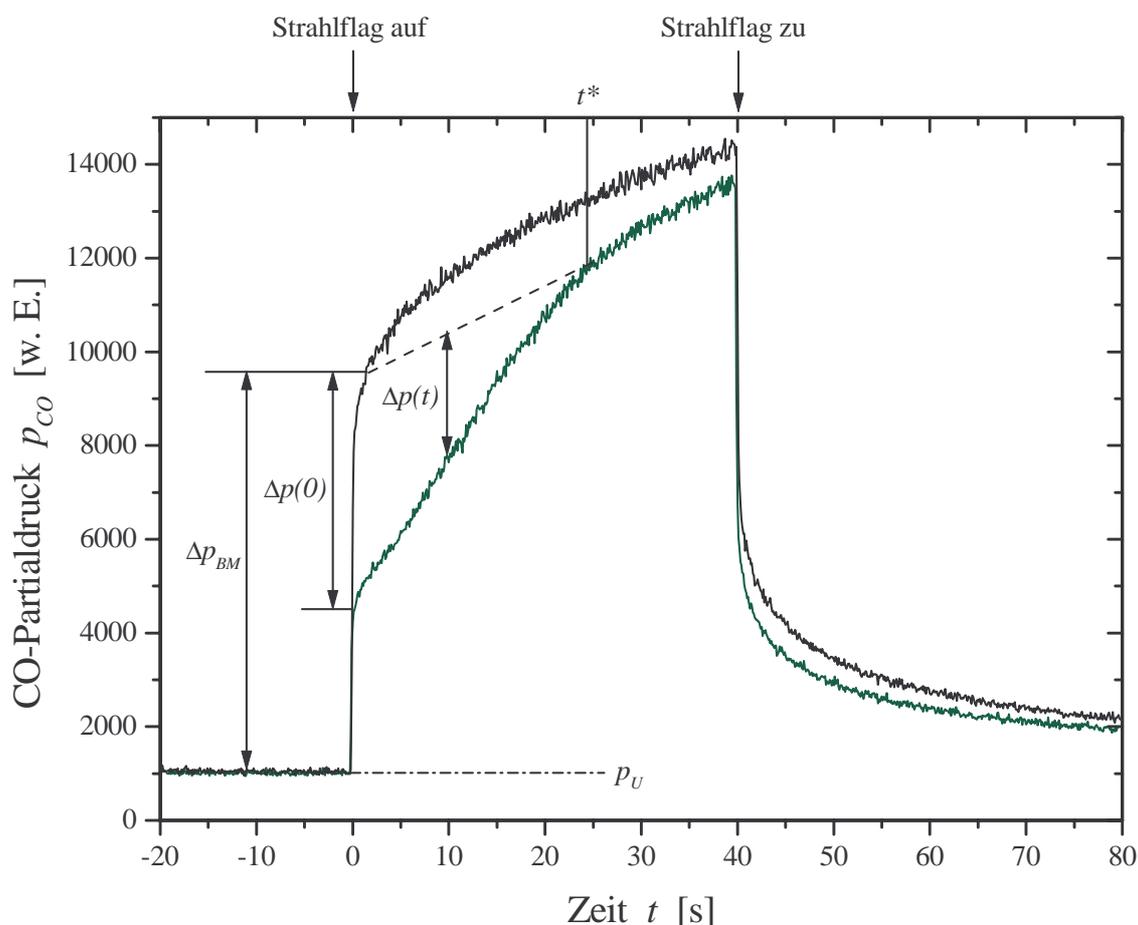
**Abbildung 5.62:** Vergleich einer CO-Haftfaktormessung auf Ru(0001) mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linie) Unterbrechung eines ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,092 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K. Der CO-Fluss aus der 100  $\mu\text{m}$ -Düse betrug 5 sccm.



**Abbildung 5.63:** Haftfaktormessung nach der Methode von King und Wells auf Ru(0001) mit einem ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,374 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K. Der CO-Fluss aus der 100  $\mu\text{m}$ -Düse betrug 5 sccm. Untere Kurve: Adsorptionsmessung; obere Kurve: Blindmessung bei gesättigter Probe.

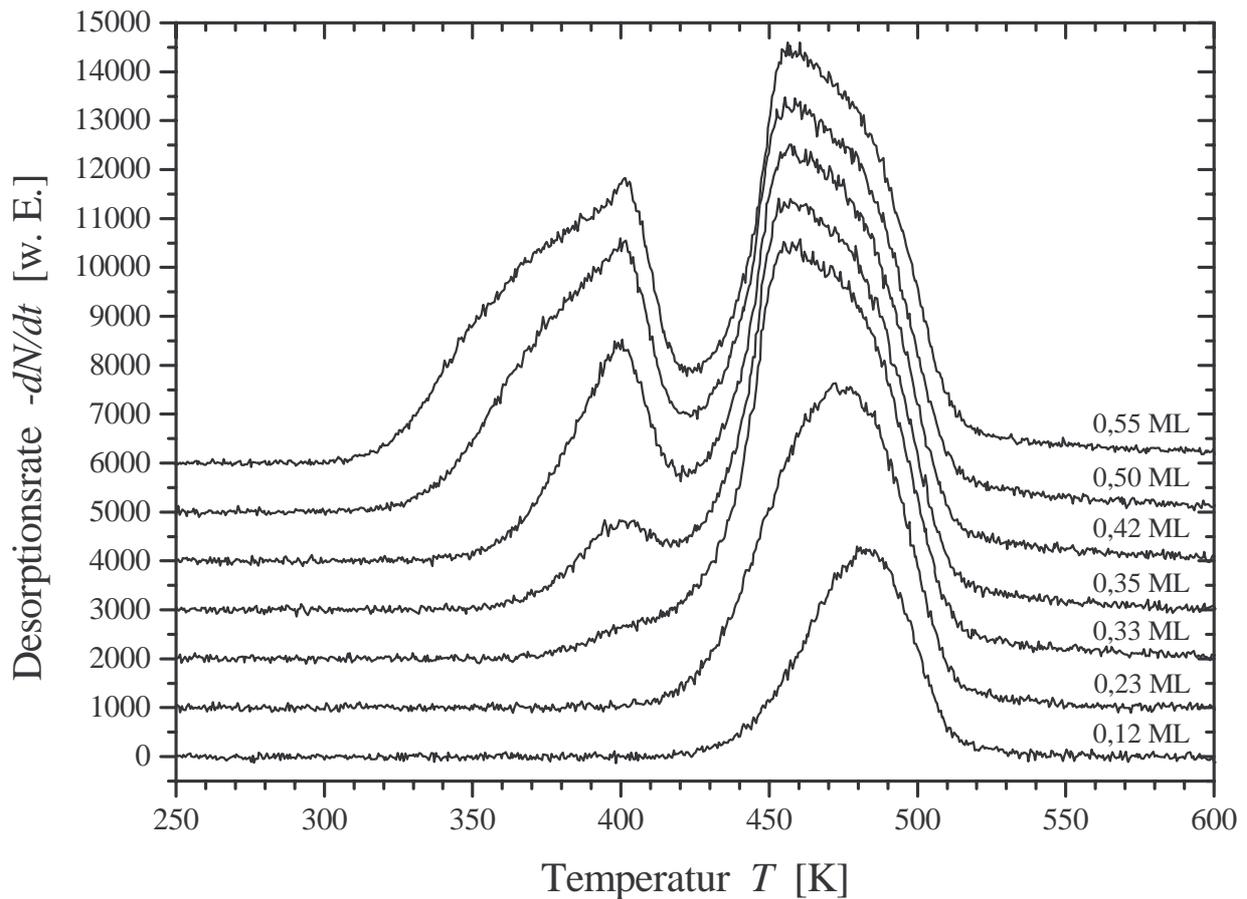


**Abbildung 5.64:** Vergleich einer CO-Haftfaktormessung auf Ru(0001) mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linie) Unterbrechung eines ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,374 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K. Der CO-Fluss aus der 100  $\mu\text{m}$ -Düse betrug 5 sccm.



**Abbildung 5.65:** Haftfaktormessung nach der Methode von King und Wells auf Ru(0001) mit einem ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 2,15 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K. Der CO-Fluss aus der 100  $\mu\text{m}$ -Düse betrug 5 sccm. Untere Kurve: Adsorptionsmessung; obere Kurve: Blindmessung bei gesättigter Probe.

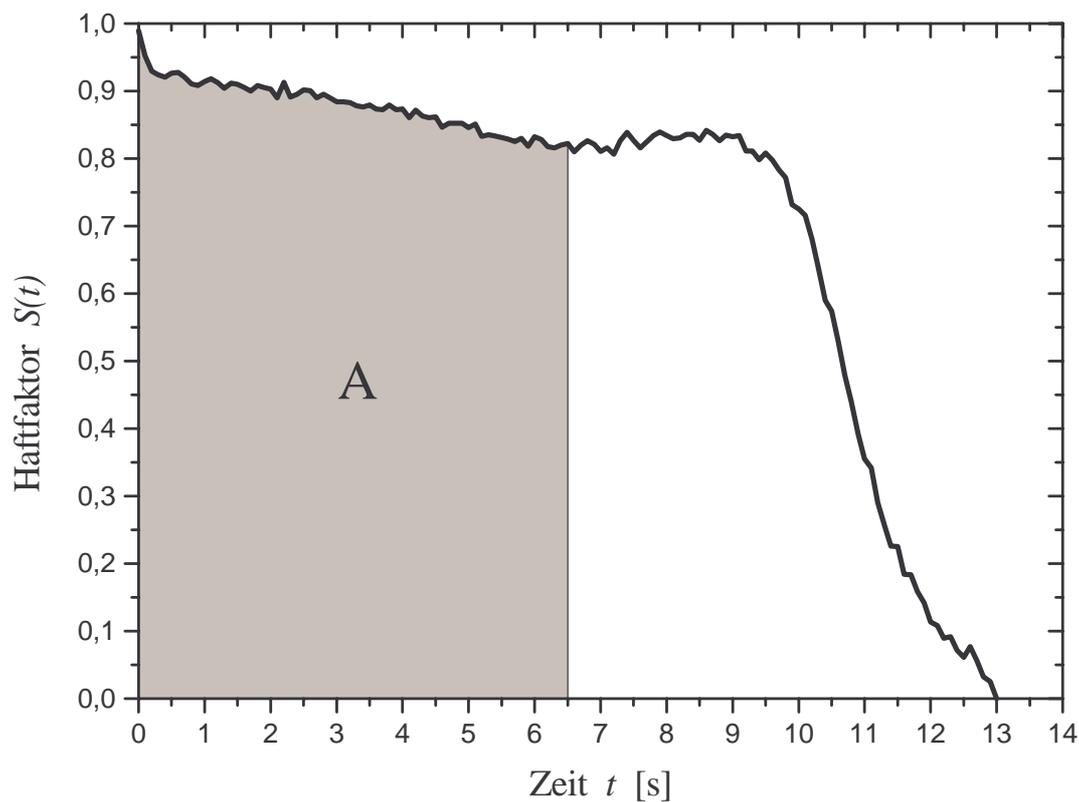
dung 5.66 die CO-TPD Spektren für verschiedene Bedeckungen eingezeichnet. Die CO-Teilchen wurden bei 90 K adsorbiert. Das dritte Spektrum von unten (0,33 ML) in Abbildung 5.66 zeigt das vollständig ausgebildete Maximum bei ca. 460 K, was nach einer Adsorptionszeit von 6,5 s mit einem Molekularstrahl der mittleren kinetischen Energie von 0,092 eV erhalten wurde. Ihm kann, wie bereits in Kapitel 5.2.2 erwähnt, eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur zugeordnet werden [Gra70, Mad74, Wil79, Pfn86]. Die Fläche unter diesem Spektrum entspricht einer CO-Bedeckung  $\theta_{\text{CO}}$  von  $\frac{1}{3}$  ML. Da diese Fläche proportional zur Anzahl der adsorbierten Teilchen ist und dies ebenso für die Flächen unter den  $S(t)$ -Kurven gilt ( $\theta = F \int S(t) dt$ ), kann dem entsprechenden Flächenabschnitt unter der  $S(t)$ -Kurve bis zur gleichen Adsorptionszeit von 6,5 s auch eine CO-Bedeckung  $\theta_{\text{CO}}$  von  $\frac{1}{3}$  ML zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.67, Fläche A). Daraus ergibt sich ein Umrechnungsfaktor, mit dem man für alle Adsorptionszeiten  $t$  die jeweils entsprechende CO-Bedeckung  $\theta_{\text{CO}}$  ermitteln kann. In Abbildung 5.68 ist das für die Haftfaktormessung aus Abbildung 5.67 erhaltene Ergebnis zu finden. Es ergab sich hiermit eine CO-Sättigungsbedeckung von  $(0,55 \pm 0,02)$  ML, was auch in völliger Übereinstimmung ist mit der CO-Sättigungsbedeckung, welche aus der TPD-Messung (Abbildung 5.66) in analoger Weise erhalten wurde. Dies zeigt auch, dass in diesem Fall eine Korrektur des Hintergrunddruckes nicht nötig war (vergleiche Abbildung 5.61). Wie man aus Abbildung 5.62 bzw. 5.67 ersieht, erfolgt der Sprung zu Beginn der Adsorptionsmessung nicht instantan, sondern über einen Zeitraum von



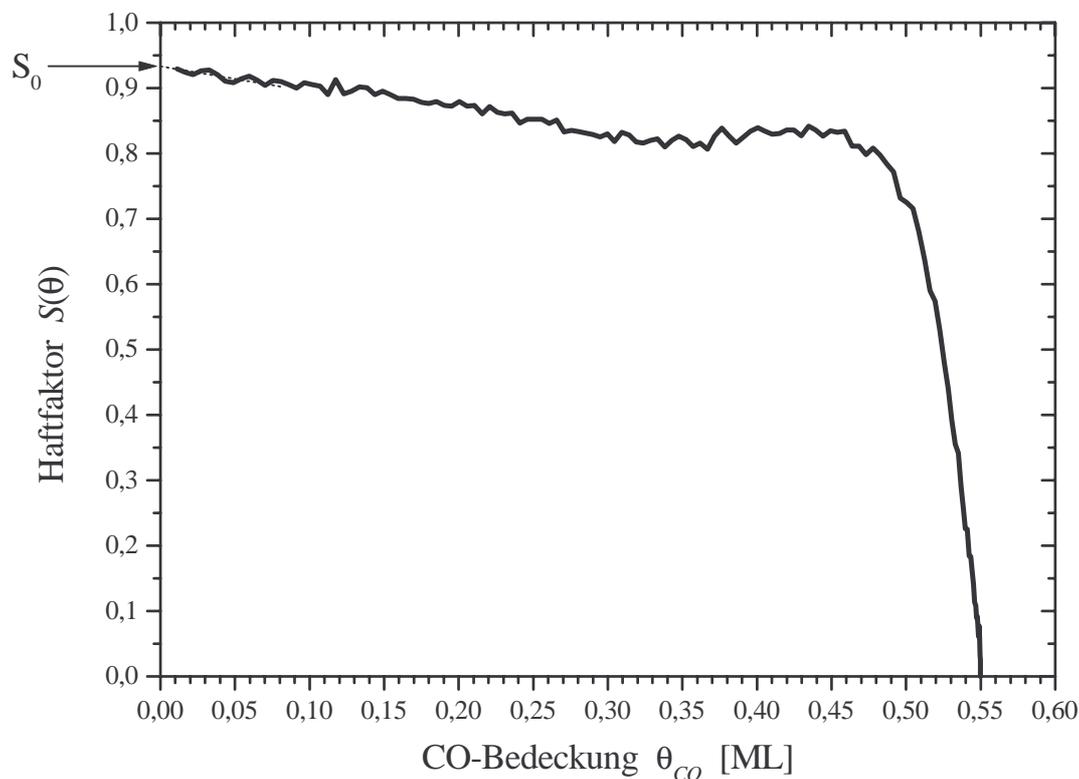
**Abbildung 5.66:** CO-TPD-Spektren für Bedeckungen von 0,12 bis 0,55 ML auf Ru(0001). Die CO-Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahl der Energie 0,092 eV adsorbiert.

0,1-0,3 ms. Deshalb wurden die dazu gehörigen Datenpunkte am Anfang der Messung verworfen. Bis dahin sind bereits 1-2 % der Oberfläche bedeckt. Es kann demnach streng genommen der Anfangshafthfaktor  $S_0$  nicht direkt gemessen werden. Zur Bestimmung von  $S_0$  wurde näherungsweise der Kurvenverlauf auf die Bedeckung Null extrapoliert (siehe Abbildung 5.68).

Um die Frage nach dem Fehler der Hafthfaktormessungen zu beantworten, soll die Bestimmung des Anfangshafthfaktors  $S_0$  von Ru(0001) bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K und einer Energie von 0,092 eV näher betrachtet werden. Aus Abbildung 5.61 geht hervor, dass sich der Wert von  $\Delta p_{BM}$  in einem Bereich von 7000 bis 8000 w. E. (bzw. counts) bewegt, und der von  $\Delta p'_0$  zwischen 500 und 600 w. E. Mit diesen Werten ergibt sich für  $S_0$  ein Wertebereich von 0,91 bis 0,94. Der relative Fehler liegt deshalb unter  $\pm 2$  %. Eine analoge Abschätzung für  $S_0$  bei der höchsten Strahlenergie von 2,15 eV aus Abbildung 5.65, ergab einen Wert von  $S_0$  im Bereich von 0,56-0,63, also ein Fehler von  $\pm 6$  %. Hohe Hafthfaktoren lassen sich demnach genauer messen als kleinere. Die bedeckungsabhängigen Verläufe des Hafthfaktors  $S(\theta)$  dürften einen ähnlichen Fehler besitzen, da die Korrekturen des Hintergrunddruckes auch in diesem Rahmen eine Abweichung zu den unkorrigierten Verläufen aufwiesen. Wären die Anfangshafthfaktoren kleiner als 0,5 würde man eine genauere Korrektur durchzuführen haben, wie sie in [Gem98, Kne99a] beschrieben wird. Ein Vergleich der im nächsten Abschnitt vorgestellten CO-Hafthfaktoren für Ru(0001) mit den entsprechen Messungen in [Gem98, Kne99a] ergab lediglich eine Abweichungen im Bereich des hier angegebenen Messfehlers.



**Abbildung 5.67:** Haftfaktor  $S$  als Funktion der Adsorptionszeit  $t$  auf Ru(0001) eines ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,092 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K. Die Fläche A entspricht der Teilchenzahl bei einer CO-Bedeckung von  $\frac{1}{3}$ .



**Abbildung 5.68:** Haftfaktor  $S$  als Funktion der CO-Bedeckung  $\theta_{CO}$  auf Ru(0001) eines ungeseedeten CO-Strahl bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,092 eV und einer Kristalltemperatur von 90 K.

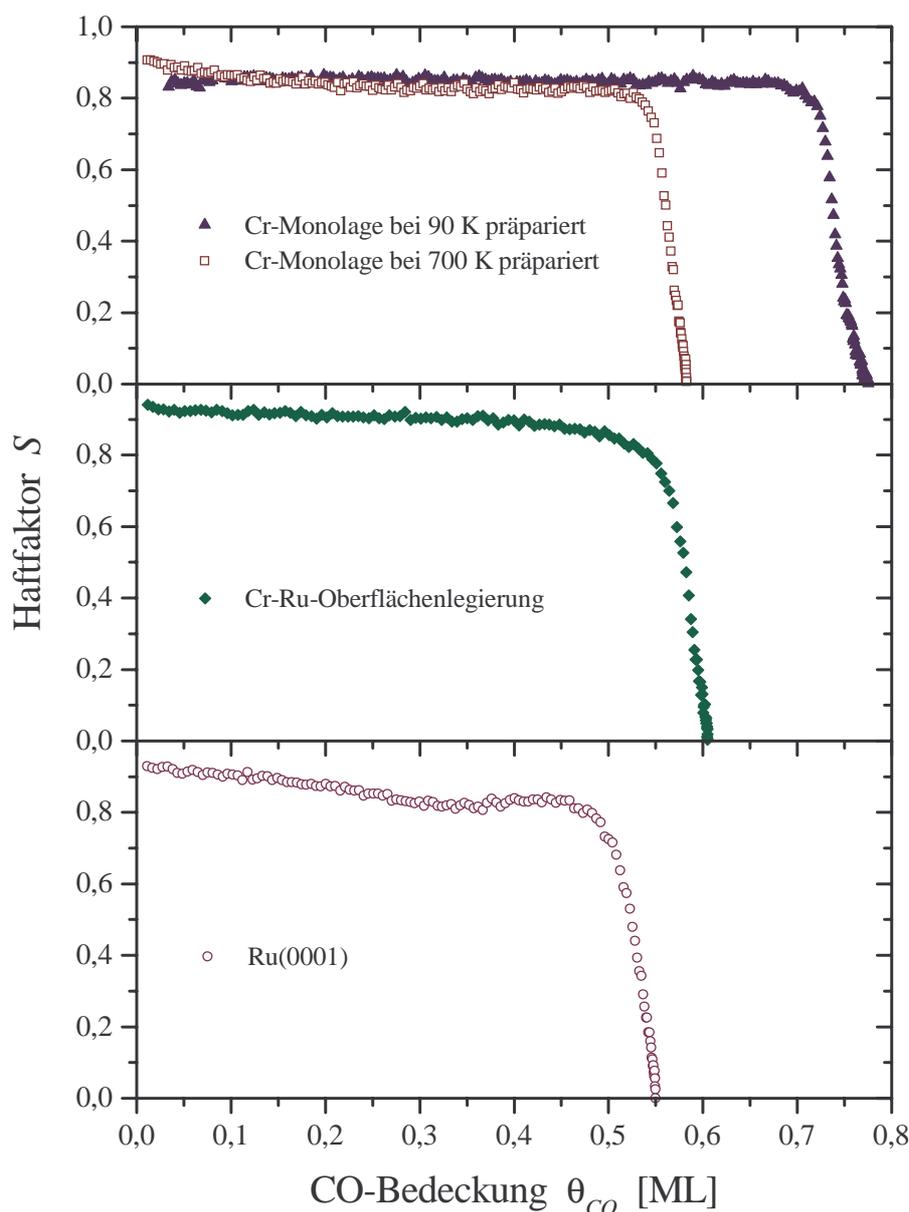
### 5.2.3.2 Messergebnisse

Es sollen nun die Ergebnisse der Haftfaktormessungen nach King und Wells vorgestellt werden. In Abbildung 5.69 ist der bedeckungsabhängige Verlauf des Haftfaktors  $S$  für die Cr-Monolage, die einmal bei 90 K und einmal bei 700 K präpariert wurde, der Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil), die durch Aufdampfen von 3 nominellen Monolagen Chrom bei 1000 K hergestellt wurde, und der sauberen Ru(0001)-Oberfläche dargestellt. Die mittlere kinetische Energie der CO-Teilchen im Molekularstrahl betrug dabei 0,092 eV und die Substrattemperatur 90 K.

Die Cr-Monolage die bei 90 K präpariert wurde, besitzt einen CO-Anfangshaftfaktor von  $0,84 \pm 0,02$  und die CO-Sättigungsbedeckung auf ihr liegt bei  $0,77 \pm 0,03$  ML. Im Falle der Cr-Monolage die bei 700 K präpariert wurde, ist das entsprechende Wertepaar  $0,91 \pm 0,02$  und  $0,58 \pm 0,02$  ML. Die CO-Sättigungsbedeckung auf der bei 90 K präparierten Cr-Monolage ist also um etwa 30 % höher als auf der bei 700 K präparierten Cr-Monolage. Es sind demnach auf der bei 90 K präparierten Schicht mehr Adsorptionsplätze vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass hier eine rauere Schicht vorliegt, was die in Kapitel 5.1.2 gemachte Aussage stützt, dass bei 90 K die Cr-Atome an dem Ort haften bleiben, an dem sie auf die Oberfläche auftreffen ("hit and stick"). Die Cr-Monolage ist hier wohl nicht völlig geschlossen, weshalb im Folgenden nur noch die wohldefinierte, pseudomorphe Cr-Monolage, die bei 700 K präpariert wurde, näher betrachtet wird. Bei der Cr-Ru-Legierung ist der Anfangshaftfaktor mit  $0,94 \pm 0,02$  am größten von diesen vier Oberflächen und die CO-Sättigungsbedeckung beträgt hier  $0,61 \pm 0,02$  ML. Die saubere Ru(0001)-Oberfläche besitzt einen Anfangshaftfaktor von  $0,93 \pm 0,02$  und eine CO-Sättigungsbedeckung von  $0,55 \pm 0,02$  ML, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stefan Kneitz ( $S_0 = 0,92$  und  $\theta_{sat} = 0,56$  ML) [Kne99a].

Allen Oberflächen gemein ist der stufenförmige Verlauf, d.h. dass der Haftfaktor bis kurz vor Erreichen der Sättigungsbedeckung sich nur wenig vom Anfangshaftfaktor unterscheidet, um dann steil auf Null abzufallen. Es liegt also bei allen vier Oberflächen eine Precursor-assistierte Adsorption vor. Diese Art der Adsorption wurde bereits in Kapitel 2.6 ausführlich diskutiert. Da der Anfangshaftfaktor bei allen vier Oberflächen nahe 1 ist und dieser, wie wir noch im Abschnitt 5.2.3.2.1 sehen werden, nicht von der Substrattemperatur abhängig ist, dürfte es keinen echten intrinsischen Precursor-Zustand geben (vergleiche Abbildung 2.12). Die Adsorptionskinetik kann daher allein durch den direkten Adsorptionskanal (Langmuir-Adsorption), zusammen mit der Adsorption über einen extrinsischen Precursor beschrieben werden (siehe Abbildung 2.15). Die Adsorption über einen extrinsischen Precursor meint, dass das zu adsorbierende Teilchen über einen schwach gebundenen Zustand, welcher sich über einem bereits besetzten Adsorptionsplatz befindet, in einen unbesetzten Zustand chemisorbiert. Dabei wandert das in der zweiten Lage physisorbierte Teilchen solange auf der ersten Adsorbatlage umher, bis es einen freien Adsorptionsplatz findet, in den es chemisorbieren kann. Findet es einen freien Adsorptionsplatz nicht schnell genug, desorbiert es wieder.

In den folgenden Abschnitten wird auf die Abhängigkeit des Anfangs- und des bedeckungsabhängigen Haftfaktors der pseudomorphen Cr-Monolage (die bei 700 K präpariert wurde), der Cr-Ru-Oberflächenlegierung und der Ru(0001)-Oberfläche von der mittleren kinetischen Energie und der Substrattemperatur eingegangen. Eine detaillierte Untersuchung des Haftfaktors auf Ru(0001) ist in [Gem98, Kne99a, Kne99b, Kne99c] zu finden. Die in [Gem98, Kne99a, Kne99b,



**Abbildung 5.69:** Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S$  von CO auf der Cr-Monolage, präpariert bei 90 und 700 K, auf der Cr-Ru-Legierung und auf Ru(0001) bei einer mittleren kinetischen Energie der Strahlteilchen von 0,092 eV. Die Substrattemperatur betrug jeweils 90 K.

Kne99c] angegebenen bedeckungsabhängigen Verläufe des Haftfaktors von CO auf Ru(0001) in Abhängigkeit der kinetischen Energie weisen nahe der maximalen Bedeckung einen nicht so steilen Abfall wie die in Abbildung 5.76 gezeigten Haftfaktorverläufe auf. Dies liegt an der noch nicht hinreichenden Korrektur des Hintergrunddrucks in den früheren Arbeiten. Wird diese Korrektur bei den früheren Messdaten nachgeholt, stimmen die Haftfaktorverläufe in [Gem98, Kne99a, Kne99b, Kne99c] im Rahmen des Messfehlers mit denen in Abbildung 5.76 aufgetragenen überein. Die Messungen auf den Cr-Schichten wurden bereits in [Fuh00, Trä02, Den03] teilweise vorgestellt. Die in [Trä02, Den03] enthaltenen bedeckungsabhängigen Haftfaktorverläufe beginnen alle bei  $\theta_{CO} = 0$ . Der Anfangshaftfaktor kann aber streng genommen nicht direkt gemessen werden, weshalb er durch Extrapolation auf die Bedeckung Null ermittelt wurde (siehe Abschnitt 5.2.3.1). Dies wurde in der vorliegenden Arbeit zusätzlich berücksichtigt, weshalb in bestimmten Fällen die hier angegebenen Werte von  $S_0$  um  $\pm 0,02$  von den entsprechenden Werten in [Trä02, Den03] abweichen.

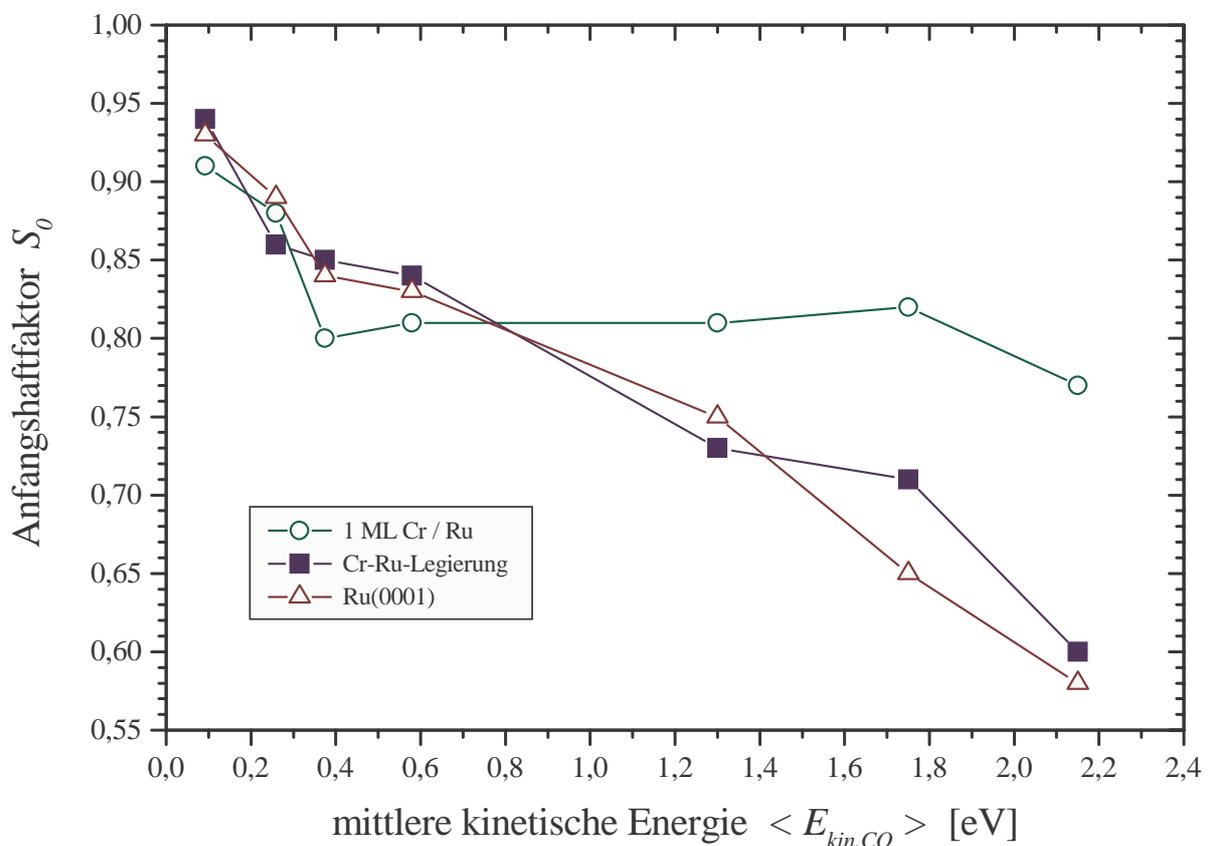
### 5.2.3.2.1 Anfangshafffaktor

Der Anfangshafffaktor hängt im Allgemeinen stark von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen ab, allerdings meist weniger von der Substrattemperatur. In diesem Abschnitt soll nun geklärt werden, ob und in welchem Maße der Anfangshafffaktor der hier betrachteten Oberflächen von diesen beiden Größen abhängt.

#### Energieabhängigkeit

In Abbildung 5.70 und Tabelle 5.3 sind die Anfangshafffaktoren  $S_0$  der Cr-Monolage, der Cr-Ru-Oberflächenlegierung und Ru(0001) für mittlere kinetischen Energien  $\langle E_{kin,CO} \rangle$  der CO-Moleküle im Molekularstrahl von 0,092-2,15 eV zu finden. Der Wert für  $S_0$  der Cr-Ru-Oberflächenlegierung fällt im genannten Energiebereich annähernd linear von 0,94 bis 0,60 ab, der der Ru(0001)-Oberfläche von 0,93 bis 0,58. Die Cr-Ru-Oberflächenlegierung und die Ru(0001)-Oberfläche zeigen also fast eine identische Abhängigkeit von  $S_0$  mit  $\langle E_{kin,CO} \rangle$ . Dies könnte auch in Zusammenhang stehen mit dem experimentellen Befund aus STM-Messungen, dass auf der Cr-Ru-Oberflächenlegierung die CO-Moleküle fast ausschließlich auf Ru-Plätzen und kaum auf Cr-Plätzen adsorbieren (siehe Kapitel 5.2.4).

Die in [Gem98, Kne99a] angegebenen Werte für den Anfangshafffaktor von CO auf Ru(0001) fallen im gleichen Energiebereich wie oben genannt von 0,92 auf 0,58 ab. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem oben genannten Werten für Ru(0001). Allerdings sind die Werte aus Tabelle 5.3 für Ru(0001) bei Energien im Bereich von 0,3 bis 1,3 eV um 7-9 % höher als die



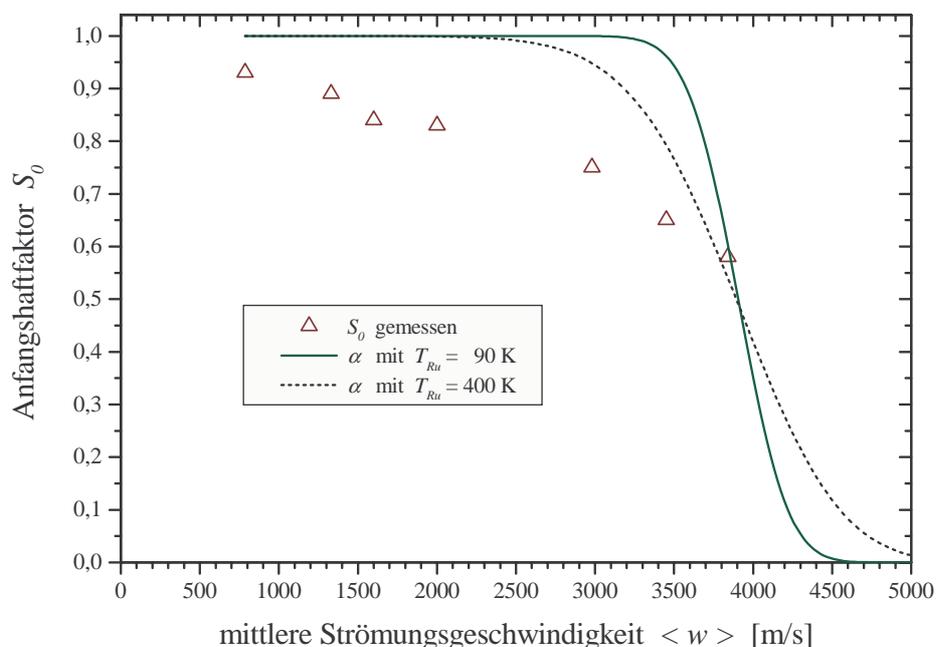
**Abbildung 5.70:** Anfangshafffaktoren  $S_0$  von CO bei 90 K auf der pseudomorphen Cr-Monolage, der Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil) und auf der Ru(0001)-Oberfläche in Abhängigkeit der mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin,CO} \rangle$  der Strahlteilchen (siehe Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.3:** Werte der Anfangshaffaktoren  $S_0$  von CO bei 90 K auf der pseudomorphen Cr-Monolage, der Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil) und auf der Ru(0001)-Oberfläche bei verschiedenen mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin,CO} \rangle$  der Strahlteilchen (vergleiche Abbildung 5.70).

$\langle E_{kin,CO} \rangle$ [eV]	$S_0$ Monolage	$S_0$ Legierung	$S_0$ Ru(0001)
0,092	0,91	0,94	0,93
0,26	0,88	0,86	0,89
0,37	0,80	0,85	0,84
0,58	0,81	0,84	0,83
1,30	0,81	0,73	0,75
1,75	0,82	0,71	0,65
2,15	0,77	0,60	0,58

in [Gem98, Kne99a] angegebenen Werte für den Anfangshaffaktor. In beiden Fällen wurden die Energien in diesem Bereich durch Heizen eines mit He geseedeten CO-Strahls im Verhältnis CO:He von 2:72 sccm erzeugt. Die Abweichungen könnten aber daher rühren, dass in dieser Arbeit eine Düse mit 100 $\mu\text{m}$  Öffnungsdurchmesser verwendet wurde, während in [Gem98, Kne99a] eine Düse mit 50 $\mu\text{m}$  Öffnungsdurchmesser zum Einsatz kam und sich deshalb die Charakteristiken der beiden Molekularstrahlen unterschieden. So sind bei gleichem Fluss, Seeding-Verhältnis und gleicher Düsentemperatur die in [Gem98] angegebenen Paralleltemperaturen im Falle der 50 $\mu\text{m}$ -Düse etwa nur halb so groß wie bei der hier verwendeten 100 $\mu\text{m}$  (siehe Tabelle 4.4). Außerdem sind wieder bei gleichem Fluss, Seeding-Verhältnis und gleicher Düsentemperatur die Drücke in der 50 $\mu\text{m}$ -Düse um einen Faktor 5 höher als bei der 100 $\mu\text{m}$ -Düse. Beide Umstände sprechen dafür, dass in der 50 $\mu\text{m}$ -Düse die Tendenz zur Clusterbildung höher ist als im Falle der 100 $\mu\text{m}$ -Düse [Hag81, Hag87]. In [Kne99a] wurde eine Clusterbildung nachgewiesen, die eine Reduzierung des Anfangshaffaktors zur Folge hatte. Es liegt nahe, dass sich im Falle der 100 $\mu\text{m}$ -Düse weniger Cluster bilden und somit ein höherer Anfangshaffaktor gemessen wird, als bei Verwendung der 50 $\mu\text{m}$ -Düse.

Wie wir noch in diesem Abschnitt bei der Besprechung der Temperaturabhängigkeit von  $S_0$  sehen werden, handelt es sich bei allen Schichtsystemen um eine nicht aktivierte Adsorption, so dass der Anfangshaffaktor gleich der Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  gesetzt werden kann (vergleiche Gleichung (2.91)). In Abbildung 5.71 ist für Ru(0001) der experimentell ermittelte Anfangshaffaktor in Abhängigkeit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $\langle w \rangle$  bei einer Temperatur des Ru-Kristalls von 90 K aufgetragen. Daneben ist noch als durchgezogene Linie der nach Gleichung (2.101) berechnete Verlauf von  $\alpha$  eingezeichnet, der sich aus dem "Hard-Cube"-Modell ergibt. Dabei wurde für den Wert des Potentialminimums  $V_{Min}$  die CO-Bindungsenergie auf Ru(0001) von 1,66 eV [Pfn78, Kne99a, Kne99c] eingesetzt. Für die effektive Masse der Ru-Atome im Kristall wurde der 1,33-fache Wert des freien Ru-Atoms eingesetzt, so dass der Wert von  $S_0$  bei  $\langle w \rangle = 3840$  m/s auf der Kurve für  $\alpha$  liegt. Dann kann der Verlauf von  $S_0$  und  $\alpha$  miteinander verglichen werden. Die Verläufe weichen erheblich voneinander ab. Der Kurvenverlauf für  $\alpha$  ist stufenförmig. Wie steil der Abfall des Stufenverlaufs ist, hängt von der Substrattemperatur ab. Je niedriger die Temperatur ist, umso steiler wird er. Bei 90 K ist er sehr steil, so dass  $\alpha$  noch bei Geschwindigkeiten von 3400 m/s den Wert 1 besitzt, aber bei Geschwindigkeiten von 4500

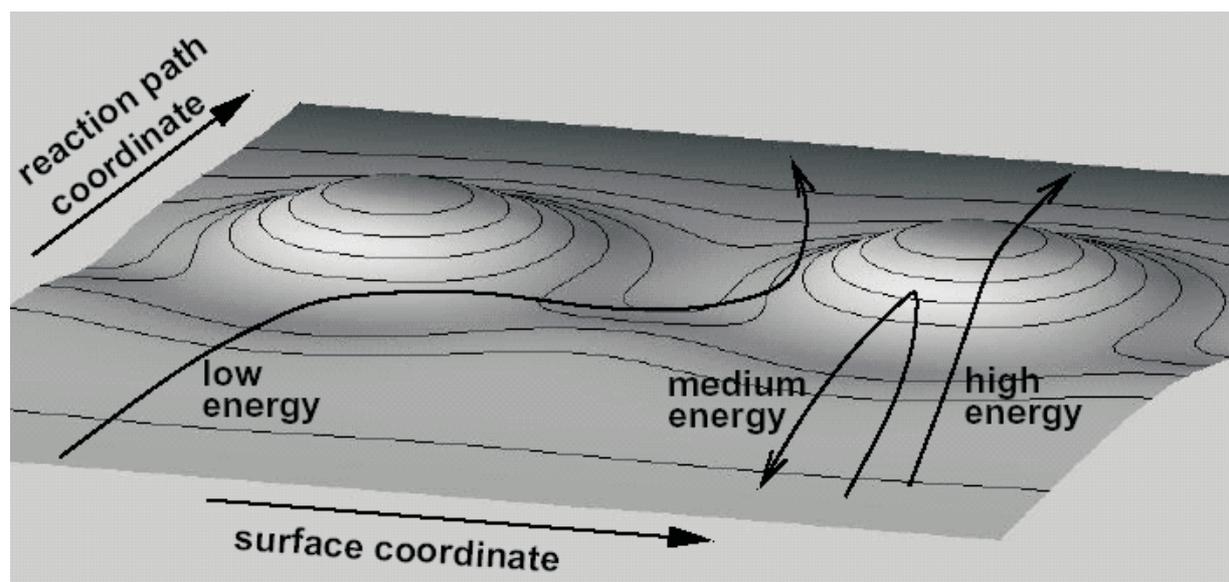


**Abbildung 5.71:** Gemessener Anfangshaftfaktor  $S_0$  von CO bei 90 K auf Ru(0001) in Abhängigkeit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $\langle w \rangle$  der Strahlteilchen (siehe Tabelle 5.3). Zum Vergleich ist die nach Gleichung (2.101) berechnete Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  für eine Substrattemperatur  $T_{Ru}$  von 90 K (durchgezogene Linie) und 400 K (gestrichelte Linie) eingezeichnet. Für das Potentialminimum wurde die Bindungsenergie von CO auf Ru(0001) von 1,66 eV und für die effektive Ru-Masse im Kristall wurde der 1,33-fache Wert der Masse des freien Ru-Atoms eingesetzt (siehe Text).

m/s bereits 0 ist. Um den Verlauf mit Gleichung (2.101) wiederzugeben, müsste man eine Substrattemperatur von 4300 K einsetzen, was selbst die Debye-Temperatur von Ruthenium weit übersteigt. Diese liegt je nach Referenz zwischen 400 und 600 K [Int62, Ame63, Hel89, Pfn89]. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.71 noch der Verlauf für  $\alpha$  bei 400 K eingezeichnet. Auch dieser gibt die gemessenen Werte von  $S_0$  nur unzureichend wieder. Je größer das Potentialminimum bzw. die Bindungsenergie des Adsorbats ist und je näher die Massen des Adsorbat- und Oberflächenteilchens beieinander liegen, desto mehr verschiebt sich die Lage der Stufe zu höheren Geschwindigkeiten bzw. Energien. Diese haben aber keinen Einfluss auf die Form der Stufe, lediglich auf deren Lage.

Zur genauen Beschreibung der Energieabhängigkeit von  $S_0$  ist das einfache "Hard-Cube"-Modell also nicht geeignet. Da für das mikroskopische Verständnis der Adsorption der Energietransfer zwischen zu adsorbierenden Teilchen und Oberfläche die entscheidende Rolle spielt, müssen alle Energietransferprozesse in ein aussagekräftiges Modell mit einbezogen werden. So sollte neben dem Beitrag der Phononen (der durch das "Hard-Cube"-Modell berücksichtigt wird), noch der der Elektronen und der Einfluss der Eigenschwingung (Vibration) und Rotation des zu adsorbierenden Teilchens berücksichtigt werden, ferner noch der so genannte "Steering"-Effekt [Gro95, Kay95, Lis02].

Das "Hard-Cube"-Modell beinhaltet nur eine einmalige Reflektion an einer glatten Oberfläche. Da es sich genau genommen aber um eine Potentialhyperfläche (engl. potential energy surface - PES) handelt, müsste bei einem Haftfaktor gleich 1 das ankommende Teilchen direkt in ein Minimum auf der Potentialhyperfläche treffen, was aber nicht immer der Fall ist. Bei niedrigen Geschwindigkeiten wird das auftreffende Teilchen durch die wirkenden Kräfte auf eine Trajekto-



**Abbildung 5.72:** Zur Illustration des "Steering"-Effekts auf einer Potentialhyperfläche mit Koexistenz eines rein attraktiven und repulsiven Pfades hin zur dissoziativen Adsorption. Es sind drei typische Trajektorien für eine niedrige (low), mittlere (medium) und hohe (high) kinetische Energie eingezeichnet (surface coordinate = Oberflächenkoordinate; reaction path coordinate = Reaktionskoordinate) [Lis02].

rie umgeleitet ("steering"), die zu einem rein attraktiven Bereich der Potentialfläche hinführt, wo das Teilchen adsorbiert wird [Gro95, Kay95, Lis02]. Außerdem kann das ankommende Teilchen durch die auf ihn wirkenden Kräfte in eine für die Adsorption günstige Ausrichtung zur Oberfläche orientiert werden. Bei höheren Geschwindigkeiten wirken natürlich die gleichen Kräfte auf das ankommende Teilchen ein, aber jetzt ist es zu schnell, um abgelenkt bzw. ausgerichtet zu werden. Es wird am repulsiven Teil des Oberflächenpotentials reflektiert bzw. kann nicht so schnell eine für die Adsorption günstige Orientierung zur Oberfläche einnehmen und wird deshalb in die Gasphase zurück gestreut (vergleiche Trajektorie in Abbildung 5.72 für eine mittlere (medium) kinetische Energie. Dieses Unterdrücken des "Steering"-Effekts für zunehmende Geschwindigkeiten führt zu einer Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit. Auch wird dieser durch die Rotationsbewegung des CO-Moleküls vermindert [Gro96, Gro03]. Demnach könnte auch schon für moderate Geschwindigkeiten der Haftfaktor kleiner als 1 sein, im Gegensatz zur Vorhersage des "Hard-Cube"-Modells.

Die einfallenden Teilchen können nicht nur Energie auf das Substrat übertragen, sondern auch auf ihre inneren Freiheitsgrade, wie Rotation und Vibration, und ferner in die laterale Bewegung entlang der Oberfläche. Diese umgeleitete Energie steht dann nicht mehr für ein direktes Entweichen aus dem Potentialminimum zur Verfügung. Sollte beim ersten Stoß genügend viel der ursprünglichen kinetischen Energie (in senkrechter Richtung zur Oberfläche) in diese anderen Freiheitsgrade übertragen werden, wird das Teilchen für eine Weile "dynamisch eingefangen" [Tul81, Tul85, Gro97, Cre01, Gro03]. Während das Teilchen auf der Oberfläche entlang läuft, gibt es nach und nach immer mehr Energie an das Substrat ab, bis es schließlich auf der Oberfläche adsorbiert wird. So ist der Haftfaktor auch bei höheren kinetischen Energie größer als Null, anders als das "Hard-Cube"-Modell voraussagt, welches wie gesagt nur einen einmaligen Stoß kennt. Die Berücksichtigung aller dieser Effekte auf den Haftfaktor bedarf eines größeren rechnerischen Aufwands, der den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würde. Bereits von anderer Seite erfolgte theoretische Abschätzungen des CO-Haftfaktors der hier vor-

gestellten Schichtsysteme gibt es nicht.

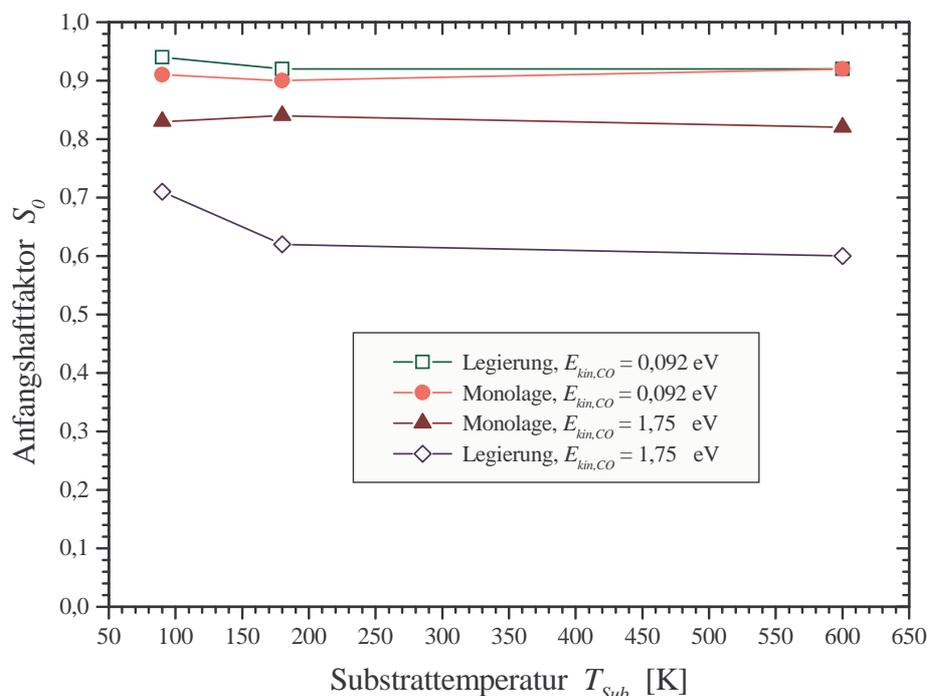
Sehr auffallend ist auch, dass im Falle der pseudomorphen Cr-Monolage der Anfangshafffaktor nur bis zu einer mittleren kinetischen Energie von ca. 0,4 eV abfällt, um bei weiterer Steigerung der kinetischen Energie annähernd konstant zu bleiben (siehe Abbildung 5.70 bzw. Tabelle 5.3). Ein über einen weiten Energiebereich nahezu konstanter Anfangshafffaktor kann dadurch erklärt werden, dass außer der nicht-aktivierten molekularen Adsorption, noch ein zweiter aktivierter Prozess vorhanden ist. So könnte ab einer kinetischen Energie von 0,4 eV das CO-Molekül auf der sehr reaktiven Cr-Monolage dissoziieren und dabei die komplette kinetische Energie verbrauchen. Dies wäre analog zur NO-Adsorption auf Ru(0001) [Ber00a, Ber00b]. Ob dies so ist, kann nur durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen. Es wäre möglich, dass in diesem Fall die einfallenden CO-Moleküle bereits ab einer Energie von 0,4 eV den repulsiven Berg auf der Potentialhyperfläche überwinden können, und anschließend im attraktiven Bereich der Potentialhyperfläche dissoziativ adsorbieren, was den Hafffaktor unverändert hoch lassen würde (vergleiche Trajektorie in Abbildung 5.72 für eine hohe (high) kinetische Energie).

Noch eine Bemerkung zur Abbildung 5.72. Die darin gezeigte Potentialhyperfläche weist eine Verbindung zwischen dem Potentialminimum des physisorbierten und des chemisorbierten Zustandes auf, wie es beim System  $H_2/Pd(100)$  der Fall ist [Lis02]. Daher kann ein niederenergetisches Molekül durch den "Steering"-Effekt dem rein attraktiven Pfad hin zur dissoziativen Adsorption folgen (siehe Trajektorie in Abbildung 5.72 für eine niedrige (low) kinetische Energie). Auf der Cr-Monolage dissoziieren niederenergetische CO-Moleküle (kleiner 0,4 eV) bei tiefen Temperaturen aber nicht, weshalb hier kein rein attraktiver Pfad auf der Potentialhyperfläche existieren dürfte, d.h. überall auf der Oberfläche ist das Potentialminimum des physisorbierten und des chemisorbierten Zustandes durch einen Potentialberg voneinander getrennt. Es findet also nur molekulare Adsorption und keine Dissoziation statt (siehe Kapitel 5.2.2). CO-Moleküle mit einer höheren kinetischen Energie ( $> 0,4$  eV) könnten aber, wie bereits gesagt, den Potentialberg hin zur Dissoziation überwinden, und so bereits bei tiefen Temperaturen dissoziativ adsorbieren.

### Temperaturabhängigkeit

Allen drei Oberflächen ist gemein, dass der Anfangshafffaktor  $S_0$  kaum von der Temperatur des Substrats abhängt, wie dies auch für CO auf Cu/Ru(0001) [Gem98, Kne99a] bzw. CO auf Ni(100) [D'E87] und NO auf Ru(0001) [Ber00a, Ber00b] bekannt ist. In Abbildung 5.73 und Tabelle 5.4 sind für die pseudomorphe Cr-Monolage und die Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil) die Anfangshafffaktoren bei 90, 180 und 600 K, je für eine mittlere kinetische Energie der CO-Teilchen von 0,092 und 1,75 eV zu finden.

Für eine Energie von 0,092 eV liegen die Werte von  $S_0$  der Cr-Monolage zwischen 0,90 und 0,92 und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung zwischen 0,92 und 0,94. Nach [Gem98, Kne99a] weichen im Falle von Ru(0001) die Anfangshafffaktoren für Substrattemperaturen im Bereich von 85-390 K, auch nur um einen Wert von 0,02 voneinander ab, was im Rahmen des Messfehlers liegt. Bei einer Energie von 1,75 eV liegen die  $S_0$ -Werte bei der Cr-Monolage auch wieder genauso eng zusammen, und zwar zwischen 0,82 und 0,84. Allerdings ist die Abweichung in Falle der Cr-Ru-Oberflächenlegierung etwas größer, hier besitzt  $S_0$  bei 90 K einen Wert von 0,71 und bei 180 bzw. 600 K einen Wert von 0,62 bzw. 0,60. Diese Abweichung liegt außerhalb des Messfehlers und könnte auf eine Verunreinigung oder unterschiedliche Präparation hindeuten.



**Abbildung 5.73:** Anfangshaffaktoren  $S_0$  von CO auf der pseudomorphen Cr-Monolage und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil) in Abhängigkeit der Substrattemperatur bei mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin,CO} \rangle$  der Strahlteilchen von 0,092 und 1,75 eV (siehe Tabelle 5.4).

**Tabelle 5.4:** Werte der Anfangshaffaktoren  $S_0$  von CO auf der pseudomorphen Cr-Monolage und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung in Abhängigkeit der Substrattemperatur bei mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin,CO} \rangle$  der Strahlteilchen von 0,092 und 1,75 eV (vergleiche Abbildung 5.73).

$T_{Sub}$ [K]	$S_0$ Monolage bei 0,092 eV	$S_0$ Monolage bei 1,75 eV	$S_0$ Legierung bei 0,092 eV	$S_0$ Legierung bei 1,75 eV
90	0,91	0,83	0,94	0,71
180	0,90	0,84	0,92	0,62
600	0,92	0,82	0,92	0,60

Die geringe Temperaturabhängigkeit des Anfangshaffaktors lässt sich wie folgt interpretieren: Der entscheidende Schritt bei der Adsorption ist die Akkommodation in den molekular chemisorbierten Zustand. Bei tiefen Temperaturen bleibt das CO-Molekül in diesem Zustand. Bei hohen Temperaturen reicht nun die thermische Energie aus, um es in den energetisch günstigeren dissoziierten Zustand zu überführen. Ferner deutet die geringe Temperaturabhängigkeit darauf hin, dass die Ratenkoeffizienten für den Übergang in den dissoziierten Zustand deutlich größer sind, als jene für die Desorption aus dem molekularen chemisorbierten Zustand [Ber00a, Ber00b, Trä02].

### 5.2.3.2.2 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor

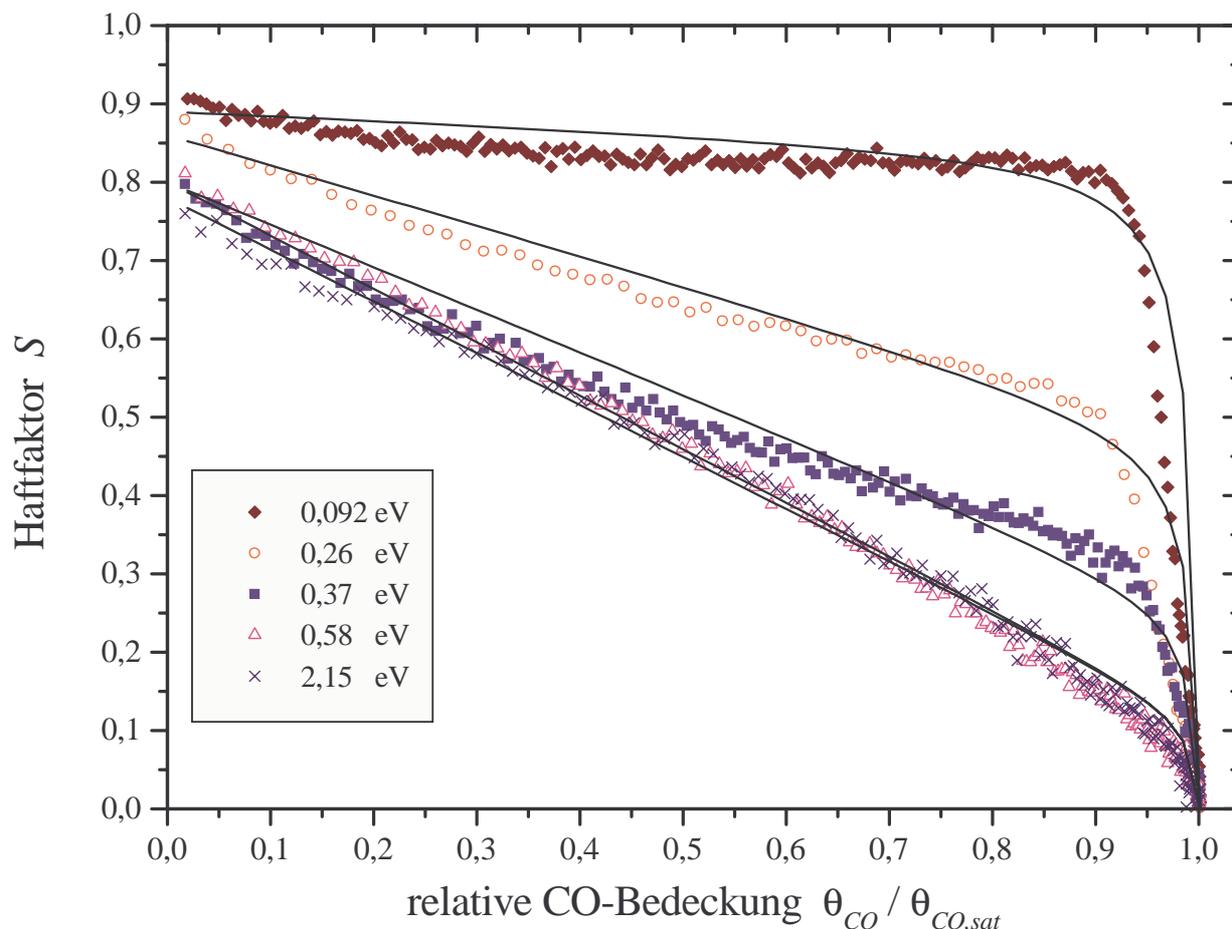
Neben dem Anfangshaftfaktor, der für das Haftvermögen der unbedeckten Probe steht, ist es auch wichtig zu wissen, wie sich der Haftfaktor mit der Adsorbatbedeckung ändert. Im Folgenden wird analog zum Anfangshaftfaktor der Einfluss der kinetischen Energie und Substrattemperatur auf den bedeckungsabhängigen Haftfaktor diskutiert.

#### Energieabhängigkeit

In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde schon für eine mittlere kinetische Energie der CO-Moleküle von 0,092 eV der Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S$  auf der pseudomorphen Cr-Monolage, der Cr-Ru-Legierung (mit 34 % Cr-Anteil) und der unbedeckten Ru(0001)-Oberfläche eingegangen. In den Abbildungen 5.74 bis 5.76 sind weitere Verläufe des Haftfaktors als Funktion der relativen CO-Bedeckung für Energien bis 2,15 eV zu finden. Die Adsorption fand immer bei 90 K statt. Es findet auf allen drei Oberflächen ein Übergang von Precursor-assistierter (siehe Kapitel 2.6) zu Langmuir-artiger Adsorption (linearer Abfall) statt. Bei der Monolage ist dieser Übergang schon bei einer Energie von 0,58 eV vollzogen, während für die Legierung und die Ru(0001)-Oberfläche erst bei einer Energie von 1,30 eV die Adsorption Langmuir-artig ist. Da die Anfangshaftfaktoren  $S_0$  der Precursor-assistierten Verläufe nahe 1 sind und es sich, wegen der Temperaturunabhängigkeit von  $S_0$ , um eine nicht aktivierte Adsorption handelt, ist das Vorhandensein eines echten intrinsischen Precursors neben dem extrinsischen sehr unwahrscheinlich, weshalb dieser nicht berücksichtigt werden muss (siehe Diskussion Kapitel 2.6).

Für die Cr-Monolage und die Cr-Ru-Legierung sind in den Abbildungen 5.74 bzw. 5.75 zusätzlich noch die mittels Gleichung (2.126) an die Messkurven angepassten Haftfaktorverläufe mit eingezeichnet. Die dazugehörigen Fitparameter sind in den Tabellen 5.5 bzw. 5.6 eingetragen. Auf die Berücksichtigung der lateralen Wechselwirkung wurde dabei verzichtet, da sich der Verlauf mit und ohne deren Berücksichtigung kaum unterscheidet, wie dies auch schon in Kapitel 2.6 deutlich hervorgehoben wurde. Im Falle von Ru(0001) wurde auf eine Anpassung der Gleichung 2.126 an die Messkurven verzichtet. Hier gibt es geordnete CO-Oberflächenstrukturen. Das in Kapitel 2.6 vorgestellte Modell gilt aber nur für eine willkürliche, sprich ungeordnete Verteilung der Adsorbate, wie dies bei der Cr-Monolage und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung der Fall ist, da hier keine LEED-Überstrukturen beobachtet wurden. Die Anwesenheit geordneter Überstrukturen im Falle von Ru(0001) könnte auch das leicht ausgeprägte Minimum bei ca. 60-65 % der Sättigungsbedeckung ( $\theta_{CO} = 0,33-0,36$ ) verursachen. Auf diesen Sachverhalt wird im Kapitel 6 noch näher eingegangen.

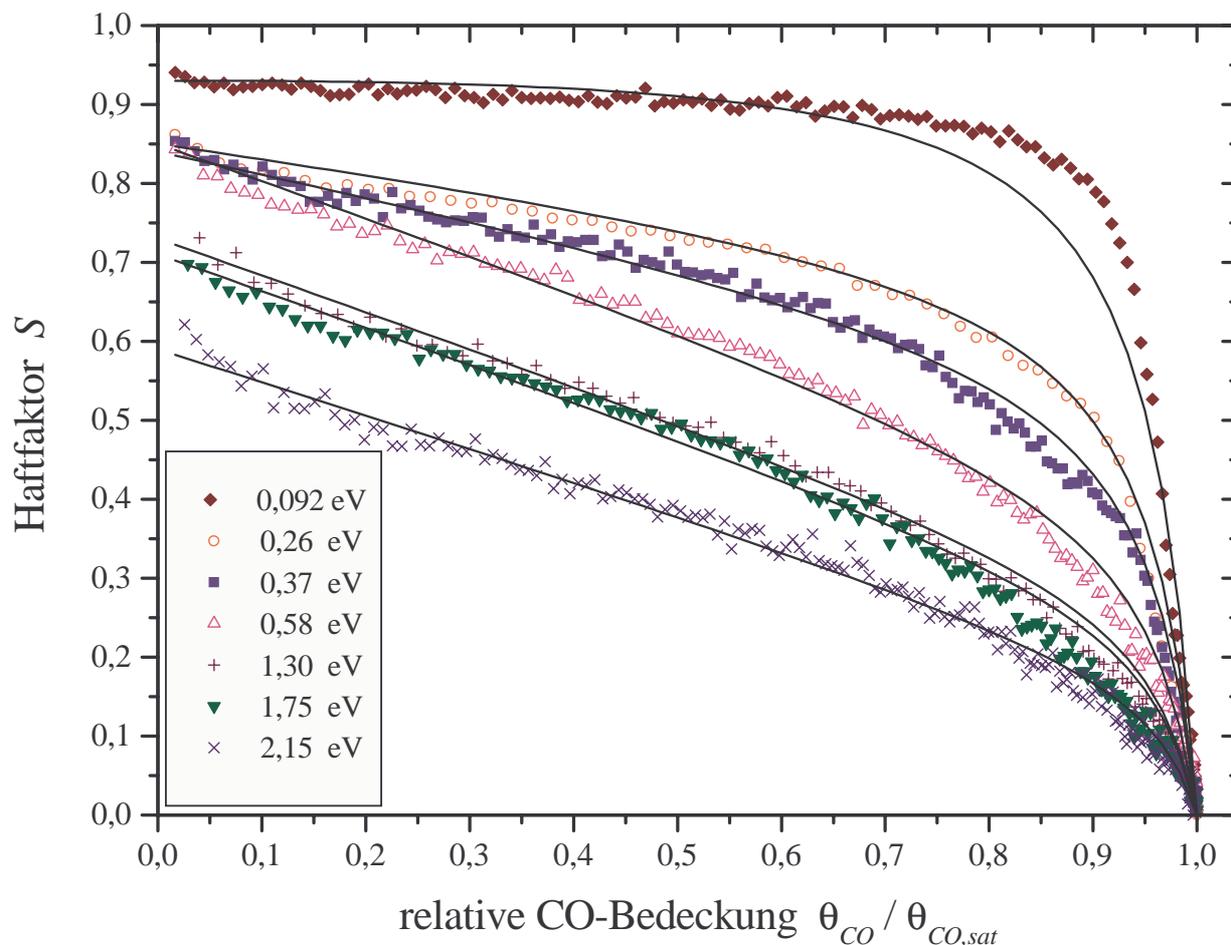
Bei der Anpassung der Gleichung 2.126 wurde der Wert des Quotienten  $k_{ed}/k_{ec}$  aus den Geschwindigkeitskonstanten der Desorption aus dem extrinsischen Precursor-Zustand und dem Übergang vom extrinsischen Precursor-Zustand in den chemisorbierten Zustand für alle Energien, innerhalb eines Schichtsystems, gleich gewählt. Dieser sollte ja nur temperatur-, nicht aber energieabhängig sein, da die Teilchen auf der Oberfläche thermalisiert vorliegen. Für die Cr-Monolage ergab sich die beste Übereinstimmung mit den Messkurven für  $k_{ed}/k_{ec} = 0,01$  und für die Cr-Ru-Oberflächenlegierung für  $k_{ed}/k_{ec} = 0,05$ . In [Trä02] wurden im Falle der Cr-Monolage die Messdaten mit  $k_{ed}/k_{ec} = 0,02$  angepasst, was ähnlich gute Übereinstimmung zeigte. Daher ist die Angabe von  $k_{ed}/k_{ec}$  mit einer wertanzeigenden Ziffer ausreichend. Geht man von gleichen  $k_{ed}$ -Werten bei beiden Schichtsystemen aus, bedeutet dies, dass auf der Cr-Monolage die



**Abbildung 5.74:** Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S$  von CO auf der pseudomorphen Cr-Monolage bei verschiedenen mittleren kinetischen Energie der Strahlteilchen (0,092-2,15 eV). Die Substrattemperatur betrug 90 K. Zusätzlich ist noch jeweils der nach Gleichung (2.126) angepasste Verlauf des Haftfaktors als durchgezogene Linie eingezeichnet.

**Tabelle 5.5:** Werte für den Anfangshaftfaktoren  $S_0$ , den Haftfaktor in den extrinsischen Precursor-Zustand  $S_e$  und für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ed}/k_{ec}$  im Falle der pseudomorphen Cr-Monolage, welche sich nach Anpassung der Messwerte aus Abbildung 5.74 an den Haftfaktorverlauf nach Gleichung (2.126) ergaben.

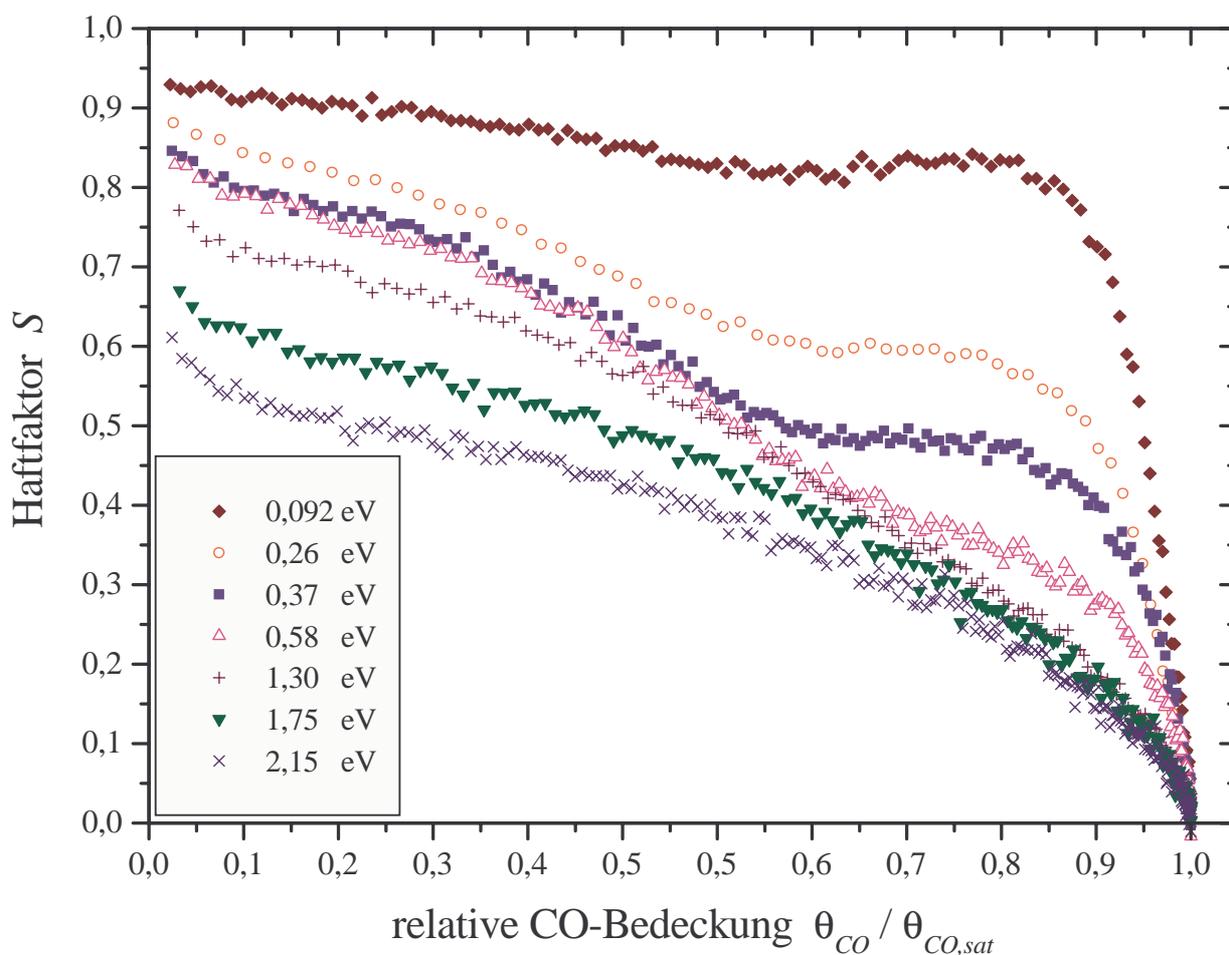
$\langle E_{kin,CO} \rangle$ [eV]	$S_0$	$S_e$	$k_{ed}/k_{ec}$
0,092	0,89	0,84	0,01
0,26	0,86	0,49	0,01
0,37	0,80	0,26	0,01
0,58	0,80	0,12	0,01
2,15	0,78	0,12	0,01



**Abbildung 5.75:** Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S$  von CO auf der Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil) bei verschiedenen mittleren kinetischen Energie der Strahlteilchen (0,092–2,15 eV). Die Substrattemperatur betrug 90 K. Zusätzlich ist noch jeweils der nach Gleichung (2.126) angepasste Verlauf des Haftfaktors als durchgezogene Linie eingezeichnet.

**Tabelle 5.6:** Werte für den Anfangshaftfaktoren  $S_0$ , den Haftfaktor in den extrinsischen Precursor-Zustand  $S_e$  und für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ed}/k_{ec}$  im Falle der Cr-Ru-Legierung (mit 34 % Cr-Anteil), welche sich nach Anpassung der Messwerte aus Abbildung 5.75 an den Haftfaktorverlauf nach Gleichung (2.126) ergaben.

$\langle E_{kin,CO} \rangle$ [eV]	$S_0$	$S_e$	$k_{ed}/k_{ec}$
0,092	0,93	0,98	0,05
0,26	0,85	0,69	0,05
0,37	0,84	0,58	0,05
0,58	0,85	0,40	0,05
1,30	0,73	0,28	0,05
1,75	0,71	0,27	0,05
2,15	0,59	0,18	0,05

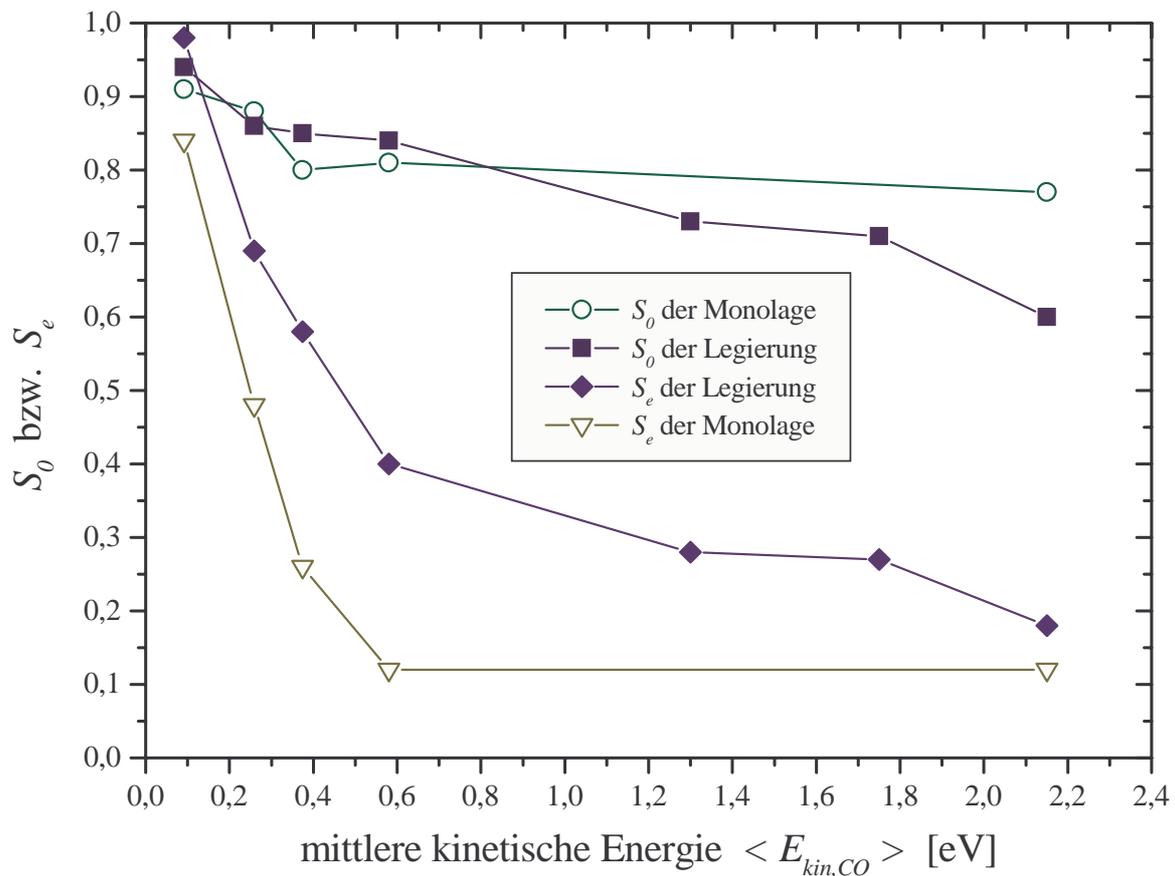


**Abbildung 5.76:** Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S$  von CO auf der Ru(0001)-Oberfläche bei verschiedenen mittleren kinetischen Energie der Strahlteilchen (0,092–2,15 eV). Die Substrattemperatur betrug 90 K.

adsorbierten CO-Moleküle mobiler sind als auf der Cr-Ru-Oberflächenlegierung. Wie wir noch im nächsten Abschnitt dieses Kapitels sehen werden, adsorbiert CO auf der Cr-Ru-Oberflächenlegierung vorzugsweise auf Ru-Plätzen und kaum auf Cr-Plätzen, was eine eingeschränkte Mobilität der CO-Moleküle zur Folge hat. Dies würde also einen kleineren Wert von  $k_{ec}$  mit sich bringen und damit den größeren Wert des Quotienten  $k_{ed}/k_{ec}$  der Cr-Ru-Oberflächenlegierung im Vergleich zur Cr-Monolage erklären.

Im Falle der Cr-Ru-Oberflächenlegierung konnten die Messkurven, bis auf die diejenige für 0,092 eV, sehr gut durch die berechneten Verläufe angenähert werden, wohingegen im Falle der Cr-Monolage bei allen Messkurven doch merkliche Abweichungen vorhanden sind. Es könnte sein, dass die CO-Moleküle auf der Cr-Monolage möglicherweise doch nicht ganz ungeordnet adsorbieren und sich z.B. zu Inseln gruppieren, was einen Einfluss auf den Verlauf von  $S$  haben müsste.

In Abbildung 5.77 sind noch einmal die gemessenen CO-Anfangshaftfaktoren  $S_0$  (aus Tabelle 5.3) für 90 K der Cr-Monolage und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung als Funktion der mittleren kinetischen Energie zu finden. Darin sind zusätzlich die bei der Anpassung erhaltenen Haftfaktoren  $S_e$  in den extrinsischen Zustand der beiden Schichtsysteme eingetragen (siehe Tabelle 5.5 und 5.6).  $S_e$  kann als Anfangshaftfaktor des Systems CO/Substrat angesehen werden. Im Falle der Cr-Monolage ist  $S_e$  schon bei einer Energie von 0,58 eV auf einen minimalen Wert von 0,1



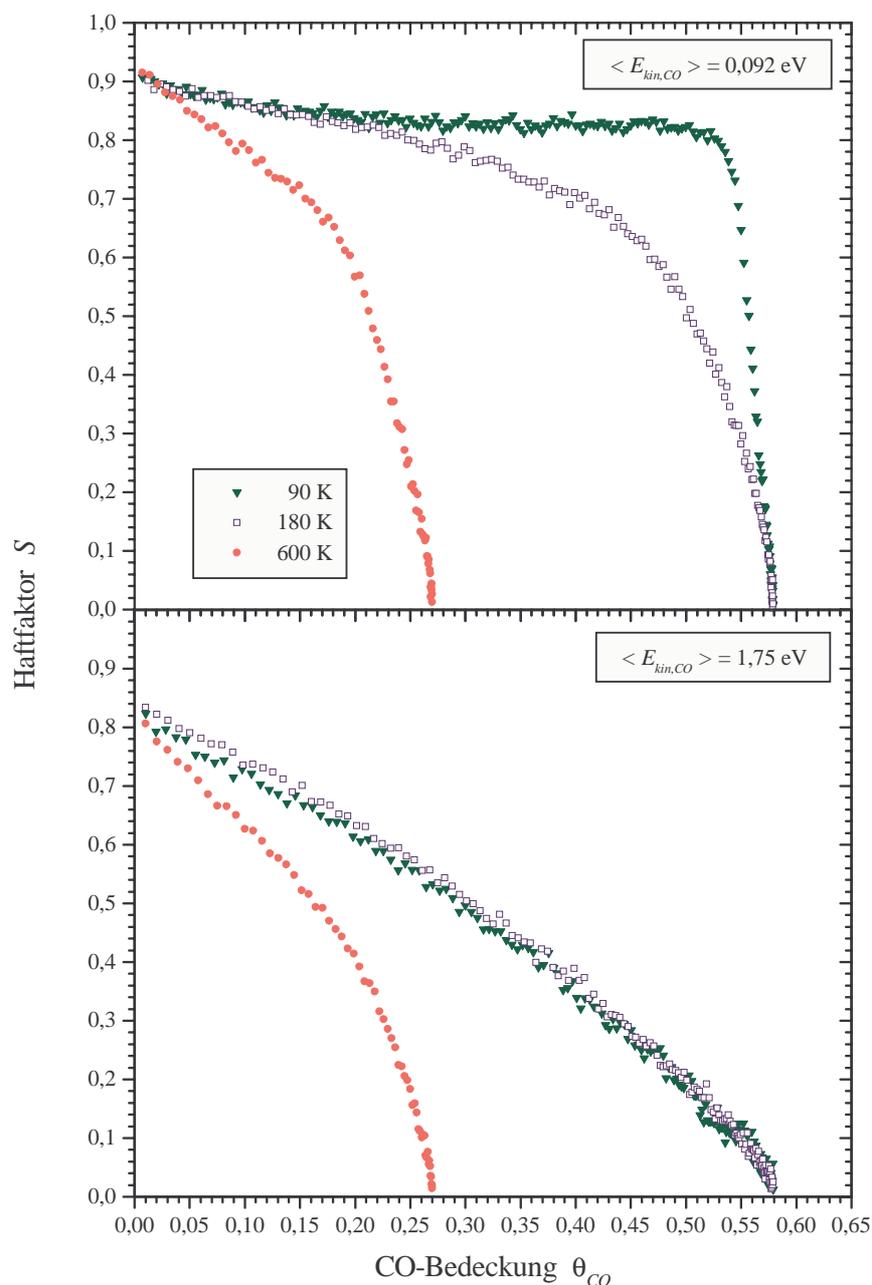
**Abbildung 5.77:** Vergleich der Anfangshaftfaktoren  $S_0$  bzw. Haftfaktoren  $S_e$  in den extrinsischen Precursor-Zustand von CO bei 90 K auf der pseudomorphen Cr-Monolage und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung bei verschiedenen mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{kin,CO} \rangle$  der Strahlteilchen (0,092-2,15 eV).

abgefallen, wobei dieser bei der Cr-Ru-Oberflächenlegierung erst bei 2,15 eV erreicht wird. Bei den Schichtsystemen gemeinsam ist es, dass der Abfall von  $S_e$  viel steiler erfolgt als der von  $S_0$ . Dies ist damit zu erklären, dass die CO-Bindungsenergie auf der CO-Adsorbatlage viel kleiner ist als auf der blanken Substratoberfläche.

### Temperaturabhängigkeit

Zum Schluss dieses Abschnitts wird noch auf die Auswirkung der Substrattemperatur auf den bedeckungsabhängigen Haftfaktor  $S$  eingegangen. Dazu sind in den Abbildungen 5.78 und 5.79 für Substrattemperaturen von 90, 180 und 600 K die Verläufe von  $S$  auf der Cr-Monolage bzw. der Cr-Ru-Legierung jeweils für eine mittlere kinetische Energie der CO-Teilchen von 0,092 und 1,75 eV eingezeichnet. Die Kurven für eine Adsorptionstemperatur von 90 K sind die Gleichen wie in Abbildung 5.74 bzw. 5.75. Die CO-Sättigungsbedeckung bei 600 K beträgt bei der Cr-Monolage  $0,27 \pm 0,02$  ML und bei der Cr-Ru-Oberflächenlegierung  $0,21 \pm 0,02$  ML, unabhängig von der mittleren kinetischen Energie der Strahlteilchen [Trä02]. Bei 180 K sind die CO-Sättigungsbedeckungen gleich der bei 90 K, also  $0,58 \pm 0,02$  ML bei der Cr-Monolage und  $0,61 \pm 0,02$  ML bei der Cr-Ru-Oberflächenlegierung. Die Tatsache, dass molekular adsorbiertes CO von beiden Oberflächen bereits bei einer Temperatur von 600 K vollständig desorbiert ist (siehe Abbildung 5.55 und 5.60), impliziert, dass CO bei dieser Temperatur dissoziativ adsorbiert.

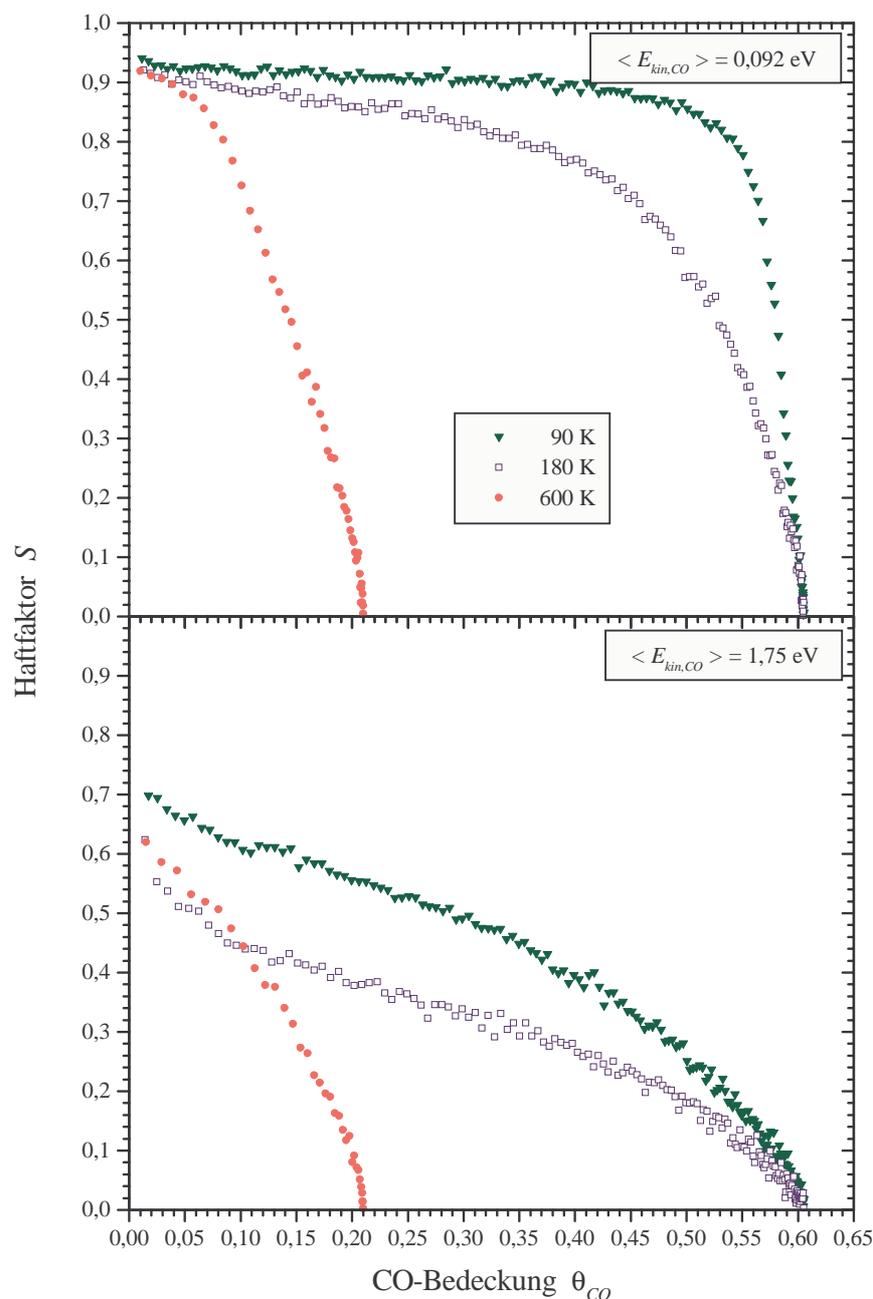
Qualitativ ist der Einfluss der Substrattemperatur auf beiden Oberflächen gleich. Bei niedrigen



**Abbildung 5.78:** Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S$  von CO auf der pseudomorphen Cr-Monolage bei Substrattemperaturen von 90, 180 und 600 K und einer mittleren kinetischen Energie der Strahlteilchen von 0,092 eV (oben) und 1,75 eV (unten).

Energien der CO-Moleküle hängt der Verlauf von  $S$  stark von der Substrattemperatur  $T_{Sub}$  ab. So liegt im Falle der Cr-Monolage der Wert von  $S$  bei 90 % der Sättigungsbedeckung für  $T_{Sub} = 90 \text{ K}$  immer noch bei 0,79, während er bei  $T_{Sub} = 180 \text{ K}$  nur noch einen Wert von 0,41 aufweist und bei 600 K sogar nur noch einen Wert von 0,27. Die entsprechenden Werte für die Cr-Ru-Oberflächenlegierung betragen 0,79, 0,46 und 0,25. Diese sind sehr ähnlich der der Cr-Monolage. Selbst bei 600 K liegt in beiden Fällen noch eine Precursor-assistierte Adsorption vor, wenn gleich auch nicht mehr so ausgeprägt wie bei tieferen Temperaturen.

Der schnellere Abfall des bedeckungsabhängigen Haftfaktors bei höheren Temperaturen ist auf die größere Desorptionsrate aus dem schwach gebundenen extrinsischen Precursor-Zustand zurückzuführen. Bei tiefen Temperaturen reicht die Verweilzeit der CO-Moleküle im extrinsischen



**Abbildung 5.79:** Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S$  von CO auf der Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil) bei Substrattemperaturen von 90, 180 und 600 K und einer mittleren kinetischen Energie der Strahlteilchen von 0,092 eV (oben) und 1,75 eV (unten).

Precursor-Zustand noch aus, um während der Diffusion einen freien Platz auf der Oberfläche zu finden, in den es dann chemisorbiert. Je höher die Temperatur wird, desto weniger Zeit bleibt dem CO-Molekül, einen freien Platz zu finden, bevor es aus dem physisorbierten Zustand desorbiert. Dabei ist zu beachten, dass die Desorption aus dem chemisorbierten Zustand von der Cr-Monolage erst ab ca. 220 K und von der Cr-Ru-Oberflächenlegierung erst ab etwa 200 K stattfindet (siehe Abbildung 5.55 und 5.60).

Bei hoher Translationsenergie der CO-Moleküle findet kaum mehr eine Akkommodation in den extrinsischen Precursor statt, weshalb die Chemisorption fast nur noch über den direkten Adsorptionskanal (Langmuir-Adsorption) erfolgt. Dies hat zur Folge, dass hier der Einfluss der Substrattemperatur sehr gering ist, und  $S$  bei allen Temperaturen annähernd linear mit der Be-

deckung abfällt. Deshalb liegt der Wert von  $S$  bei 90 % der Sättigungsbedeckung im Falle der Cr-Monolage für alle drei Substrattemperaturen im Bereich von 0,15-0,18.

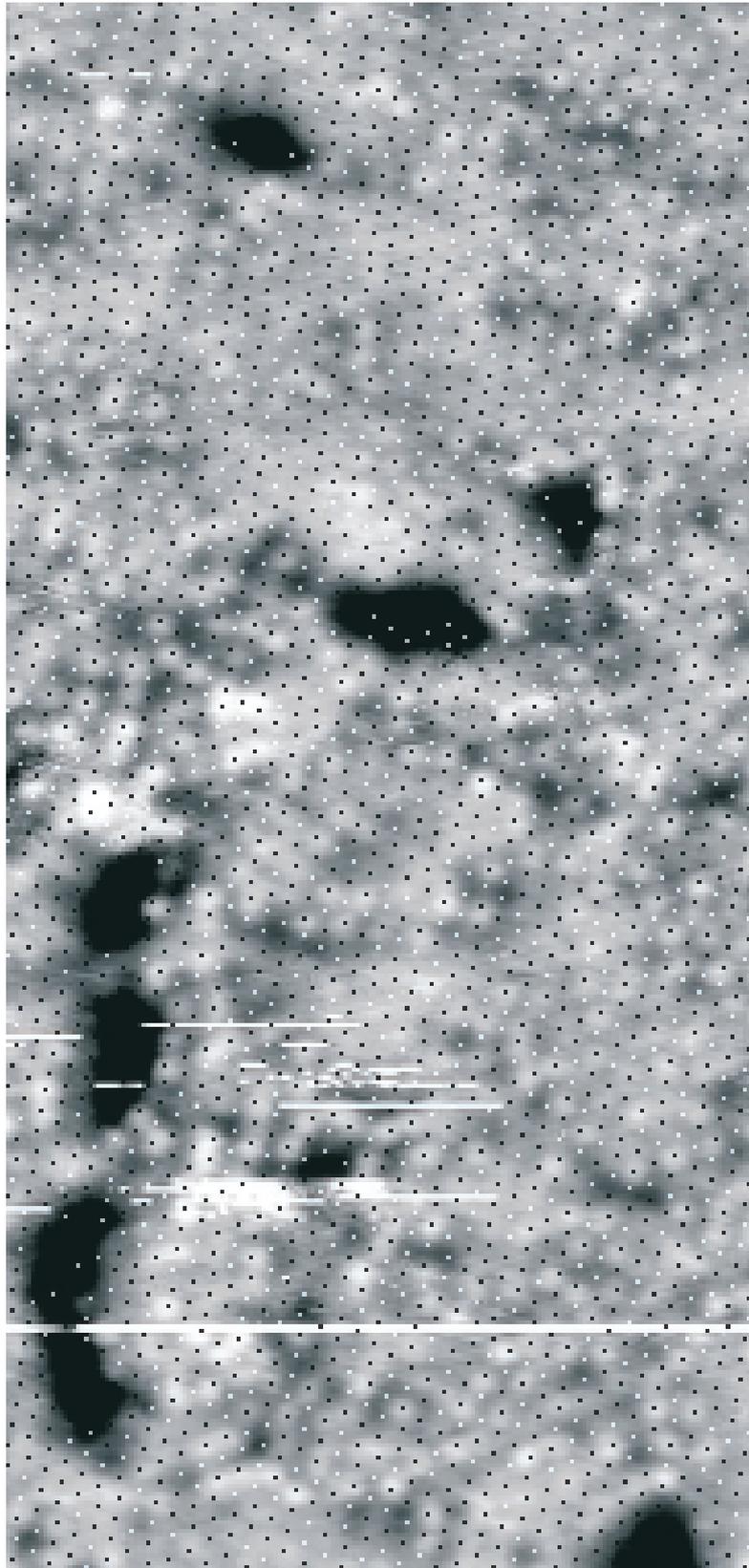
Der unterschiedliche Verlauf von  $S$  bei 90 und 180 K im Falle der Cr-Ru-Oberflächenlegierung bei einer Energie von 1,75 eV (Abbildung 5.79) ist wahrscheinlich auf eine leicht unterschiedliche Probenpräparation oder Verunreinigung zurückzuführen, wie dies schon bei der Behandlung des Anfangshauptfaktors angesprochen wurde (Abschnitt 5.2.3.2.1).

## 5.2.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

In Abbildung 5.48 aus Kapitel 5.1.4 ist eine STM-Aufnahme einer Cr-Ru-Oberflächenlegierung mit 34 % Cr-Anteil zu sehen. Diese Aufnahme zeigt, neben den STM-Bildern in Abbildungen 5.46 und 5.49, atomare Auflösung mit chemischem Kontrast. Hier können die einzelnen Cr- und Ru-Atome voneinander unterschieden werden. Im Anschluss an deren Aufnahme wurden noch verschiedene Mengen CO darauf adsorbiert und an gleicher Stelle weitere STM-Aufnahmen gemacht, um zu sehen, auf welchen Plätzen die CO-Moleküle adsorbiert werden. Die CO-Moleküle wurden bei 300 K adsorbiert und auch bei dieser Temperatur wurden die STM-Messungen durchgeführt. In den Abbildungen 5.80 und 5.81 sind auf diesem Weg entstandene STM-Aufnahmen für CO-Dosen von 0,24 bzw. 0,7 L zu sehen. Hierin sind noch jeweils die Cr- und Ru-Plätze als weiße bzw. schwarze Punkte mit eingezeichnet, wie sie in Abbildung 5.48 vorliegen. Die Lage der beiden Plätze wurde aus der Graustufenverteilung ermittelt. Zur Orientierung der Bilder zueinander dienten die schwarz erscheinenden großen Bereiche. Dabei dürfte es sich um Sauerstoff- und/oder Kohlenstoffatome handeln, die aufgrund des Einflusses der Spitze aus adsorbierten CO-Molekülen durch Dissoziation entstanden (vergleiche Kapitel 5.1.4). CO ist bei sehr hohen Tunnelwiderständen von etwa  $0,5 \text{ G}\Omega$  ( $\approx -0,24 \text{ V} / 0,46 \text{ nA}$  in den Abbildungen 5.80 und 5.81) zu sehen. Im Vergleich dazu beträgt der Tunnelwiderstand in Abbildung 5.48, wo chemischer Kontrast zwischen den Cr- und Ru-Atomen vorliegt, nur ca.  $50 \text{ k}\Omega$  ( $\approx -0,0004 \text{ V} / 7,99 \text{ nA}$ ). Bei niedrigen Tunnelwiderständen würde die Spitze so nahe über die Substratoberfläche wandern, dass die CO-Moleküle von der Spitze weggeschoben und somit nicht beobachtet werden würden. Die CO-Moleküle sind als helle Flecken mit einer scheinbaren Höhe von 10-30 pm zu erkennen.

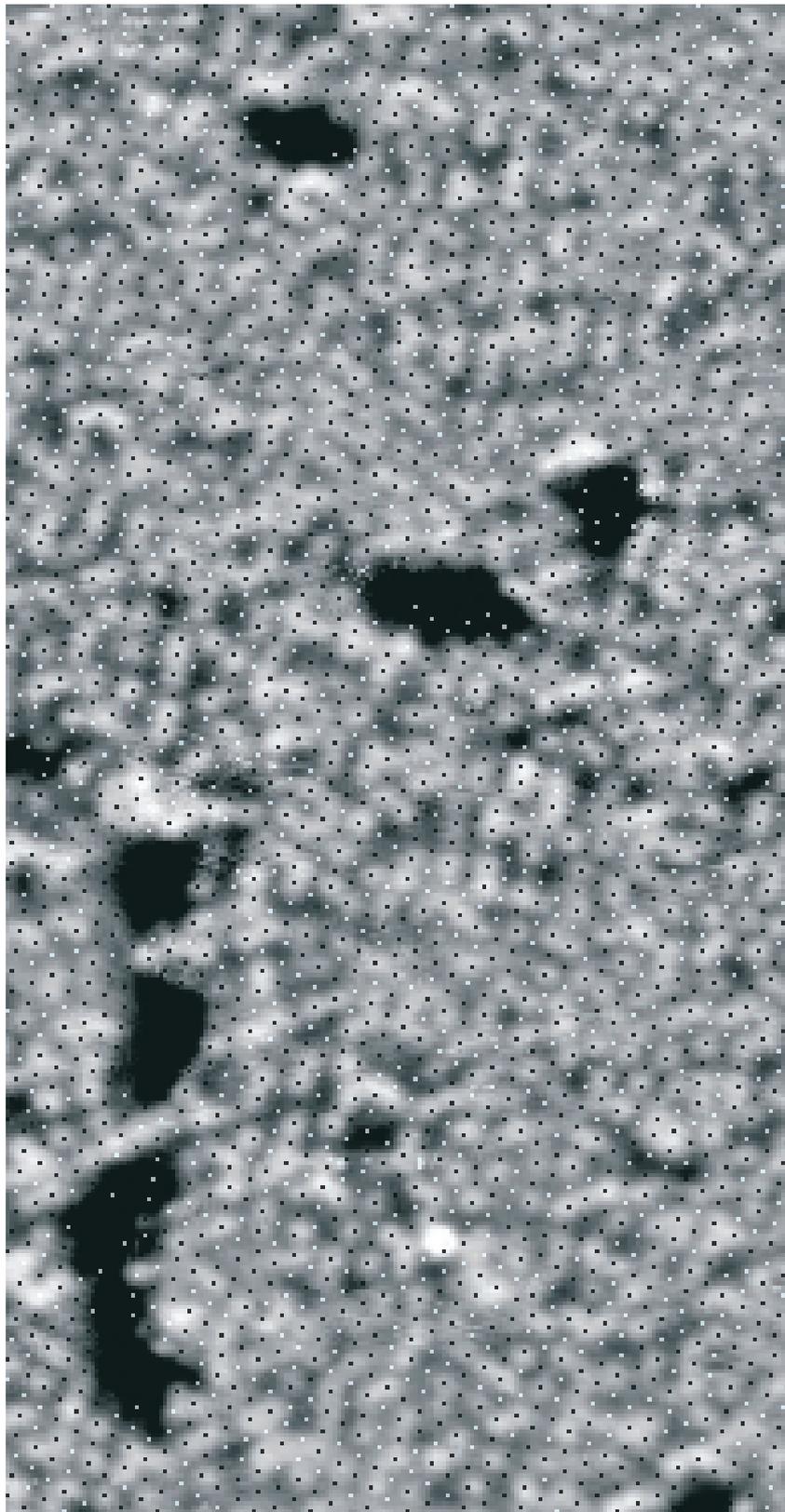
Auf beiden STM-Aufnahmen in den Abbildungen 5.80 und 5.81 ist deutlich zu erkennen, dass die CO-Moleküle überwiegend auf Ru-Atomen und kaum auf Cr-Plätzen adsorbieren. Also dürfte auf den Ru-Plätzen die Adsorptionsenergie höher sein als auf den Cr-Plätzen. Eine stärkere CO-Adsorption auf Ruthenium (mit Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ ) als auf Chrom (mit Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ ) folgt nicht dem Trend einer zunehmenden Reaktivität mit weniger gefüllter äußerer d-Schale. Es ist jedoch bekannt, dass der Magnetismus der 3d-Elemente die Adsorption abschwächen kann und so diesem Trend entgegenwirkt [Nør92, Gau01].

Aus Abbildung 5.48 kennt man die chemische Umgebung der Ru-Atome, d.h. wie viele von den sechs nächsten Nachbarn Ru- bzw. Cr-Atome sind. Es stellt sich nun die Frage, ob es bei der Cr-Ru-Oberflächenlegierung wie im Falle der CO-Adsorption auf PtCo(111)-Oberflächen [Gau01] einen Liganden-Effekt gibt. Unter Liganden-Effekt versteht man die Modifikation der Adsorptionseigenschaften eines bestimmten Platzes durch die elektronischen Einflüsse seiner unmittelbaren Nachbaratome (Liganden). Der Liganden-Effekt bezieht sich also auf die Frage, in wie weit die Bindungsenergie bzw. -wahrscheinlichkeit der Adsorbateilchen von der chemischen Natur der Nachbarn des betrachteten Atoms abhängt, auf dem das Teilchen adsorbiert. In unserem Falle lautet diese Frage, wie hängt die Wahrscheinlichkeit ein CO-Molekül auf einem bestimmten Ru-Atom zu finden von der Anzahl seiner Cr-Nachbarn ab. Dazu wurden die Ru-Plätze in den Abbildungen 5.80 und 5.81 entsprechend ausgezählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.82 illustriert. Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 5.7 angegeben. Darin sind in Abhängigkeit der Anzahl an nächsten Cr-Nachbarn, die Anzahl der freien und mit CO besetzten Ru-Plätze für CO-Dosen von 0,24 und 0,7 L zu finden. Daneben ist auch noch die Anzahl der Fälle mit aufgeführt, bei denen es aufgrund der Unschärfe bzw. geringen Helligkeit unklar ist, ob der jeweilige



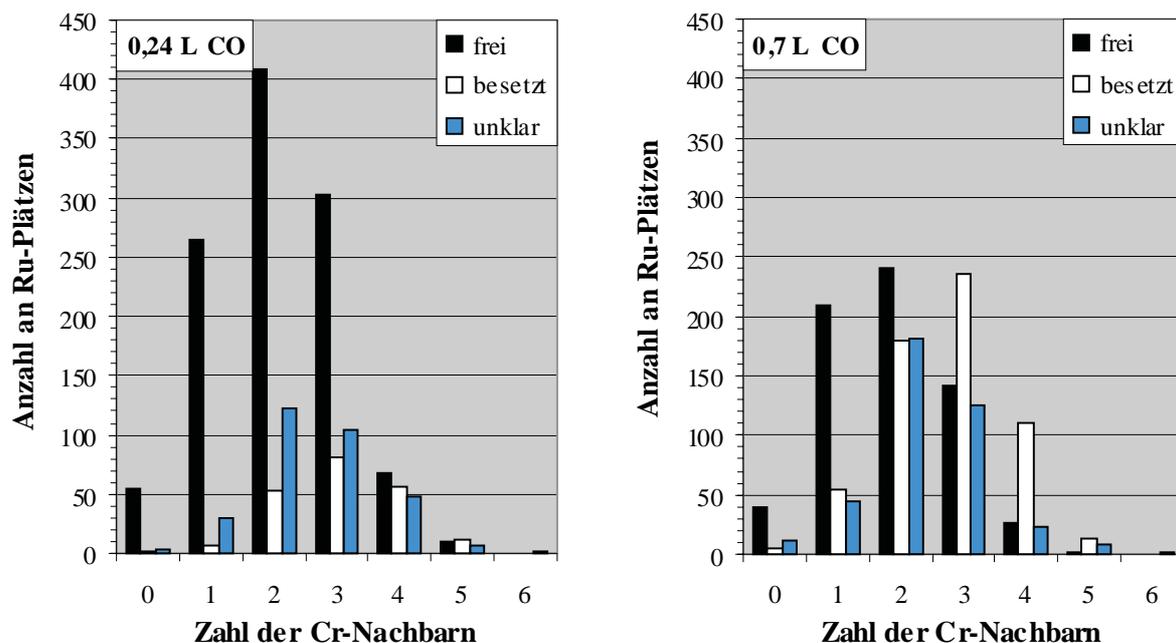
**Abbildung 5.80:** STM-Aufnahme der Cr-Ru-Oberflächenlegierung aus Abbildung 5.48 auf der CO bei 300 K mit einer Dosis von 0,24 L adsorbiert wurde. Die CO-Moleküle sind als weiße Flecken zu erkennen und die Position der darunter liegenden Cr- und Ru-Atome sind als weiße bzw. schwarze Punkte gekennzeichnet.

Tunnelspannung: -0,2426 V; Tunnelstrom: 0,46 nA; Größe:  $9,0 \times 19,5 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 1,2 min.



*Abbildung 5.81: STM-Aufnahme der Cr-Ru-Oberflächenlegierung aus Abbildung 5.48 auf der CO bei 300 K mit einer Dosis von 0,7 L adsorbiert wurde. Die CO-Moleküle sind als weiße Flecken zu erkennen und die Position der darunter liegenden Cr- und Ru-Atome sind als weiße bzw. schwarze Punkte gekennzeichnet.*

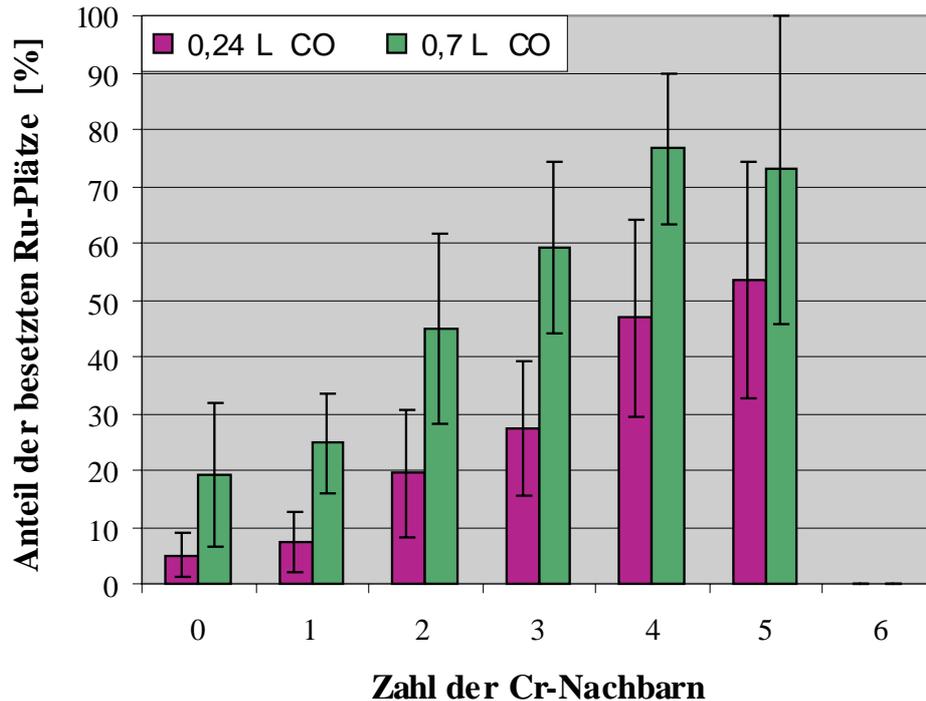
*Tunnelspannung: -0,2426 V; Tunnelstrom: 0,46 nA; Größe:  $9,8 \times 19,5 \text{ nm}^2$ ; Messdauer: 1,2 min.*



**Abbildung 5.82:** Anzahl der freien und mit CO besetzten Ru-Plätze in Abhängigkeit der Zahl an Cr-Nachbarn für eine CO-Dosis von 0,24 L (links) bzw. 0,7 L (rechts). Zusätzlich ist noch jeweils die Anzahl an Ru-Plätzen mit eingezeichnet, bei denen es unklar war, ob sie besetzt sind oder nicht. Die einzelnen Werte sind in der Tabelle 5.7 zu finden.

**Tabelle 5.7:** Wertetabelle zu den Abbildungen 5.82 und 5.83.

CO-Dosis	Anzahl an Cr-Nachbarn	freie Ru-Plätze	besetzte Ru-Plätze	unklare Fälle	Anteil der besetzten Ru-Plätze [%]
0,24 L:	0	54	1	4	5
	1	265	7	30	7
	2	409	53	122	20
	3	302	81	104	27
	4	68	57	48	47
	5	10	12	6	54
	6	0	0	1	–
0,7 L:	0	39	5	11	19
	1	209	54	45	25
	2	241	180	181	45
	3	142	236	125	59
	4	26	111	23	77
	5	2	13	9	73
	6	0	0	1	–



**Abbildung 5.83:** Anteil der mit CO besetzten Ru-Plätze in Abhängigkeit der Zahl an Cr-Nachbarn für eine CO-Dosis von 0,24 L (links) bzw. 0,7 L (rechts). Die einzelnen Werte können aus der Tabelle 5.7 entnommen werden.

Ru-Platz mit CO besetzt ist oder nicht.

Wie schon aus Tabelle 5.1 zu entnehmen war, ist der Fall von 2 Cr-Nachbarn am häufigsten, wobei es so gut wie nicht vorkommt, dass von den sechs möglichen nächsten Nachbarn eines Ru-Atoms alle Cr-Atome sind, weshalb für diesen Fall keine Aussage bezüglich des Liganden-Effekts gemacht werden kann. Ferner ist es im Falle von 4 Cr-Nachbarn aufgrund der geringen Anzahl solcher Plätze schwer eine genaue Aussage zu treffen. Die Anzahl der unklaren Fälle ist teilweise größer als die Anzahl an besetzten Ru-Plätzen, was auch die Aussagekraft der Ergebnisse mindert.

In Abbildung 5.83 ist der Anteil der besetzten Ru-Plätze an der Gesamtzahl der Ru-Plätze als Funktion der Zahl der unmittelbaren Cr-Nachbarn aufgetragen. Die entsprechenden Werte können ebenfalls aus der Tabelle 5.7 entnommen werden. Der Anteil an besetzten Ru-Plätzen wurde aus dem Mittelwert der Anzahl von sicher besetzten Ru-Plätzen (vierte Spalte in Tabelle 5.7) und der Summe aus dieser Anzahl plus der Anzahl der unklaren Fälle (zwischen diesen beiden muss die tatsächliche Anzahl der besetzten Ru-Plätze ja liegen) dividiert durch die Gesamtzahl an Ru-Plätzen berechnet. Daraus ergibt sich (bei Berücksichtigung, dass nur 66 % der Oberflächenatome Ru-Atome sind) für die Dosis von 0,24 L eine CO-Bedeckung von  $0,15 \pm 0,06$  ML und für die Dosis von 0,7 ML eine CO-Bedeckung von  $0,32 \pm 0,08$  ML (bezogen auf die Anzahl aller Oberflächenatome). Die Fehlerbalken in Abbildung 5.83 enthalten neben der Abweichung durch die unklaren Fälle noch den Fehler aufgrund der Zählstatistik ( $\sim 1/\sqrt{N}$ ). Trotz des großen Fehlers ist in Abbildung 5.83 ein eindeutiger Trend für beide CO-Dosen zu erkennen und zwar, dass die Wahrscheinlichkeit ein CO-Molekül auf einem Ru-Atom zu finden mit der Anzahl an Cr-Nachbarn zunimmt. Lediglich für den Fall von 5 Cr-Nachbarn bei der CO-Dosis von 0,7 L

ist eine Abweichung von diesem Trend gegeben. Dies liegt aber wohl an der relativ großen Zahl der unklaren Fälle im Vergleich zu den eindeutig noch freien Ru-Plätzen (9 zu 2).

Ist nun dieser Trend auf einen Liganden-Effekt zurückzuführen? Um dies zu beantworten, muss man berücksichtigen, dass sich die CO-Moleküle aufgrund der repulsiven lateralen Wechselwirkung gegenseitig abstoßen. Daher dürfte sich ein CO-Molekül wohl lieber auf einem Ru-Atom inmitten von Cr-Atomen (auf denen keine CO-Moleküle sitzen) anlagern, als auf einem Ru-Atom, welches von weiteren Ru-Atomen umgeben ist und dort ja auch ein CO-Molekül sitzen könnte. Dies würde keinen Liganden-Effekt erfordern. Es gibt auch im Gegensatz zur PtCo(111)-Oberfläche [Gau01] viel mehr "verschmierte Helligkeiten" in den STM-Bildern zwischen den Ru-Positionen. Das bedeutet, dass die CO-Atome bei Raumtemperatur auf den Ru-Flächen diffundieren und nicht ontop auf den Ru-Atomen sitzen bleiben. Andererseits dürften auf vereinzelt liegenden Ru-Atomen in der Umgebung von Cr-Atomen die CO-Moleküle eher ruhig sitzen bleiben, da sie durch die Cr-Atome, auf denen sie kaum adsorbieren, am Diffundieren gehindert werden. Da also die CO-Moleküle auf einer größeren Ru-Fläche mehr Beweglichkeit besitzen, führt dies auch dazu, dass man CO-Moleküle leichter dort als solche erkennt, wo viele Cr-Nachbarn sind. Denkbar wäre auch, dass die CO-Moleküle schneller über Cr-Plätze diffundieren, weil sie dort ein weniger attraktives Potential spüren, und somit die CO-Moleküle auf Cr-Plätzen so gut wie nie beobachtet werden.

Die große Zahl an unklaren Fällen lässt vermuten, dass die Abhängigkeit der CO-Aufenthaltswahrscheinlichkeit von den Cr-Nachbarn eher von den oben genannten Effekten kommt als vom Liganden-Effekt [Sch02a]. Um die Frage nach dem Liganden-Effekt eindeutig beantworten zu können, müssten die Messungen bei tieferen Temperaturen als 300 K durchgeführt werden, d.h. bei Temperaturen bei denen die Diffusion der CO-Moleküle auf der Substratoberflächen keine Rolle mehr spielt.



**System CO/Cu/Ru(0001)**

## 6.1 Einleitung

Neben dem im vorangegangenen Kapitel diskutierten bimetallic System Cr/Ru(0001) soll an dieser Stelle noch auf die Adsorption von CO auf dem Metallschichtsystem Cu/Ru(0001) eingegangen werden. Das bimetallic Schichtsystem Cu/Ru wird in der heterogenen Katalyse, z.B. der Dehydrierung von Cyclohexan, der Hydrierung von Kohlenmonoxid und der Fischer-Tropsch-Synthese, häufig als Modellkatalysator verwendet [Vic80, Lai84, Yat85, Sha86, Ped87, Kis88, Wu90]. In unserer Gruppe wurde bereits die pseudomorphe Cu-Monolage und eine vollständig relaxierte Cu(111)-Multilage ( $> 40$  ML) auf einem Ru(0001)-Kristall mit Hilfe von TPD-, CO-Haftfaktor- und ARUPS (Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)-Messungen näher untersucht [Gem98, Kne99a, Kne99b, Kne99c, Kos00a, Kos01]. Ferner wurde von anderer Seite die CO-Adsorption auf der pseudomorphen Cu-Monolage mittels FT-IRAS (Fourier Transform-Infrared Reflection Absorption Spectroscopy), MQS (Metastable Quenching Spectroscopy) und TPD untersucht [Hof87b, Hof87c, Roc87]. Das FT-IRAS-Spektrum einer bei 1080 K ausgeheilten Cu-Monolage, die an CO gesättigt ist (4 L), besitzt eine Absorptionsbande bei  $2080\text{ cm}^{-1}$  [Hof87b, Hof87c].

Die Adsorption von CO auf Cu(111)-Oberflächen wurde auch schon eingehend mittels TPD [Kir86, Ret96], FT-RAIRS (Fourier Transform Reflection Absorption Infrared Spectroscopy) [Rav88, Eve99, Eve02], IRAS (Infrared Absorption Spectroscopy) [Pri79, Hol79, Hay85], EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) [Kes77, Spi81, Rav88], UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) [Jun78, Kir86], LEED [Gra70, Pri71, Mad74, Kes77, Pri79, Hol79, Hol80, Hay85, Kir86, Rav88], ARPEFS (Angle-Resolved Photoemission Extended Fine Structure) [Mol96] und STM [Bar99] untersucht. Die CO-Moleküle sind mit dem Kohlenstoffende an die Cu(111)-Oberfläche gebunden [Hol80]. EELS-Spektren zeigen für CO-Bedeckungen von 0,33 ML zwei Bänder bei  $332\text{ cm}^{-1}$  für die Cu-CO-Schwingung, und bei  $2077\text{ cm}^{-1}$  für die C-O-Streckschwingung, welche einer linear gebundenen Spezies auf ontop-Plätzen zugeschrieben werden [Rav88]. Dies wird auch durch RAIRS-Messungen gestützt, die ein Absorptionsband bei  $2074\text{ cm}^{-1}$  bei einer CO-Bedeckung von 0,33 ML zeigen [Hay85, Rav88]. Bei dieser Bedeckung ist eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur sichtbar [Rav88].

Mit zunehmender CO-Bedeckung verschieben sich die beiden EELS-Bänder zu 338 bzw.  $2074\text{ cm}^{-1}$  [Rav88]. Die bei einer Bedeckung von 0,44 ML CO beobachteten LEED-Reflexe wurden einer  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -Struktur mit einem  $(4 \times 4)$ -Koinzidenzgitter zugeschrieben. In den EELS-Spektren ist bei dieser Bedeckung neben den beiden Bänder noch eine Schulter bei  $293\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Das Vorhandensein der Schulter wird einer frustrierten Rotation ("bending mode") zugesprochen, was dahin gehend interpretiert wird, dass hier einige CO-Moleküle verkippt stehen. Die RAIRS-Spektren zeigen ein verbreitertes, zu  $2072\text{ cm}^{-1}$  verschobenes Absorptionsband. Diese Verbreiterung wird auch einer möglichen Verkipfung einiger CO-Moleküle zugeschrieben. Da aber nur ein Absorptionsband beobachtet wird, wird angenommen das der Adsorptionsplatz für die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und die  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -Adsorbatlage, bis auf kleine Unterschiede im internen Teilchenabstand, der gleiche ist. Dies wird auch durch die starke Ähnlichkeit der ARPEFS-Kurven der beiden Adsorbatlagen gestützt [Mol96].

Adsorbiert man CO weiter bis zur Sättigung erscheinen in den RAIRS-Spektren drei weitere Absorptionsbanden bei 1813, 1830 und  $2067\text{ cm}^{-1}$ , wobei die bei  $2072\text{ cm}^{-1}$  verschwindet. Neben den linear gebundenen ontop-CO-Molekülen gibt es jetzt auch zwei- und dreifach koor-

dinierte Brückenplätze. Die EELS-Spektren weisen neben dem von den linear gebundenen CO-Molekülen herrührendem Band bei nun  $2081\text{ cm}^{-1}$  auch ein Band bei  $1844\text{ cm}^{-1}$  auf, was CO-Molekülen auf Brückenplätzen zugesprochen werden kann. Ferner ist ein breites Band im Bereich von  $200\text{--}350\text{ cm}^{-1}$  in den EELS-Spektren zu sehen. Die LEED-Reflexe bei Sättigung wurden einer  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur mit einem  $(7 \times 7)$ -Koinzidenzgitter zugeordnet [Hol80, Rav88].

Auf das Adsorptionsverhalten von CO auf Ru(0001) wurde bereits in Kapitel 5.2.2 teilweise eingegangen. Ein sehr interessanter experimenteller Befund auf dieser Oberfläche ist, dass EELS-Spektren bei allen CO-Bedeckungen nur eine Ru-CO-Streckschwingung bei  $445\text{ cm}^{-1}$  und nur eine C-O-Streckschwingung, die sich mit steigender Bedeckung von  $1980$  bis  $2080\text{ cm}^{-1}$  verschiebt, aufweisen [Tho79, Pet03]. Auch mit der IR-Spektroskopie wurde nur eine Absorptionsbande der C-O-Streckschwingung gemessen, die sich mit zunehmender Bedeckung von  $1984$  nach  $2061\text{ cm}^{-1}$  verschiebt [Pfn80]. Dies wird dahingehend interpretiert, dass die CO-Moleküle für alle Bedeckungen linear gebunden sind. Eine LEED-I-V-Studie bestätigte, dass alle CO-Moleküle in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf ontop-Plätzen sitzen [Mic83].

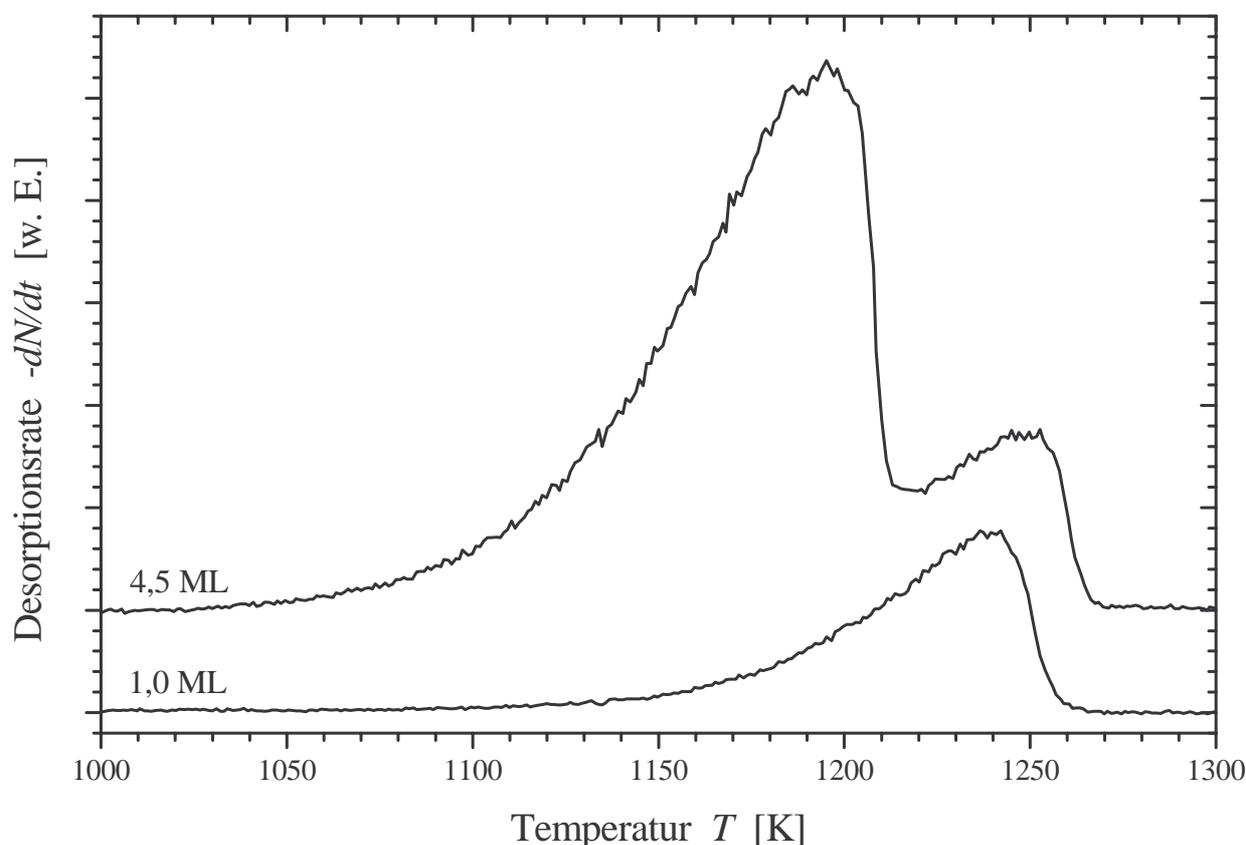
Die bisher veröffentlichten LEED-Bilder der CO-Überstrukturen auf Cu(111)- und Ru(0001)-Oberflächen enthalten meist nicht alle zur jeweiligen Struktur gehörenden Reflexe. So ist auf der Cu(111)-Oberfläche zwar die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur gesichert, aber die Interpretation der anderen beiden Strukturen auf dieser Oberfläche lässt noch einige Fragen offen, da nicht alle Reflexe beobachtet wurden [Hol80]. Ferner konnte auf der Ru(0001)-Oberfläche die LEED-Struktur bei  $0,55\text{ ML}$  CO wegen des Fehlens von Reflexen nicht identifiziert werden [Pfn86]. Aus diesen Gründen wurden noch einmal die CO-LEED-Bilder auf diesen beiden Oberflächen aufgenommen. Darüber hinaus sind noch die bisher unbekanntes CO-LEED-Strukturen auf der pseudomorphen Cu-Monolage bestimmt worden. Diese sind im dritten Abschnitt dieses Kapitels zu finden. Darin wird auch versucht eine Korrelation zwischen diesen und dem jeweiligen bedeckungsabhängigen Haftfaktorverlauf herzustellen. Zuvor wird im folgenden Abschnitt die Präparation der vollständig relaxierten Cu(111)-Multilage ( $100\text{ ML}$ ) und der pseudomorphen Cu-Monolage auf einem Ru(0001)-Kristall erläutert.

## 6.2 Schichtpräparation

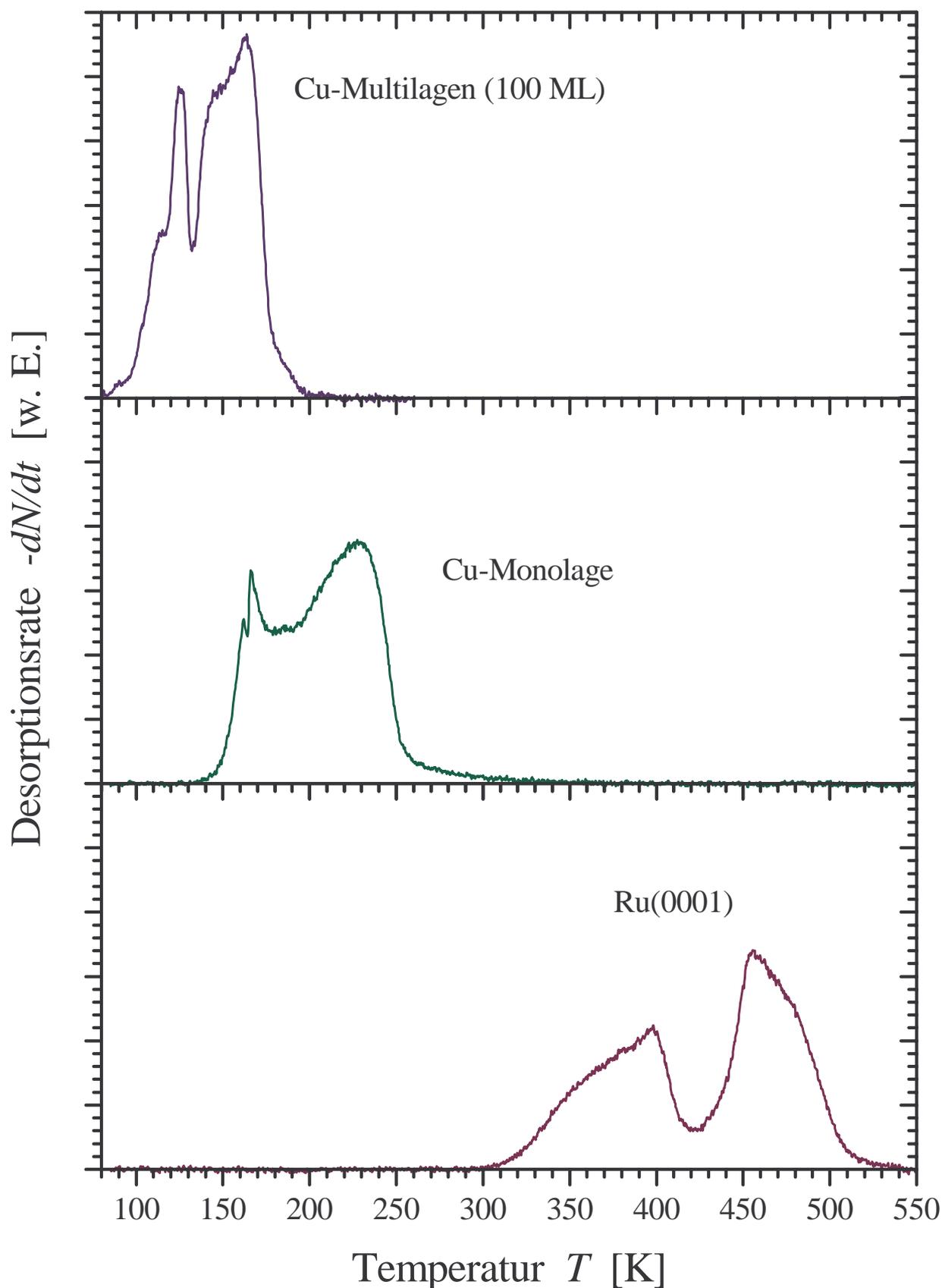
Die Präparation der pseudomorphen Cu-Monolage und der vollständig relaxierten Cu(111)-Multilagen erfolgte nach dem gleichen Rezept wie in [Gem98, Kne99a]. Im TPD-Spektrum von Kupfer auf Ru(0001) sind der Multi- und der Monolagen-Peak voneinander getrennt, wie dies aus dem Spektrum für 4,5 ML Cu in Abbildung 6.1 ersichtlich ist. Dies erlaubt es, die pseudomorphe Cu-Monolage auf sehr einfache Weise zu präparieren. Man muss bei einer Substrattemperatur im Bereich von 1060-1080 K die Aufdampfrate von Kupfer so wählen, dass die Desorptionsrate aus den Multilagen größer ist als die Aufdampfrate und die Desorptionsrate aus der Monolage kleiner ist als diese. Dies führt dazu, dass sich eine geschlossene Monolage ausbilden kann, aber keine weiteren Cu-Lagen auf dieser verbleiben. Die hier verwendete Cu-Monolage wurde bei einer Substrattemperatur von 1075 K und einer Aufdampfrate von 0,6 Å/min. präpariert. Dabei wurde nach 15 min. der Cu-Verdampfer abgeschaltet und unverzüglich die Probe auf 900 K gekühlt und bei dieser Temperatur zum Ausheilen von Defekten die Schicht nochmals 15 min. getempert.

Zum Nachweis, dass wirklich nur die Cu-Monolage vorlag, wurde nach den CO-LEED-Messungen ein Cu-TPD-Spektrum aufgenommen. Das dabei erhaltene TPD-Spektrum mit nur einem Desorptionsmaximum aus der Cu-Monolage ist auch in Abbildung 6.1 neben dem für 4,5 ML Cu enthalten. Dabei war noch zu beachten, dass das Maximum auch in der Höhe voll entwickelt war, also eine geschlossene Monolage vorlag.

Im mittleren Teil der Abbildung 6.2 ist das bei Sättigung erhaltene TPD-Spektrum von CO auf



**Abbildung 6.1:** TPD-Spektren von Kupfer auf Ruthenium(0001) für Bedeckungen von 1,0 und 4,5 ML. Die Heizrate betrug bei beiden Spektren 8 K/s.



**Abbildung 6.2:** CO-TPD-Spektren der Cu(111)-Multilagen (100 ML), der pseudomorphen Cu-Monolage und der Ru(0001)-Oberfläche. CO wurde jeweils bis zu Sättigung adsorbiert und zwar im Falle der Monolage bei einer Temperatur von 80 K und im Falle der anderen beiden Oberflächen bei einer Temperatur von 90 K. Die Heizrate betrug immer 2 K/s.

der pseudomorphen Cu-Monolage bei einer Heizrate von 2 K/s zu sehen. Es weist drei Desorptionsmaxima bei 162, 166 und 229 K auf, in sehr guter Übereinstimmung mit [Kne99a]. Im Vergleich dazu besitzt das TPD-Spektrum der Ru(0001)-Oberfläche bei einer Heizrate von 2 K/s eine Schulter bei etwa 380 K und zwei Desorptionsmaxima bei 398 und 456 K (Abbildung 6.2 unten). Die CO-Moleküle sind also auf der pseudomorphen Cu-Monolage schwächer gebunden als auf der Ru(0001)-Oberfläche. Ihre Bindungsenergie beträgt auf der Cu-Monolage 0,74 eV [Kne99a] und auf der Ru(0001)-Oberfläche 1,66 eV [Pfn78]. Das LEED-Bild der Cu-Monolage stimmt mit dem der Ru(0001)-Oberfläche überein, was den pseudomorphen Charakter der Monolage beweist.

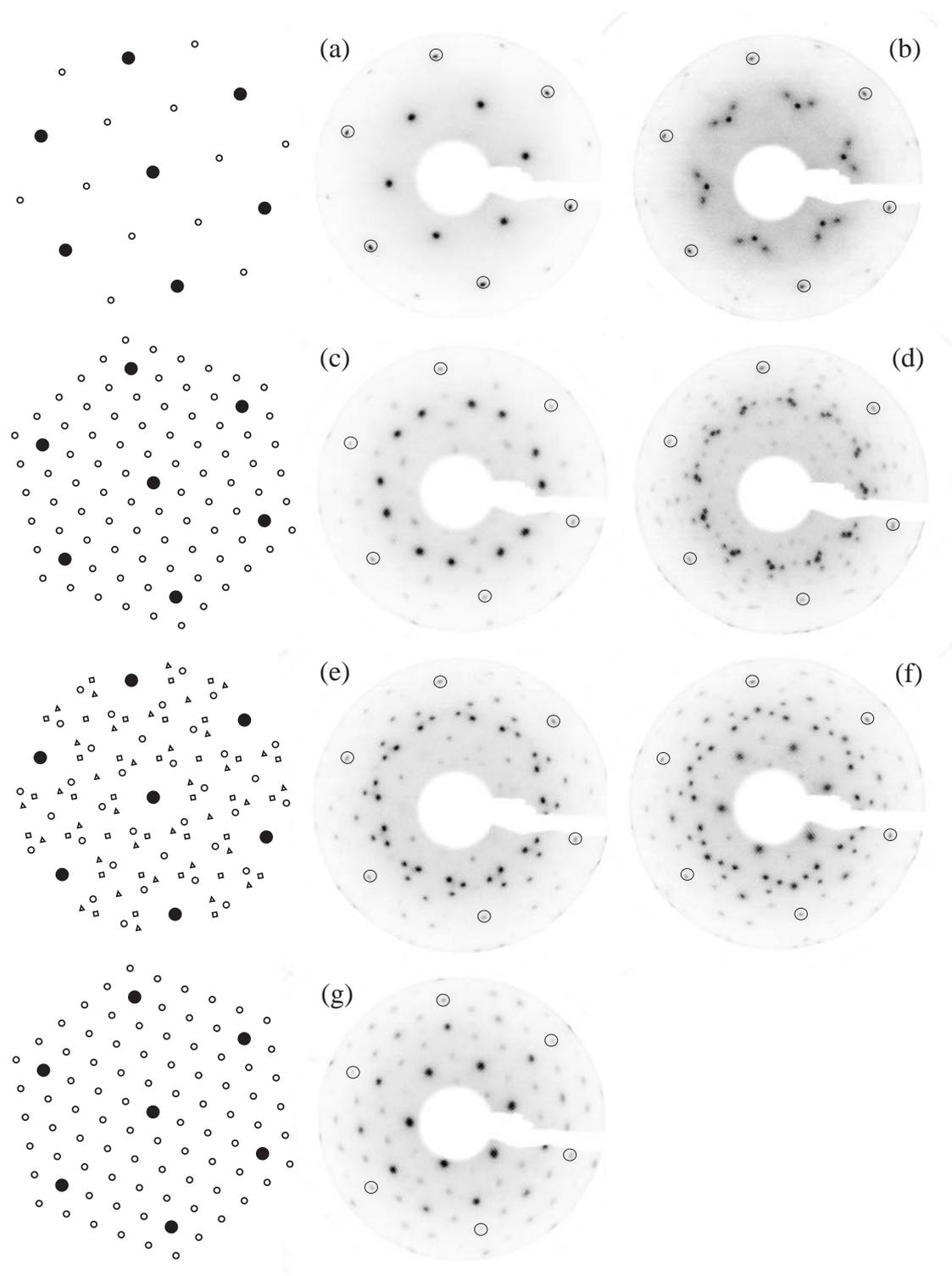
Die Präparation der Cu(111)-Multilagen auf Ru(0001) erfolgt durch Aufdampfen von etwa 100 ML Cu bei einer Aufdampftrate von ca. 0,8 Å/min. und einer Substrattemperatur von 600 K. Bei dieser Temperatur bleiben die Restgasmoleküle wie CO auf der Ru-Oberfläche nicht mehr haften. Außerdem beginnen für Temperaturen ab 550 K die Kupferatome auf der Oberfläche zu diffundieren, so dass sich die thermodynamisch günstigste Struktur ausbilden kann [Kal92]. Zum Ausheilen von Defekten wurde nach dem Aufdampfen die Schicht noch 15 min. auf 900 K getempert, also kurz unterhalb der Cu-Desorptionstemperatur (vergleiche Abbildung 6.1). Auch für diesen Fall ist das CO-TPD-Spektrum in Abbildung 6.2 eingezeichnet. Es sind Desorptionsmaxima bei 115, 126, 148 und 163 K vorhanden. Dieses Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit der Messung in [Kne99a] für  $\theta_{Cu} \approx 40$  ML; kleine Abweichungen betreffen die Intensität der Desorptionsmaxima bei 115 und 148 K, die vermutlich auf Schwankungen in der Heizrate oder auf kleine Unterschiede in der Schichtpräparation zurückzuführen sind. Das für die Cu-Multilagen hier und in [Kne99a] erhaltene TPD-Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit dem TPD-Spektrum einer Cu(111)-Oberfläche [Kir86], was auch die Äquivalenz der Oberflächen unterstreicht. Das LEED-Bild der Cu-Multilagen wies ebenfalls die hexagonale Struktur einer Cu(111)-Oberfläche auf. Die CO-Teilchen sind auf Cu(111) mit einer Bindungsenergie von 0,52 eV [Kne99a] am schwächstem gebunden, im Vergleich zu den anderen beiden Oberflächen.

## 6.3 LEED-Messungen

Es sollen nun die gemessenen LEED-Strukturen der Cu(111)-Multilagen (100 ML), der pseudomorphen Cu-Monolage und der Ru(0001)-Oberfläche in Abhängigkeit der jeweiligen CO-Bedeckung ( $\theta_{CO}$ ) vorgestellt werden. CO wurde dabei mit Hilfe eines Molekularstrahls bei einer mittleren kinetischen Energie von 0,09 eV auf die Probenoberfläche adsorbiert. Bei der Adsorption über einen Kapillardoser ergaben sich bei weitem keine so scharfen Beugungsmuster wie bei der Adsorption mittels Molekularstrahl. Aus der Dauer der Adsorption wurde, analog wie dies in Kapitel 5.2.3.1 für die bedeckungsabhängigen Haftfaktor-Messungen beschrieben wurde, die jeweilige CO-Bedeckung bestimmt. Die Substrattemperatur betrug dabei immer 90 K, bis auf die Aufnahmen der gesättigten Cu-Multilagen, hier betrug sie 80 K. Letzteres war nötig, da sich sonst die LEED-Struktur bei Sättigung nicht vollständig ausgebildet hätte. Die gemessenen LEED-Strukturen auf den drei genannten Oberflächen sind in den Abbildungen 6.3 bis 6.5 abgebildet.

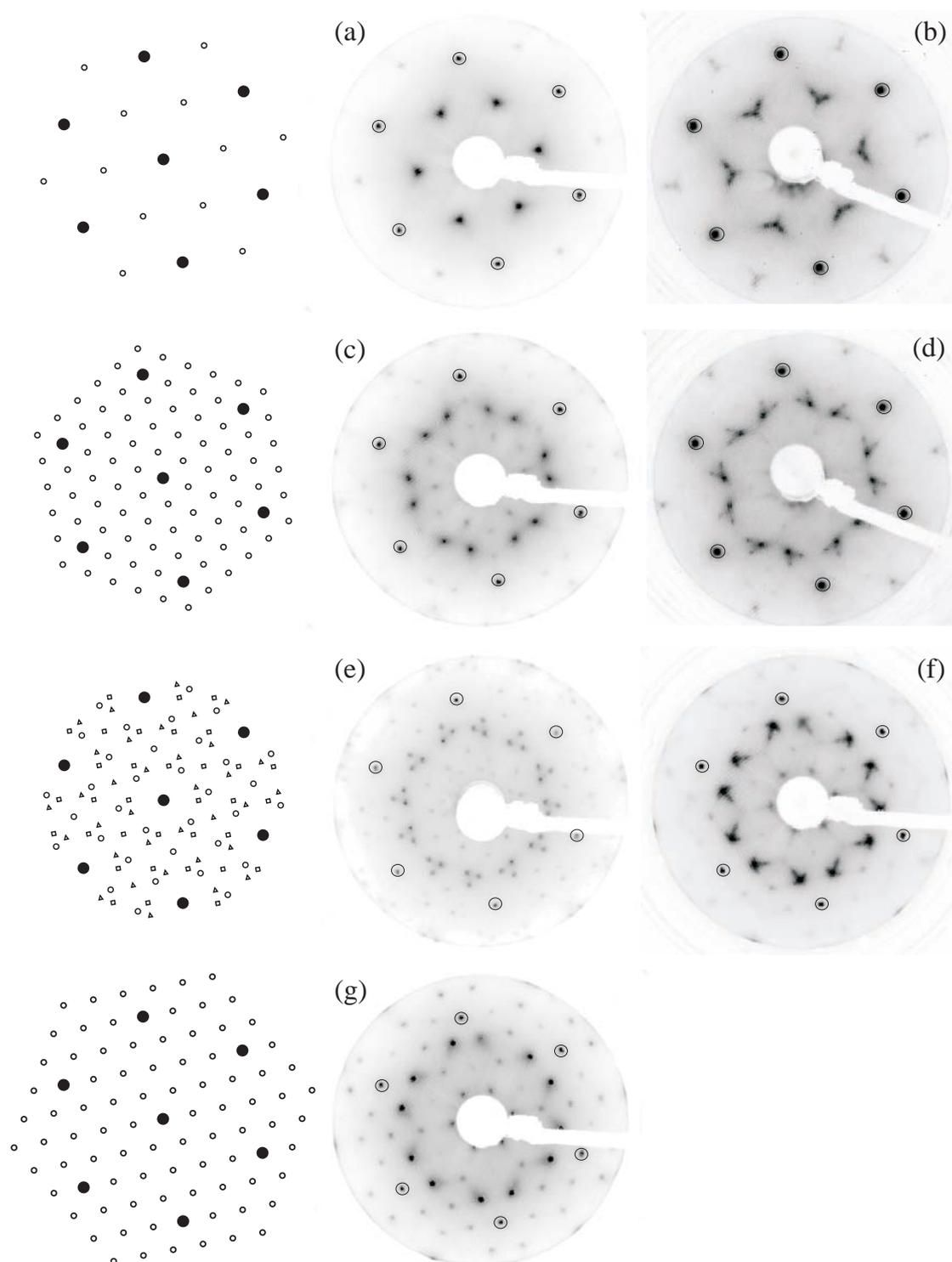
Allen drei Oberflächen ist es gemein, dass sich bei einer CO-Bedeckung von  $1/3$  ML eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$  und einem CO-Molekül in der Elementarzelle ausbildet (siehe jeweils Bild (a) in den Abbildungen 6.3 bis 6.5). Die Definition der Überstrukturmatrix (Transformationsmatrix) ist in Kapitel 2.2.1 zu finden. Auch sind die nächsten beiden LEED-Strukturen auf den Cu-Schichten gleich, und zwar erscheint zuerst in beiden Fällen eine  $p(4 \times 4)$ -Struktur mit Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$  bei  $\theta_{CO} = 7/16$  ML  $\approx 0,44$  ML, d.h. mit sieben CO-Molekülen pro Elementarzelle (Bild (c) in den Abbildungen 6.3 bzw. 6.4) und danach eine  $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect-Struktur mit Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$  und 6 Domänen bei  $\theta_{CO} = 4/8 = 0,5$  ML, d.h. mit vier CO-Molekülen pro Elementarzelle (Bild (e) in den Abbildungen 6.3 bzw. 6.4). Nur die LEED-Struktur bei Sättigung ist jeweils eine andere. Im Falle der Cu-Multilagen ist es wieder eine  $p(4 \times 4)$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 9/16$  ML  $\approx 0,56$  ML, also mit neun CO-Molekülen pro Elementarzelle (Bild (g) in Abbildung 6.3). Bei der Cu-Monolage ist dies eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  mit Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$  bei  $\theta_{CO} = 7/12 \approx 0,58$  ML, d.h. mit sieben CO-Molekülen pro Elementarzelle (Bild (g) in Abbildung 6.4).

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt wurde, berichtet die Literatur neben der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf Cu(111) noch von einer  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -Struktur mit einem  $(4 \times 4)$ -Koinzidenzgitter und von einer  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur mit einem  $(7 \times 7)$ -Koinzidenzgitter [Hol80, Rav88]. Erstere ist in Übereinstimmung mit der  $p(4 \times 4)$ -Struktur, aber die zweite konnte nicht bestätigt werden. Die in Referenz [Hol80] abgebildete LEED-Aufnahme der  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -Struktur enthält nur die hellen LEED-Reflexe der  $p(4 \times 4)$ -Überstruktur in Abbildung 6.3 (c), die anderen sind lediglich nicht zu sehen. Die beiden LEED-Aufnahmen unterscheiden sich also nicht voneinander. Anders ist es im Fall der in Referenz [Hol80] gezeigten  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur bei Sättigung. Die darin enthaltene LEED-Aufnahme entspricht dem rechten schematischen LEED-Muster in Abbildung 6.6. Zum Vergleich ist darin auch auf der linken Seite die tatsächlich vorliegende  $p(4 \times 4)$ -LEED-Struktur eingezeichnet. Für zwei der sechs Überstrukturreflexe der  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur ist durch einen Pfeil in Abbildung 6.6 deren Lage gegenüber den ihnen am nächsten liegenden Überstrukturreflexen der  $p(4 \times 4)$ -Struktur ange-



**Abbildung 6.3:** Gemessene LEED-Strukturen für verschiedene CO-Bedeckungen ( $\theta_{CO}$  in ML) der vollständig relaxierten Cu(111)-Multilag (100 ML) auf Ru(0001). Die Primärenergie der Elektronen betrug bei jeder Aufnahme 85 eV. Die Grundstrukturreflexe des Substrats sind mit Kreisen gekennzeichnet. In der linken Spalte sind die berechneten LEED-Muster zu den gemessenen LEED-Strukturen der mittleren Spalte angegeben.

- (a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/3$  (b)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  und  $p(4 \times 4)$  für  $1/3 < \theta_{CO} < 7/16$   
(c)  $p(4 \times 4)$  bei  $\theta_{CO} = 7/16$  (d)  $p(4 \times 4)$  und  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$  für  $7/16 < \theta_{CO} < 1/2$   
(e)  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$  bei  $\theta_{CO} = 1/2$  (f)  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$  und  $p(4 \times 4)$  für  $1/2 < \theta_{CO} < 9/16$   
(g)  $p(4 \times 4)$  bei  $\theta_{CO} = 9/16$



**Abbildung 6.4:** Gemessene LEED-Strukturen für verschiedene CO-Bedeckungen ( $\theta_{CO}$  in ML) der pseudomorphen Cu-Monolage auf Ru(0001). Die Primärenergie der Elektronen betrug bei jeder Aufnahme 85 eV. Die Grundstrukturreflexe des Substrats sind mit Kreisen gekennzeichnet. In der linken Spalte sind die berechneten LEED-Muster zu den gemessenen LEED-Strukturen der mittleren Spalte angegeben.

(a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/3$

(b)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  und  $p(4 \times 4)$  für  $1/3 < \theta_{CO} < 7/16$

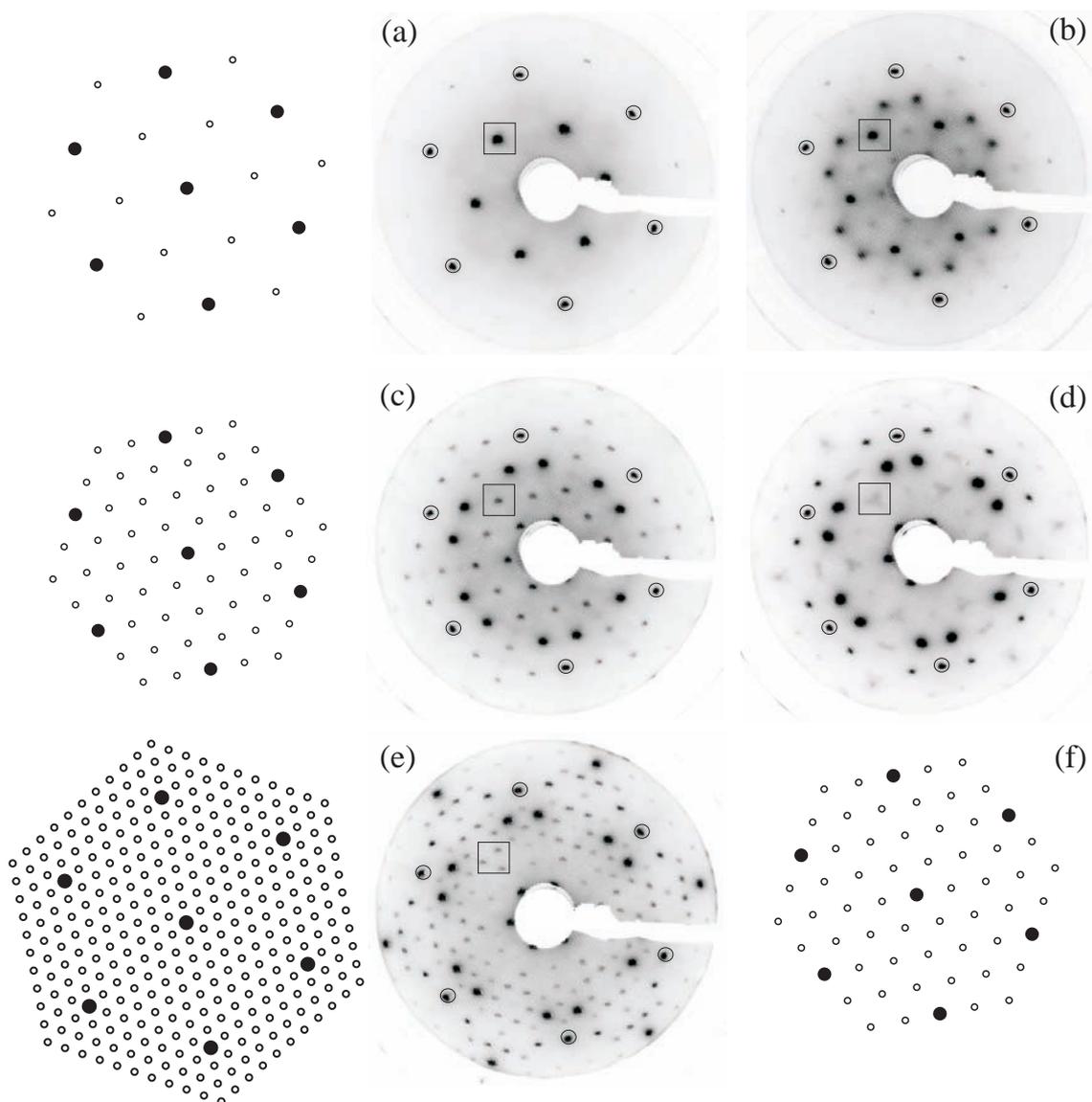
(c)  $p(4 \times 4)$  bei  $\theta_{CO} = 7/16$

(d)  $p(4 \times 4)$  und  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$  für  $7/16 < \theta_{CO} < 1/2$

(e)  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$  bei  $\theta_{CO} = 1/2$

(f)  $(2\sqrt{3} \times 4)rect$  und  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  für  $1/2 < \theta_{CO} < 7/12$ ;

(g)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 7/12$

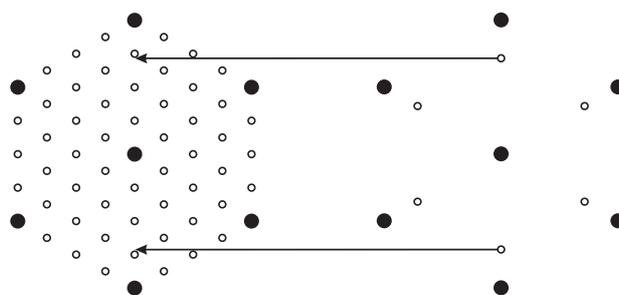


**Abbildung 6.5:** Gemessene LEED-Strukturen für verschiedene CO-Bedeckungen ( $\theta_{CO}$  in ML) der Ru(0001)-Oberfläche. Die Primärenergie der Elektronen betrug bei den Aufnahmen (a)–(d) 85 eV und bei der Aufnahme (e) 75 eV. Die Grundstrukturreflexe des Substrats sind mit Kreisen gekennzeichnet. In der linken Spalte sind die berechneten LEED-Muster zu den gemessenen LEED-Strukturen der mittleren Spalte angegeben.

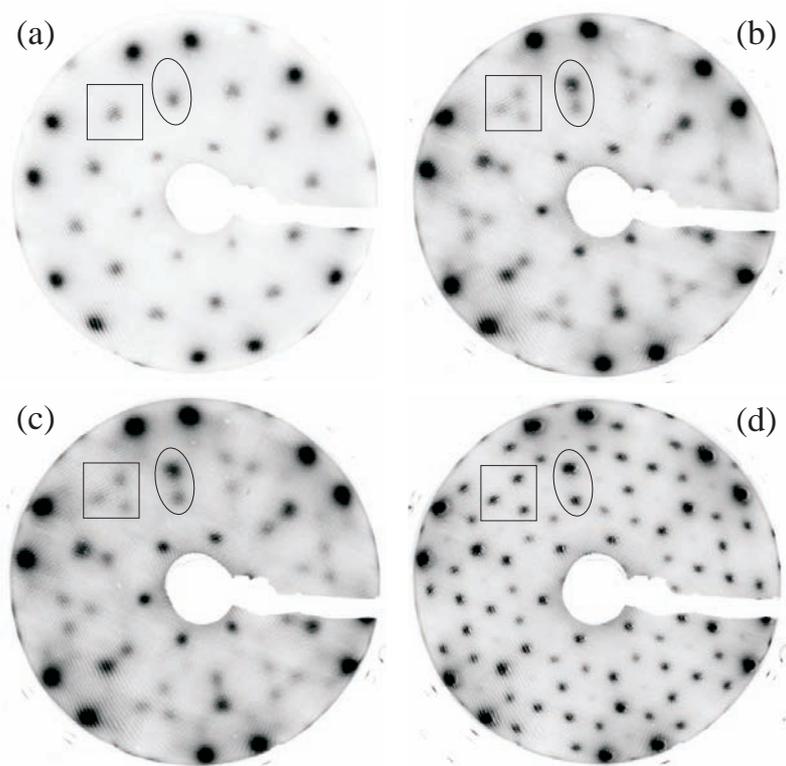
- (a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/3$     (b)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  und  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  für  $1/3 < \theta_{CO} < 1/2$   
(c)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/2$     (d)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  und  $p(7 \times 7)$  für  $1/2 < \theta_{CO} < 27/49$   
(e)  $p(7 \times 7)$  bei  $\theta_{CO} = 27/49$     (f)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 7/12$  nach [Wil79, Pfn86].

deutet. Die sechs Überstrukturreflexe der  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur stimmen mit den entsprechenden Überstrukturreflexen der  $p(4 \times 4)$ -Struktur auf 5 % genau überein. In [Bar99] wurde bei Sättigung auch eine  $p(4 \times 4)$ -Überstruktur mittels STM gemessen. Die Substrattemperatur betrug dabei 15 K.

Die zweite Struktur der Ru-Oberfläche ist eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 6/12 = 0,5$  ML, d.h. mit sechs CO-Molekülen pro Elementarzelle, und die dritte eine  $p(7 \times 7)$ -Struktur mit Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 0 & 7 \end{pmatrix}$  bei  $\theta_{CO} = 27/49$  ML  $\approx 0,55$  ML, d.h. mit der sehr hohen Anzahl von 27 CO-Molekülen pro Elementarzelle (Bild (c) bzw. (e) in Abbildung 6.5). Diese dritte Struktur



**Abbildung 6.6:** Vergleich eines  $p(4 \times 4)$ -LEED-Musters (links) mit einem  $(1.4 \times 1.4)$ -LEED-Muster (rechts) [Erläuterung siehe Text].



**Abbildung 6.7:** Gemessene LEED-Strukturen für CO-Bedeckungen zwischen 0,50 und 0,55 ML der Ru(0001)-Oberfläche. Die Primärenergie der Elektronen betrug bei der Aufnahme (a) 34 eV und bei den Aufnahmen (b)–(d) 32 eV.

(a)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 0,50$  ML (b) Zwischenbild bei  $\theta_{CO} = 0,52$  ML  
(c) Zwischenbild bei  $\theta_{CO} = 0,53$  ML (f)  $p(7 \times 7)$  bei  $\theta_{CO} = 0,55$  ML

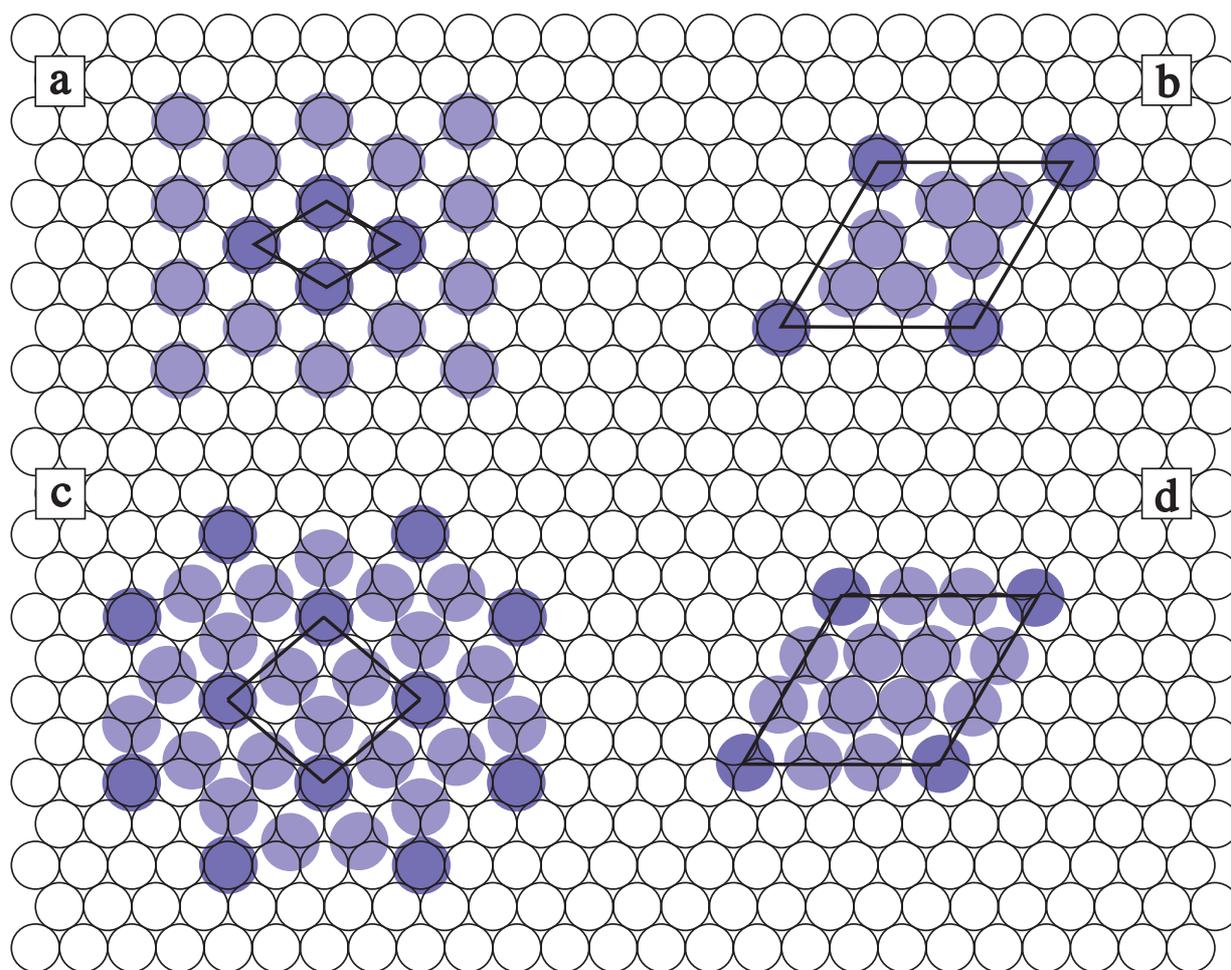
bei 0,55 ML konnte, wie bereits in der Einleitung angesprochen, bisher noch nicht identifiziert werden. Laut Heliumstreuemessungen in [Bra97] ist das Beugungsbild bei Sättigung mit einer  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vereinbar. Die hierin enthaltenen Reflexe lassen sich aber auch mit einer  $p(7 \times 7)$ -Struktur in Übereinstimmung bringen [Wit03]. In den Referenzen [Wil79, Pfn86] wird noch eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 7/12$  ML  $\approx 0,58$  ML erwähnt, was hier aber nicht reproduziert werden konnte, da selbst bei Adsorptionszeiten von über 15 min. keine CO-Mengen von mehr als 0,55 ML mit dem Molekularstrahl adsorbiert werden konnten. Der Druck, den die CO-Moleküle im Molekularstrahl auf die Substratoberfläche ausübten, betrug etwa  $10^{-7}$  mbar. Mit höheren CO-Drücken könnte aber eine höhere Bedeckung zu erzielen sein.

In den Abbildungen 6.3 bis 6.5 sind auch noch die LEED-Bilder enthalten (Bilder in der rechten Spalte), welche zwischen den einzelnen reinen LEED-Strukturen zu sehen waren. Es handelt sich bei den beiden Cu-Schichten immer um eine Superposition der benachbarten LEED-Strukturen, was anzeigt dass hier zwei Domänen mit jeweils einer der beiden LEED-Strukturen nebeneinander vorliegen. Im Falle der Cu-Multilagen sind diese sehr scharf, während sie bei der Cu-Monolage etwas unscharf sind. Dies bedeutet, dass auf den Cu-Multilagen die CO-Moleküle immer geordnet auf der Oberfläche adsorbiert sind, wohingegen sie auf der Cu-Monolage zwischen den geordneten reinen LEED-Strukturen ihre Ordnung ein wenig aufgeben.

Bei CO-Bedeckungen zwischen der ersten und zweiten LEED-Struktur auf der Ru(0001)-Oberfläche liegt auch eine Superposition aus diesen beiden Strukturen vor (Bild (b) in Abbildung 6.5). Diese ist auch sehr scharf, was wieder geordnete Domänen aus beiden LEED-Strukturen anzeigt. Dies ist allerdings nicht der Fall für Bedeckungen zwischen der zweiten und dritten LEED-Struktur (siehe Bild (d) in Abbildung 6.5). Hier spalten manche LEED-Reflexe auf. Ein Beispiel ist der in Abbildung 6.5 mit einem Quadrat umrahmte Beugungsreflex. Bis zu Bedeckungen von 0,5 ML, d.h. bis zur  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur spaltet er noch nicht auf (Bilder (a)-(c) in Abbildung 6.5), für höhere Bedeckungen aber schon. Dies wird in Abbildung 6.7 noch deutlicher. Hier sind für Energien von 34 bzw. 32 eV die LEED-Aufnahmen der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 0,50$  ML und der  $p(7 \times 7)$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 0,55$  ML, neben den beiden LEED-Bilder abgebildet, die sich für dazwischen liegende Bedeckungen (0,52 und 0,53 ML) ergeben. Der sich in drei Reflexe aufspaltende Reflex aus Abbildung 6.5 ist hier wieder mit einem Quadrat umrahmt. Zusätzlich ist noch ein anderer, sich in zwei Reflexe aufspaltender Reflex mit einer Ellipse umrandet. Die Reflexe laufen kontinuierlich auseinander und erreichen schließlich ihre Position, die sie in der  $p(7 \times 7)$ -Struktur einnehmen. Die Aufspaltung zeigt an, dass sich hier dichte Domänenwände mit der Folgestruktur ausbilden [Hen94]. Sie wachsen immer weiter bis schließlich auf der ganzen Oberfläche die neue Struktur vorliegt.

Es sollen nun noch Strukturvorschläge der CO-Moleküle im Realraum für die in den Abbildungen 6.3 bis 6.5 gezeigten LEED-Bilder angegeben werden. Sie sind in den Abbildungen 6.8 bis 6.11 zu finden. Die meisten Strukturvorschläge wurden der Literatur entnommen. Bei den neu gefundenen LEED-Strukturen wurde, soweit vorhanden, die in der Einleitung zu diesem Kapitel aufgezeigten spektroskopischen Ergebnisse bezüglich der jeweiligen Adsorptionsplätze mit einbezogen. In den Abbildungen wurden das Verhältnis vom CO-Moleküldurchmesser (2,902 Å nach [May70b] zum Abstand der Substratotope (Ru-Ru-Bindungslänge = 2,650 Å, Cu-Cu-Bindungslänge = 2,556 Å nach [Win03]) immer gewahrt. Darin sind auch die Einheitszellen als Rauten eingezeichnet. Aus Gründen der besseren Übersicht wurden die CO-Moleküle an den Eckpunkten der Einheitszellen ein wenig dunkler dargestellt als die übrigen CO-Moleküle.

Wie bereits erwähnt, ist auf allen drei hier betrachteten Oberflächen die erste auftretende Struktur eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei einer CO-Bedeckung von 1/3 ML. Bei dieser Bedeckung sind alle CO-Moleküle auf den Cu-Multilagen [Hol80, Hay85, Rav88] und auf der Ru(0001)-Oberfläche [Mic83] auf ontop-Plätzen gebunden, und das dürfte auch auf der Cu-Monolage der Fall sein. (siehe jeweils Bild (a) in Abbildungen 6.8 bis 6.11). Letztere Annahme muss aber noch experimentell abgesichert werden. Es befindet sich nur jeweils ein CO-Molekül in einer Elementarzelle. Es sind also nur übernächste Nachbar-Plätze besetzt. Dies ist energetisch sehr günstig, da hier schwach anziehende Kräfte zwischen den adsorbierten CO-Molekülen wirken und repulsive Wechselwirkungen, wie sie zwischen auf nächsten Nachbar-Plätzen adsorbierten

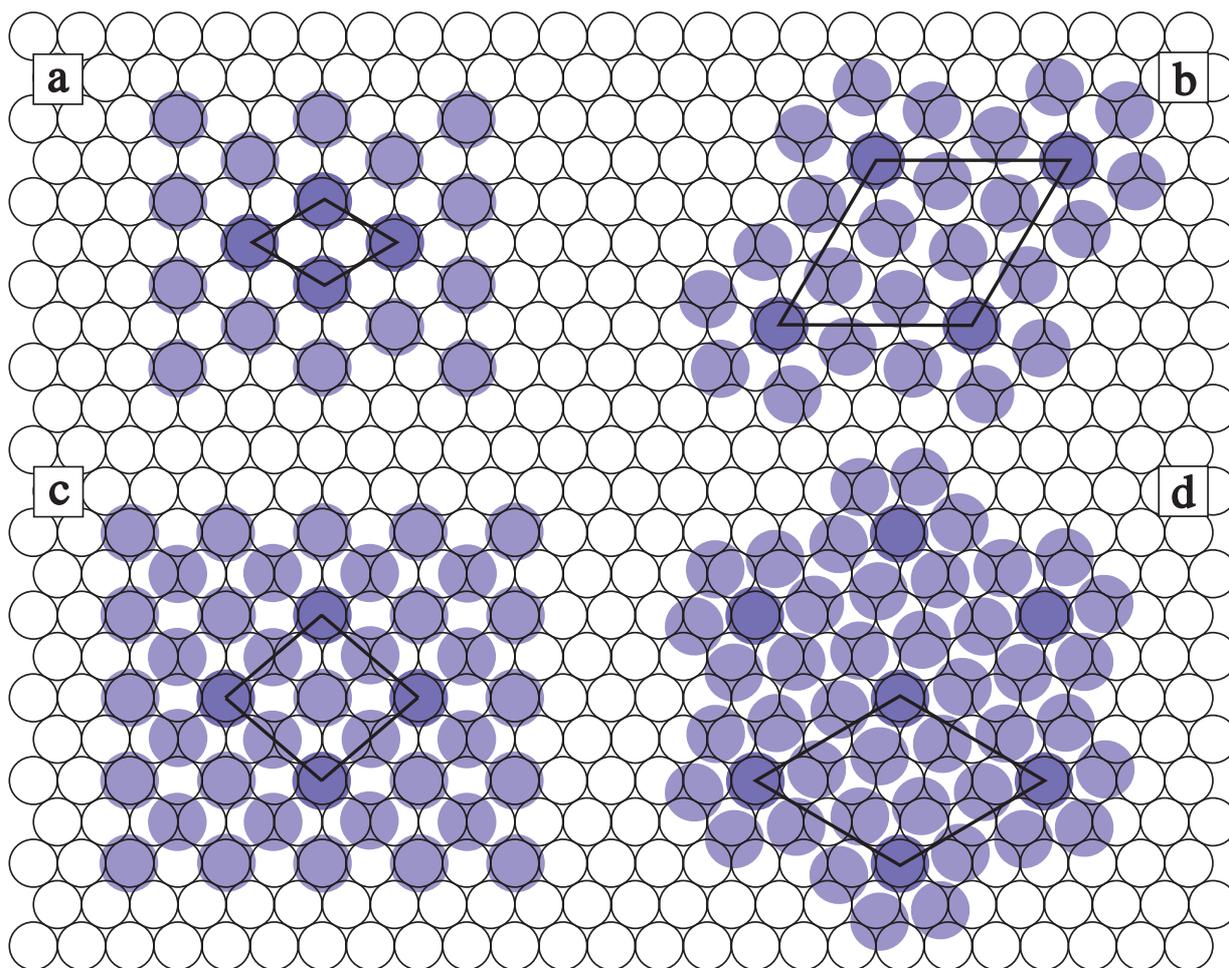


**Abbildung 6.8:** Strukturvorschläge zu den gemessenen LEED-Strukturen für verschiedene CO-Bedeckungen ( $\theta_{CO}$  in ML) der vollständig relaxierten Cu(111)-Multilagen (100 ML) auf Ru(0001) aus Abbildung 6.3. Die jeweilige Einheitszelle ist als Raute eingezeichnet.

- (a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/3$  nach [Pri71]      (b)  $p(4 \times 4)$  bei  $\theta_{CO} = 7/16$  nach [Rav88]  
(c)  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$  bei  $\theta_{CO} = 1/2$  (neu entdeckt)      (d)  $p(4 \times 4)$  bei  $\theta_{CO} = 9/16$  nach [Bar99]

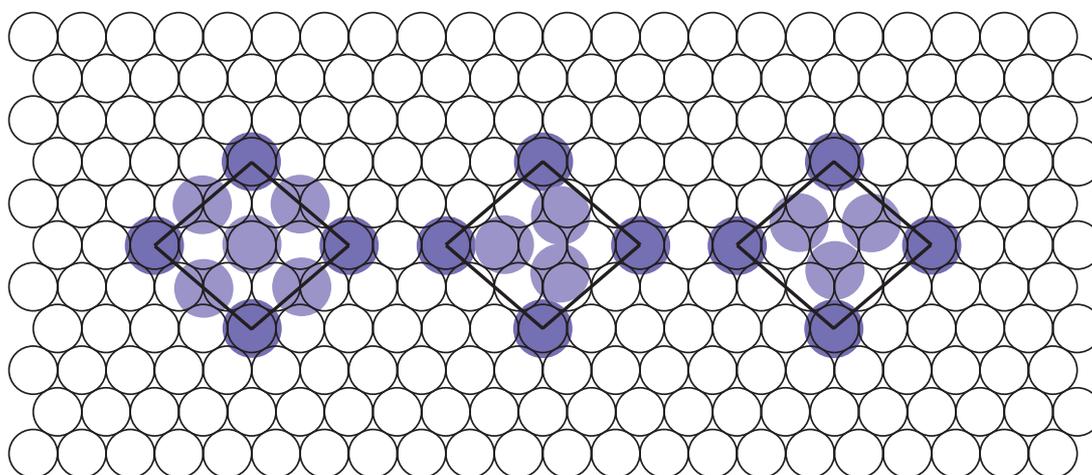
CO-Molekülen auftreten würden, vermieden werden.

Von den sieben CO-Molekülen pro Einheitszelle in der  $p(4 \times 4)$ -Struktur auf den Cu(111)-Multilagen bei  $\theta_{CO} = 7/16$  ML adsorbiert nur eines mittig auf ontop-Plätzen, während die anderen sechs schräg stehend (asymmetrisch) auf ontop-Plätzen gebunden sind [Rav88] (Abbildung 6.8 (b)). Dies wurde aus dem Vorhandensein einer frustrierten Rotation ("bending mode") in den EELS-Spektren geschlossen (siehe Einleitung). Die  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 1/2$  ML wurde bisher von anderer Seite noch nicht beobachtet. Da die RAIRS-Spektren für höhere CO-Bedeckungen auch Banden von CO-Molekülen auf zwei- und dreifach gebundenen Brückenplätzen aufweisen, ergibt sich das in Abbildung 6.9 (c) gezeigte Strukturbild. Pro Einheitszelle ist je ein CO-Molekül auf einem ontop- und eines auf einem dreifach koordinierten Brückenplatz gebunden. Die anderen zwei befinden sich auf zweifach gebundenen Brückenplätzen. Die zweite  $p(4 \times 4)$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 9/16$  ML wurde direkt mittels STM beobachtet [Bar99]. In der Mitte der Einheitszelle befindet sich eine Vierergruppe von leicht verkippt auf direkt benachbarten ontop-Plätzen sitzenden CO-Moleküle (Abbildung 6.8 (d)). Die restlichen fünf CO-Moleküle sind auf zweifach koordinierten Brückenplätzen adsorbiert.

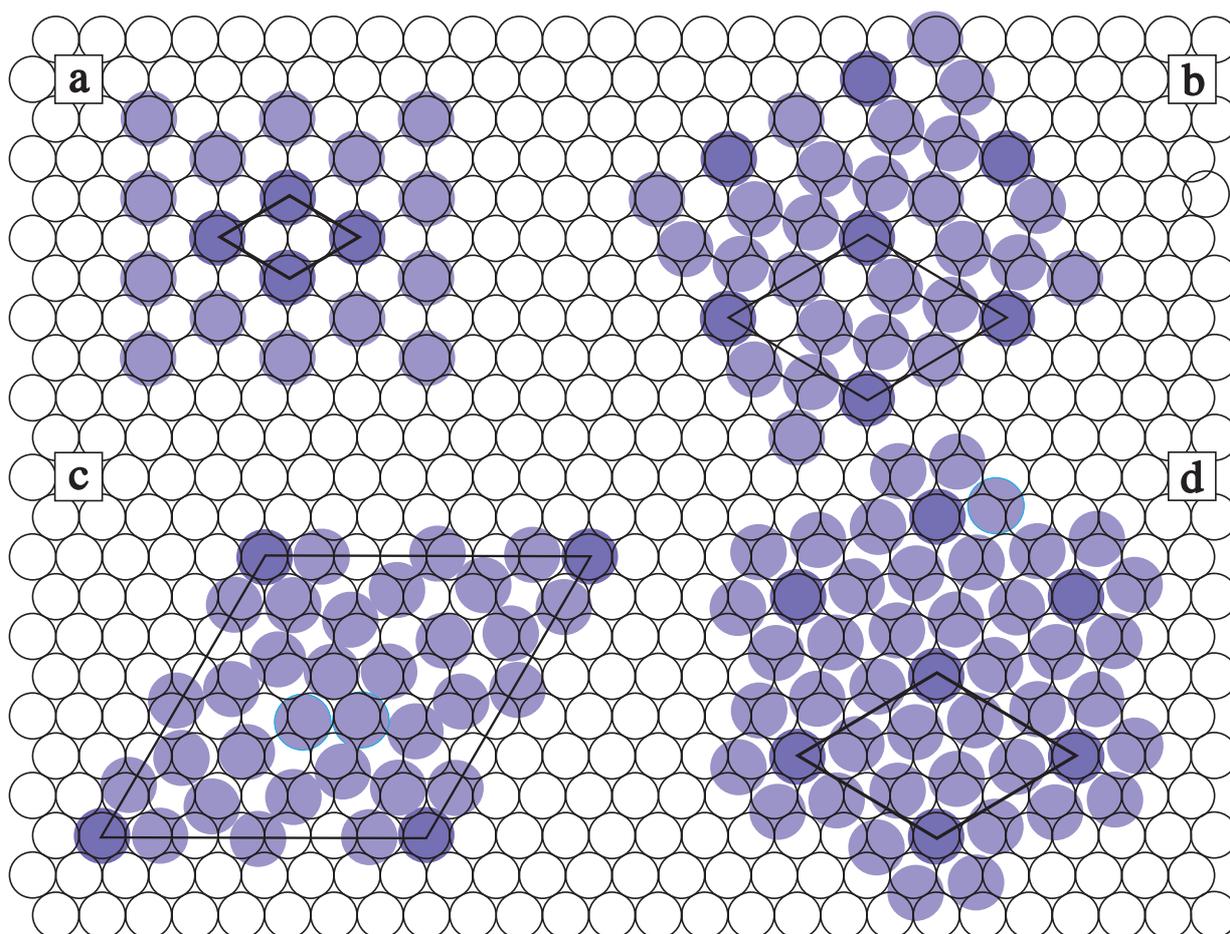


**Abbildung 6.9:** Strukturvorschläge der gemessenen LEED-Strukturen für verschiedene CO-Bedeckungen ( $\theta_{CO}$  in ML) der pseudomorphen Cu-Monolage auf Ru(0001) aus Abbildung 6.4. Die jeweilige Einheitszelle ist als Raute eingezeichnet.

- (a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/3$       (b)  $p(4 \times 4)$  bei  $\theta_{CO} = 7/16$   
 (c)  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$  bei  $\theta_{CO} = 1/2$       (d)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 7/12$



**Abbildung 6.10:** Drei mögliche Strukturvorschläge der gemessenen  $c(2\sqrt{3} \times 4)rect$ -LEED-Struktur für  $\theta_{CO} = 0,5$  ML der pseudomorphen Cu-Monolage auf Ru(0001) aus Abbildung 6.4. Die jeweilige Einheitszelle ist als Raute eingezeichnet.



**Abbildung 6.11:** Strukturvorschläge der gemessenen LEED-Strukturen für verschiedene CO-Bedeckungen ( $\theta_{CO}$  in ML) der Ru(0001)-Oberfläche aus Abbildung 6.5. Die jeweilige Einheitszelle ist als Raute eingezeichnet.

- (a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/3$  nach [Gra70]      (b)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 1/2$  nach [Pfn83b]  
 (c)  $p(7 \times 7)$  bei  $\theta_{CO} = 27/49$  (neu entdeckt)      (d)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bei  $\theta_{CO} = 7/12$  nach [Wil79]

Bezüglich der CO-Adsorption auf der Cu-Monolage gibt es bis auf das FT-IRAS-Spektrum einer gesättigten CO-Lage noch keine weiteren spektroskopischen oder geometrischen Untersuchungen. Die Angabe von Adsorbatstrukturen ist daher spekulativ, soll aber zur besseren Veranschaulichung der einzelnen Strukturen dennoch erfolgen. In Abbildung 6.9 wurden für die jeweiligen Strukturen die CO-Moleküle derart eingezeichnet, dass sie gleich verteilt auf der Cu-Monolage adsorbiert sind. Auffällig ist, dass sich die CO-Moleküle immer auf geraden Reihen befinden würden. Es ergibt sich also ein sehr hoch symmetrisches Bild. Die Einheitszelle der  $p(4 \times 4)$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 7/16$  ML würde demnach ein CO-Molekül auf einem ontop-Platz und sechs auf asymmetrischen Plätzen enthalten (Abbildung 6.9 (b)). Bei der  $c(2\sqrt{3} \times 4)\text{rect}$  bei  $\theta_{CO} = 1/2$  ML befänden sich je zwei CO-Moleküle auf einem ontop-Platz und zweifach koordinierten Brückenplatz (Abbildung 6.9 (c)). Im Falle der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 7/12$  ML (Abbildung 6.9 (d)) wären pro Einheitszelle ein CO-Molekül auf mittig und sechs asymmetrisch auf ontop-Plätzen adsorbiert, was dem Befund aus einer FT-IRAS-Messung Rechnung tragen würde, bei der nur eine Absorptionsbande bei  $2080 \text{ cm}^{-1}$  auf einer mit CO gesättigten Cu-Monolage beobachtet wurde [Hof87b, Hof87c]. Nimmt man dagegen an, dass auch bei kleineren CO-Bedeckungen als der Sättigungsbedeckung nur ein Adsorptionsplatz vorhanden wäre, so erhielte man für die  $p(4 \times 4)$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 7/16$  ML nicht das in Abbildung 6.9 (b)

gezeigte Strukturmodell, sondern das gleiche wie für die  $p(4 \times 4)$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 7/16$  ML der Cu-Multilagen (Abbildung 6.8 (b)). Bei letzter sind wie oben besprochen nur ontop-Plätze vorhanden. Auch im Falle der  $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect bei  $\theta_{CO} = 1/2$  ML auf der Cu-Monolage wäre das in Abbildung 6.9 (c) wiedergegebene Bild nicht richtig. Es ist auch hier möglich, alle CO-Moleküle auf ontop-Plätzen zu platzieren, wie dies aus Abbildung 6.10 hervorgeht. Darin ist neben der bereits in Abbildung 6.9 (c) gezeigten Einheitszelle (links) zusätzlich eine Einheitszelle eingezeichnet (rechts), bei der ein CO-Molekül mittig und die anderen drei asymmetrisch auf ontop-Plätzen adsorbiert wären. Eine gesicherte Angabe der Adsorbatstruktur von CO auf der Cu-Monolage ist nur nach der Durchführung von LEED-IV-Untersuchungen möglich.

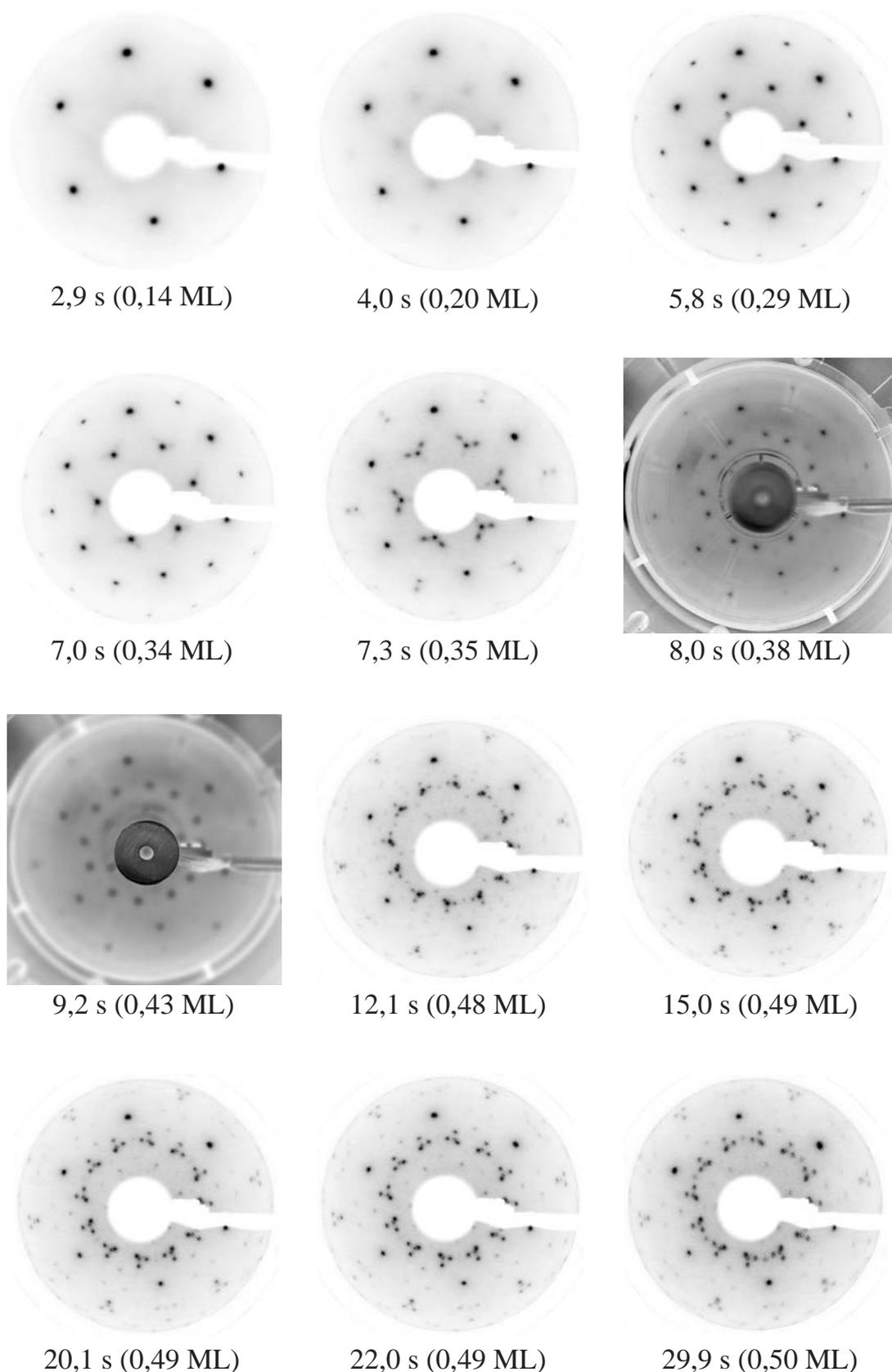
Das Interessante an der Ru(0001)-Oberfläche ist, wie bereits auch in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt wurde, dass CO für alle Bedeckungen linear gebunden ist. Da sich die Absorptionsbande der C-O-Streckschwingung mit zunehmender Bedeckung von 1980 zu 2080  $\text{cm}^{-1}$  verschiebt, kann man annehmen, dass die CO-Moleküle auf den ontop-Plätzen zunehmend asymmetrisch bzw. verkippt gebunden sind. So können in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 1/3$  ML (Abbildung 6.11 (a)) noch alle CO-Moleküle senkrecht (mittig) auf ontop-Plätzen adsorbieren [Gra70, Mad74]. In der darauf folgenden  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 1/2$  ML (Abbildung 6.11 (b)) sind dagegen von den insgesamt sechs CO-Molekülen pro Einheitszelle nur noch zwei mittig auf ontop-Plätzen gebunden, die anderen vier verkippt [Pfn83b]. Im Falle der  $p(7 \times 7)$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 27/49$  ML sind fast alle CO-Moleküle asymmetrisch auf ontop-Plätzen gebunden (Abbildung 6.11 (c)). Die Anordnung ist hier, wie auch schon in Abbildung 6.11 (b), nicht sehr symmetrisch. Sie ist lediglich achsensymmetrisch bezüglich den beiden Diagonalen der Einheitszelle und damit auch punktsymmetrisch bezüglich des Einheitszellenmittelpunktes. In der Literatur wird noch von einer weiteren  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 7/12$  ML berichtet, die wie bereits oben erwähnt nicht mit dem hier verwendeten Molekularstrahl beobachtet werden konnte. Der dazugehörige Strukturvorschlag aus [Pfn86] ist in Abbildung 6.11 (d) dargestellt. In diesem Fall sollen nur eines der sieben CO-Moleküle pro Einheitszelle mittig auf einem ontop-Platz adsorbiert sein, die anderen sechs asymmetrisch.

## 6.4 Korrelation zwischen den LEED-Strukturen und dem bedeckungsabhängigen Verlauf des Haftfaktors

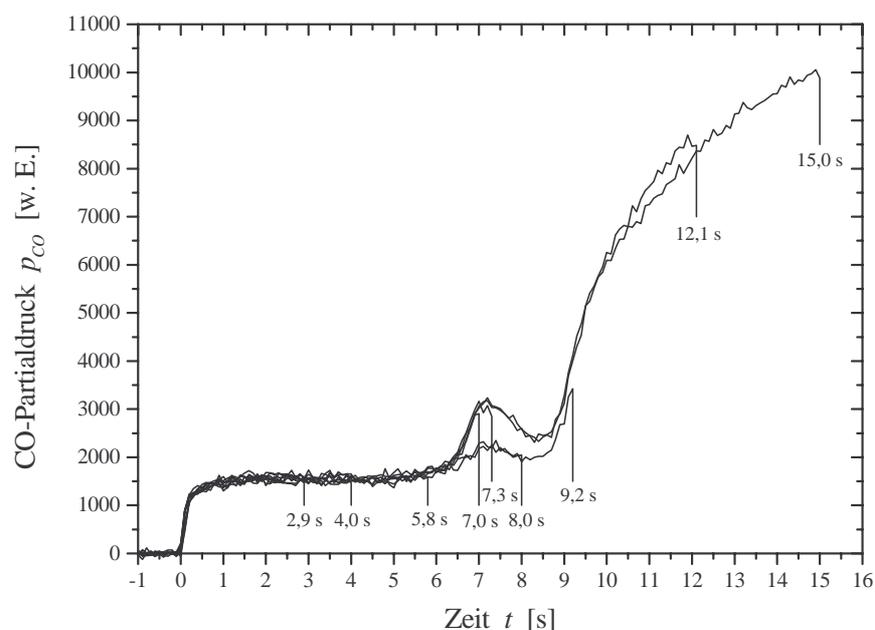
Zum Schluss soll noch versucht werden eine Korrelation zwischen den beobachteten LEED-Strukturen und dem bedeckungsabhängigen Haftfaktorverlauf von CO herzustellen. Dazu wurden in Abhängigkeit der Adsorptionszeit LEED-Muster aufgenommen. Für die Cu(111)-Multilagen sind diese in Abbildung 6.12 zu finden. Zur Bestimmung der Adsorptionszeit wurde der zeitliche Verlauf des CO-Partialdruckes  $p_{CO}$  in der Messkammer während der Adsorption aufgezeichnet. Die dabei erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Die CO-Moleküle wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert. Zur Zeit 0 wurde die Strahl-Flag geöffnet. Die Stelle, an der die jeweilige Adsorption abgebrochen wurde, d.h. die Strahl-Flag wieder geschlossen wurde, ist durch einen senkrechten Strich mit der dazugehörigen Zeitangabe gekennzeichnet. Die Zeitangaben sind auf  $\pm 0,2$  s genau. Zusätzlich ist in Klammern die jeweilige CO-Bedeckung in ML mit angegeben, wie sie sich aus der Haftfaktormessung ergab. Es fällt auf, dass für 8,0 und 9,2 s das jeweilige Minimum nicht so stark ausgeprägt ist als bei den anderen Adsorptionszeiten. Dies ist u.U. auf eine geringe Verunreinigung bzw. eine etwas niedrigere Adsorptionstemperatur zurückzuführen (vergleiche [Kne99a]).

Im oberen Teil der Abbildung 6.14 ist der bedeckungsabhängige Haftfaktor der Cu(111)-Multilagen zu sehen. Die diesbezügliche Auswertung erfolgte nach der in Kapitel 5.2.3.1 erläuterten Vorgehensweise. In Abbildung 6.14 ist neben dem bedeckungsabhängigen Haftfaktorverlauf der Cu(111)-Multilagen noch der der pseudomorphen Cu-Monolage und der Ru(0001)-Oberfläche enthalten, ebenfalls bei einer mittleren kinetischen Energie der CO-Moleküle von 0,09 eV und einer Substrattemperatur von 90 K. Die Auswertung des bedeckungsabhängigen Haftfaktors im Falle der Ru(0001)-Oberfläche erfolgte auch nach der in Kapitel 5.2.3.1 erläuterten Vorgehensweise, die der pseudomorphen Cu-Monolage nach dem in [Gem98, Kne99a] diskutierten Verfahren. Für den Anfangshaftfaktor ergab sich bei den Cu-Multilagen ein Wert von  $0,86 \pm 0,02$ , bei der Cu-Monolage von  $0,96 \pm 0,02$  und bei der Ru(0001)-Oberfläche von  $0,93 \pm 0,02$ , in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen in [Gem98, Kne99a].

Die LEED-Bilder in Abhängigkeit der Adsorptionszeit bzw. CO-Bedeckung auf der pseudomorphen Cu-Monolage und der Ru(0001)-Oberfläche sind in Abbildung 6.15 bzw. 6.16 zu finden. In Abbildung 6.14 sind wiederum die Stellen, an denen die LEED-Muster aus den Abbildungen 6.12, 6.15 und 6.16 der drei Oberflächen auftreten, jeweils durch einen senkrechten Strich mit der dazugehörigen Zeitangabe gekennzeichnet. Die Tatsache, dass sich bei einer bestimmten CO-Bedeckung die Zeitangaben bei den drei Oberflächen unterscheiden ist auf einen unterschiedlichen Fluss der CO-Teilchen im Molekularstrahl zurückzuführen. Im Falle der Cu(111)-Multilagen wurde eine Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von  $100 \mu\text{m}$  verwendet und ein CO-Fluss am Gasflussregler von  $5,0 \pm 0,2$  sccm eingestellt. Bei den anderen beiden Oberflächen kam eine Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von  $50 \mu\text{m}$  zum Einsatz und der CO-Fluss am Gasflussregler betrug  $2,0 \pm 0,2$  sccm. Die auftretenden LEED-Strukturen auf den drei genannten Oberflächen wurden bereits oben ausführlich diskutiert, sodass hier nur noch deren zeitliches Erscheinen bzw. bei welchen CO-Bedeckungen sie zu sehen sind, besprochen werden soll. Dazu ist in Abbildung 6.14 die jeweils beobachtete LEED-Struktur aus den Abbildungen 6.12, 6.15 und 6.16 auf den drei Oberflächen mit angegeben. Falls keine LEED-Struktur angegeben ist, liegt ei-



**Abbildung 6.12:** LEED-Bilder in Abhängigkeit der Adsorptionszeit (2,9-29,9 s) von CO auf den Cu(111)-Multilagen. In Klammern ist die jeweilige CO-Bedeckung in ML angegeben. Die Primärenergie der Elektronen betrug bei jeder Aufnahme 130 eV. Die CO-Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert.

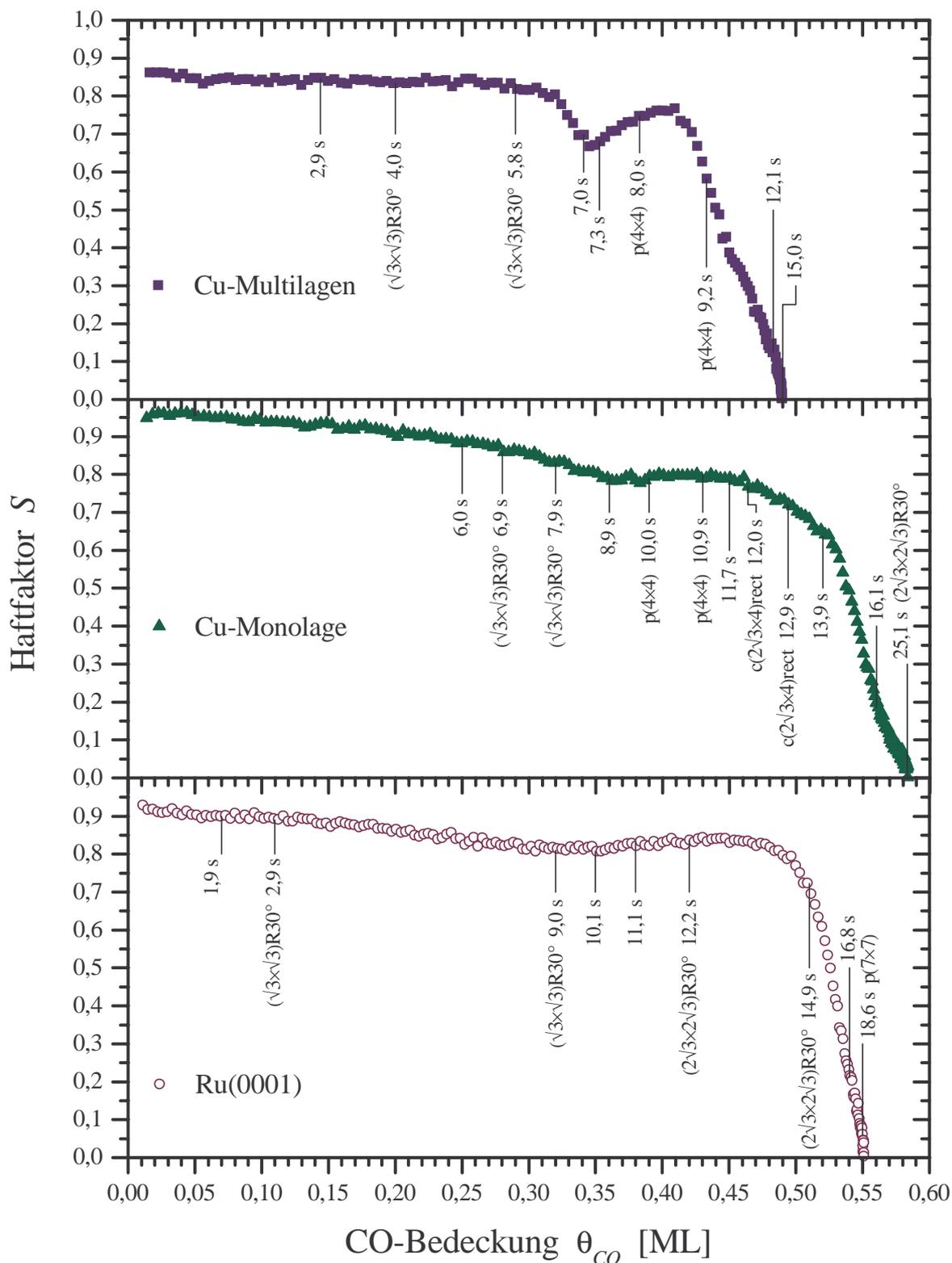


**Abbildung 6.13:** Zeitlicher Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors in Falle der Cu(111)-Multilag bei einer mittleren kinetischen Energie der CO-Moleküle von 0,09 eV und einer Substrattemperatur von 90 K. Die Stelle, an der die jeweilige Messung abgebrochen wurde, ist durch einen senkrechten Strich mit der dazugehörigen Zeitangabe gekennzeichnet.

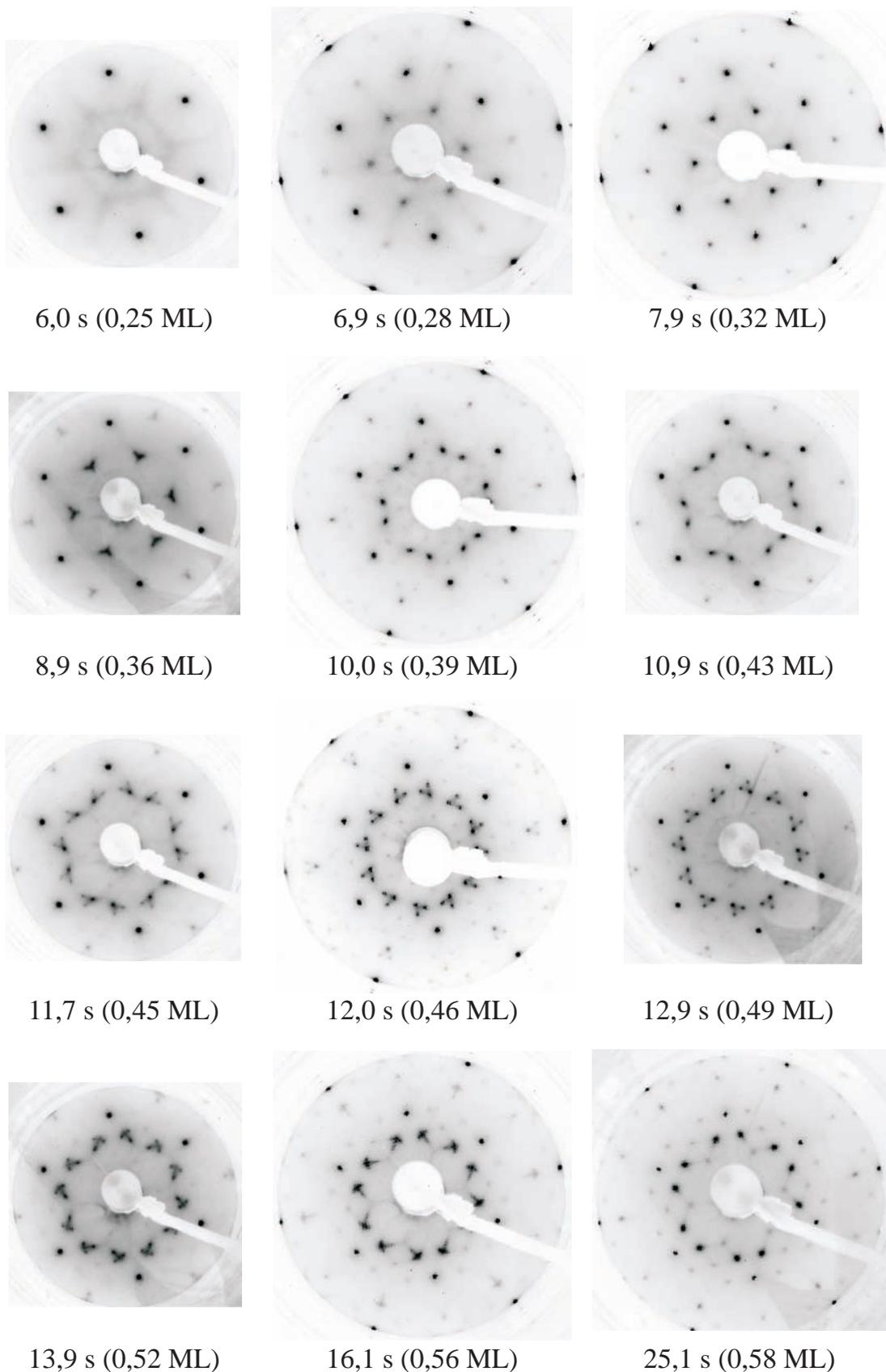
ne Superposition aus den benachbarten LEED-Strukturen bzw. eine undefiniertes LEED-Muster vor.

Im Falle der Cu(111)-Multilage ist ab einer Bedeckung von 0,2 ML (4,0 s) eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zu erkennen. In Abbildung 6.17 ist ein CO-TPD-Spektrum bei einer Adsorptionszeit von 6,8 s zu finden, welches einer CO-Bedeckung von 1/3 ML entspricht. Da die TPD-Spektren die nach den LEED-Aufnahmen gemacht wurden, in ihrer Form verändert waren, konnten nur TPD-Spektren verwendet werden, die aus einer anderen separaten Messung stammten. Deshalb unterscheiden sich die Zeitangaben bei den LEED- und TPD-Messungen. Das Wertepaar 6,8 s und 1/3 ML wurde als Grundlage für die Bedeckungseichung des Haftfaktors herangezogen. Damit ergibt sich für die Adsorptionszeit von 7,0 s eine Bedeckung von 0,34 ML. Dass die Bedeckung über 0,33 ML liegt ist mit dem entsprechenden LEED-Bild in Übereinstimmung, da die Überstrukturreflexe nicht mehr so scharf erscheinen wie bei 5,8 s (siehe Abbildung 6.12). Das Minimum im Haftfaktorverlauf wäre dann bei einer Bedeckung von 0,34-0,35 ML. Da die Werte der CO-Bedeckungen aber nur auf  $\pm 0,02$  ML genau sind, kann das Minimum im Haftfaktor auch bei einer Bedeckung von 0,33 ML liegen. Bei 7,3 s (0,35 ML) erkennt man bereits neben der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur die  $p(4 \times 4)$ -Struktur, die bei 8,0 s (0,38 ML) und 9,2 s (0,43 ML) alleine vorliegt. Erst bei einer Adsorptionszeit von etwa 30 s wird im LEED die  $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect-Struktur bei 1/2 ML beobachtet. Bei einer Adsorptionszeit von 40 s wurde im TPD eine Bedeckung von 0,50 ML gefunden (siehe Abbildung 6.17). Um die  $p(4 \times 4)$ -Struktur ( siehe Bild (g) in Abbildung 6.4) bei 9/16 ML zu präparieren musste CO 20 min. lang bei 80 K adsorbiert werden.

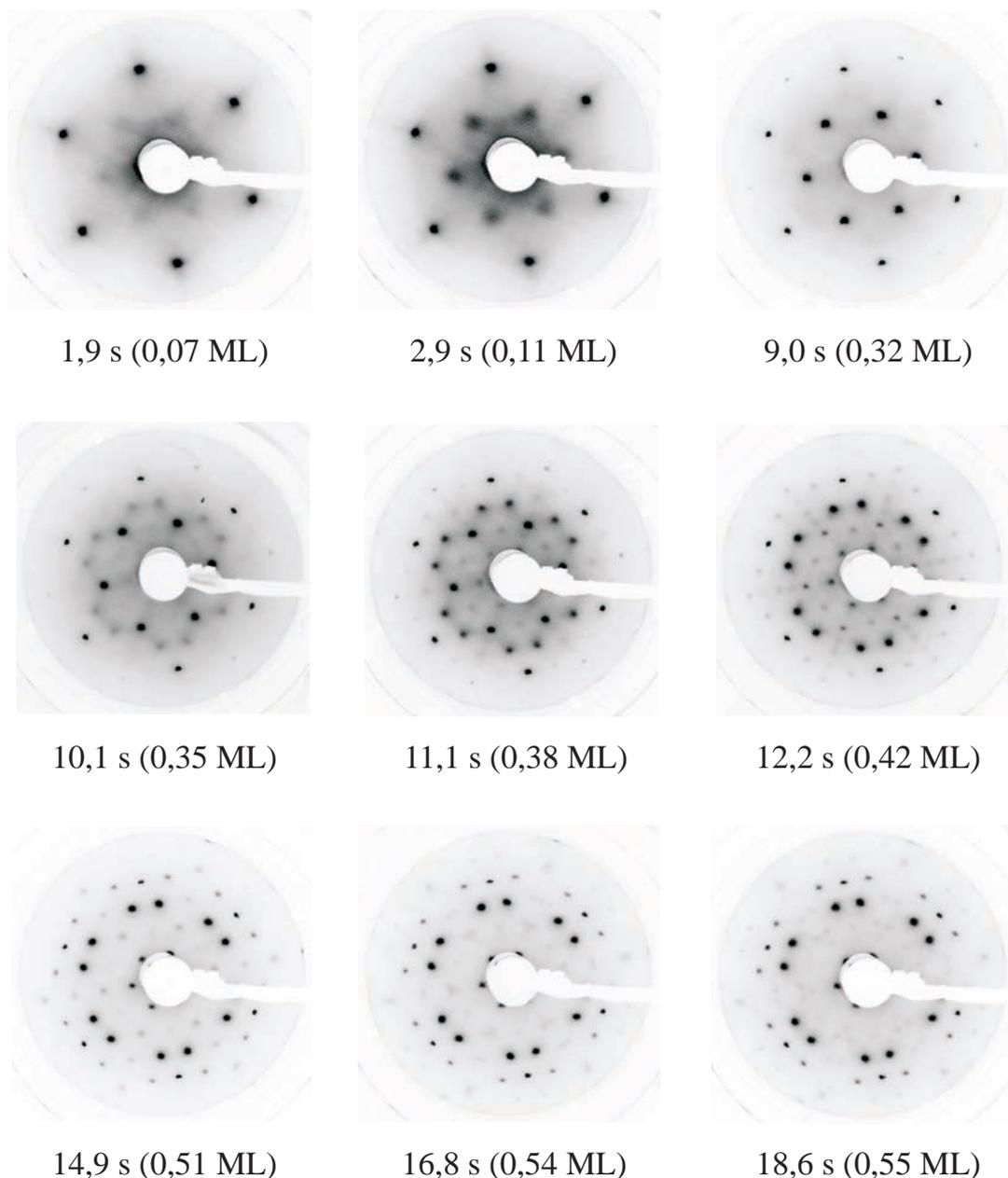
In Abbildung 6.18 ist eine Serie von CO-TPD-Spektren der pseudomorphen Cu-Monolage zu sehen. Zur Eichung der CO-Bedeckung wurde das Spektrum bei Sättigung (40s) herangezogen, da kein ausgeprägtes Desorptionsmaximum bei 1/3 ML vorliegt. Der Wert der Sättigungsbe-



**Abbildung 6.14:** Vergleich der bedeckungsabhängigen Haftfaktorverläufe der Cu(111)-Multilagen, der pseudomorphen Cu-Monolage und der Ru(0001)-Oberfläche bei einer mittleren kinetischen Energie der CO-Moleküle von 0,09 eV. Die Substrattemperatur betrug bei allen Oberflächen 90 K. Die Stellen, an denen die LEED-Muster aus den Abbildungen 6.12, 6.15 und 6.16 der drei Oberflächen auftreten, sind jeweils durch einen senkrechten Strich mit der dazugehörigen Zeitangabe gekennzeichnet. Darüber hinaus ist die jeweils beobachtete LEED-Struktur mit angegeben. Falls keine LEED-Struktur angegeben ist, liegt eine Superposition aus den benachbarten LEED-Strukturen bzw. eine undefinierte Struktur vor.



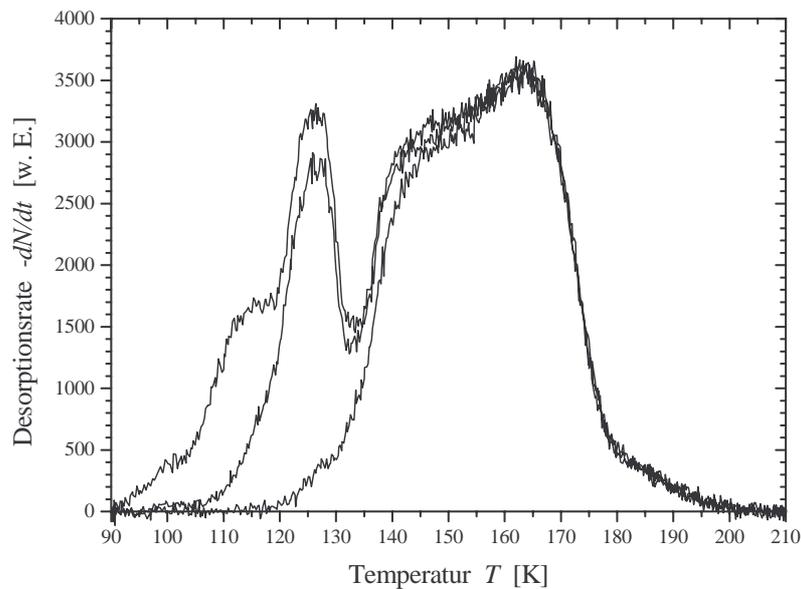
**Abbildung 6.15:** LEED-Bilder in Abhängigkeit der Adsorptionszeit (6,0-25,1 s) von CO auf der pseudo-morphen Cu-Monolage. In Klammern ist die jeweilige CO-Bedeckung in ML angegeben. Die Primärenergie der Elektronen betrug bei jeder Aufnahme 130 eV. Die CO-Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert.



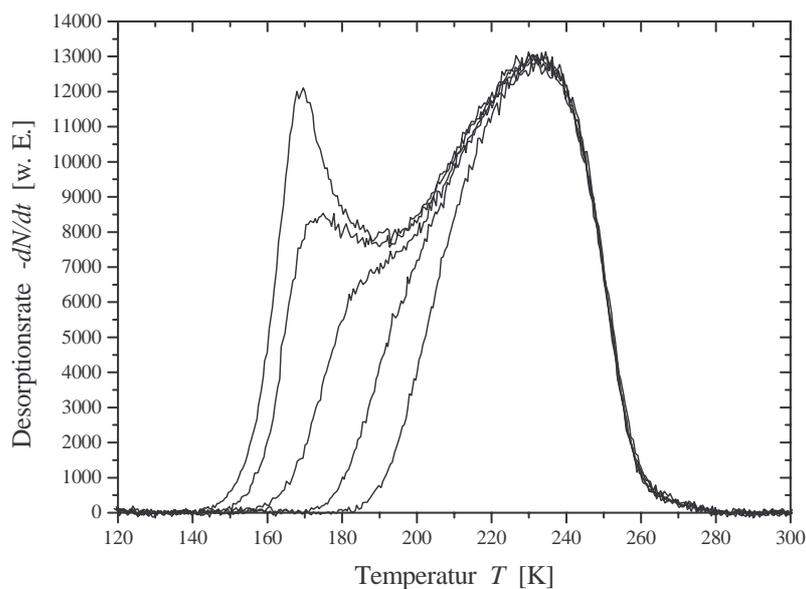
**Abbildung 6.16:** LEED-Bilder in Abhängigkeit der Adsorptionszeit (1,9-18,6 s) von CO auf Ru(0001). In Klammern ist die jeweilige CO-Bedeckung in ML angegeben. Die Primärenergie der Elektronen betrug bei jeder Aufnahme 85 eV. Die CO-Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert.

deckung beträgt  $7/12$  (siehe Abschnitt 6.3), der auch für die Bedeckungseichung bei der Haftfaktormessung herangezogen wurde. Auf der pseudomorphen Cu-Monolage ist erst ab einer CO-Bedeckung von 0,28 ML (6,9 s) eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zu erkennen (siehe Abbildung 6.15). Das Minimum im Haftfaktorverlauf (siehe Abbildung 6.14) befindet sich bei ca. 0,36 ML (8,9 s). Hier liegt auch eindeutig keine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mehr vor (siehe Abbildung 6.15). Die Bedeckungen bei der die anderen drei LEED-Strukturen zu sehen sind, können auch aus Abbildung 6.14 bzw. 6.15 entnommen werden.

Auf der Ru(0001)-Oberfläche ist bereits ab einer Bedeckung von 0,1 ML eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur im LEED zu beobachten, allerdings etwas unscharf (siehe Abbildung 6.16). Bei 9,0 s (0,32 ML) ist sie aber sehr scharf. Im bedeckungsabhängigen Haftfaktorverlauf ist nur ein



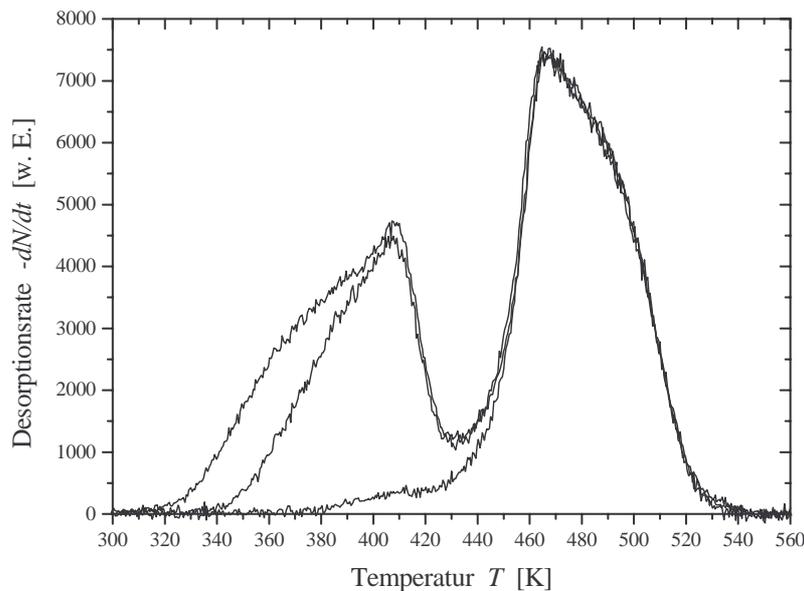
**Abbildung 6.17:** CO-TPD-Spektren für Bedeckungen von 0,33 ML (6,8 s Adsorptionszeit), 0,44 ML (9,6 s) und 0,50 ML (40 s) auf den Cu(111)-Multilaggen. Die CO-Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert.



**Abbildung 6.18:** CO-TPD-Spektren für Bedeckungen von 0,34 ML (8,3 s Adsorptionszeit), 0,40 ML (10,2 s), 0,46 ML (12,1 s) und 0,58 ML (40 s) auf der pseudomorphen Cu-Monolage. Die CO-Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert.

schwach ausgeprägtes Minimum im Bereich von 0,33-0,36 ML vorhanden (Abbildung 6.14). Der Wechsel zwischen der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ist nicht so leicht zu erkennen, da die Überstrukturreflexe der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auch in der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur enthalten sind (siehe Abbildung 6.5). Nach der TPD-Messung liegt bei einer Adsorptionszeit von 15,1 s eine CO-Bedeckung von 0,51 ML vor (Abbildung 6.19). Demnach entspricht das LEED-Bild bei 14,9 s in Abbildung 6.16 der reinen  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Erst bei Sättigung (0,55 ML) wird die  $p(7 \times 7)$ -Struktur beobachtet.

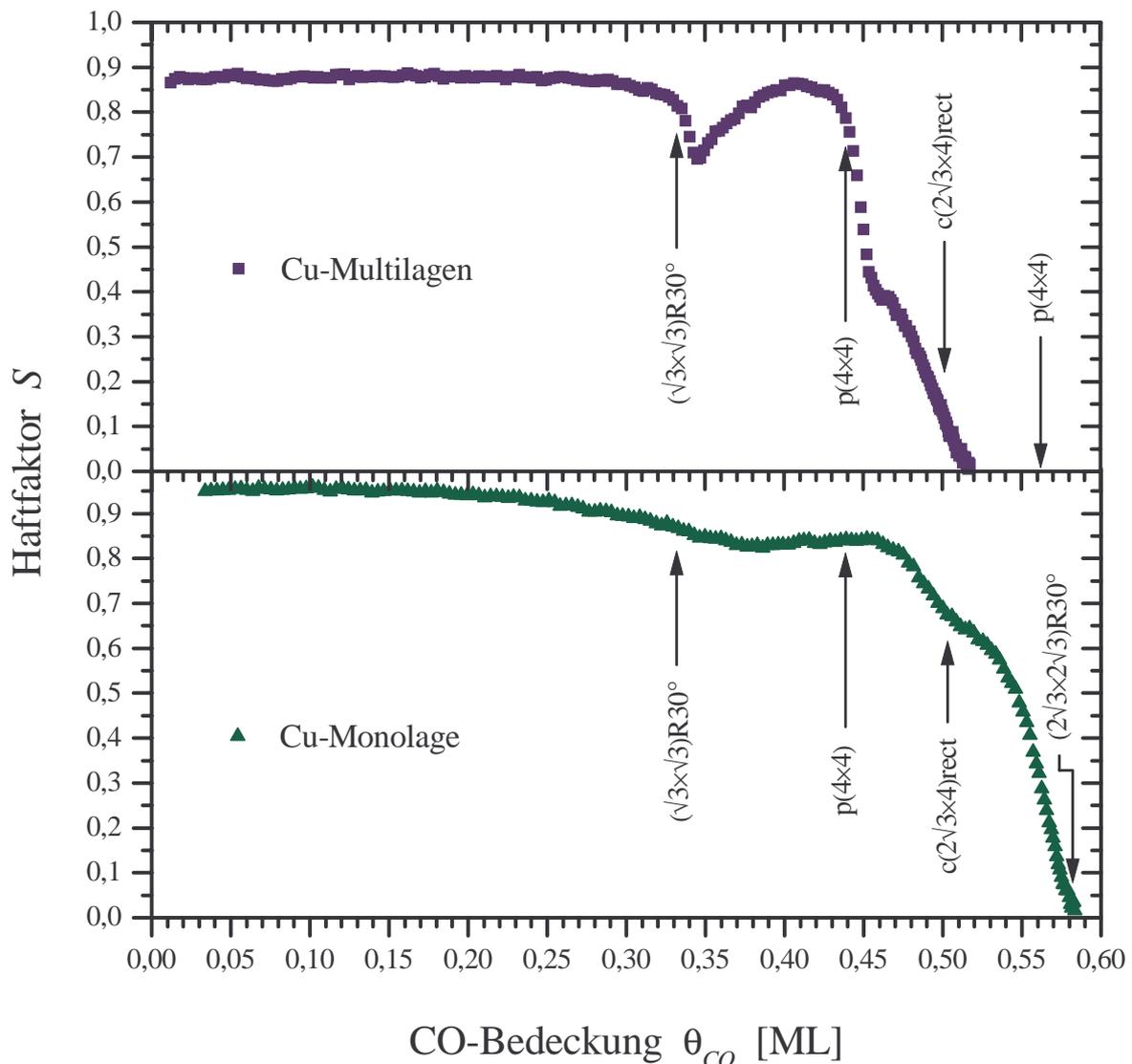
Die in den Referenzen [Gem98, Kne99a] enthaltenen bedeckungsabhängigen Verläufe des Haft-



**Abbildung 6.19:** CO-TPD-Spektren für Bedeckungen von 0,33 ML (9,0 s Adsorptionszeit), 0,51 ML (15,1 s) und 0,55 ML (90 s) auf Ru(0001). Die CO-Teilchen wurden bei einer Substrattemperatur von 90 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert.

faktors für die beiden Cu-Schichten enthalten mehr Struktur als die in Abbildung 6.14 vorgestellten Verläufe. Sie sind in Abbildung 6.20 zu sehen. Die CO-Moleküle wurden bei einer Substrattemperatur von 85 K mit Hilfe eines Molekularstrahls der Energie 0,09 eV adsorbiert. Da in den Referenzen [Gem98, Kne99a] die Sättigungsbedeckung falsch angenommen wurde (es stand keine LEED-Optik zur Verfügung), wurde die Bedeckungseichung neu durchgeführt. Im Falle der Cu-Monolage wurde die Sättigungsbedeckung auf  $7/12$  ML festgesetzt, entsprechend der beobachteten  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur bei Sättigung (siehe Abschnitt 6.3) und im Falle der Cu-Multilagen betrug die Sättigungsbedeckung 0,52 ML [Kne99c]; diese Bedeckung wurde in der vorliegenden Arbeit bei der Haftfaktormessung nicht erreicht, da hier die Adsorptionstemperatur 90 K betrug, im Vergleich zu 85 K in [Kne99c]. Die Lage der Minima im bedeckungsabhängigen Haftfaktorverlauf in Abbildung 6.20 stimmt gut mit den entsprechenden aus Abbildung 6.14 überein. In Abbildung 6.20 sind die Stellen, an der eine LEED-Struktur auftritt, jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet. Da im Falle der Cu-Multilagen die maximal erreichte Bedeckung 0,52 ML betrug, liegt die zweite  $p(4 \times 4)$ -Struktur außerhalb des Haftfaktorverlaufs, sie würde erst bei  $9/16$  ML beobachtet werden.

Charakteristisch für die Cu-Schichten ist, dass bei beiden kurz nach der CO-Bedeckung von  $1/3$  ML, d.h. unmittelbar nach der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur jeweils ein Minimum im Haftfaktorverlauf auftritt. Im Bereich der anderen LEED-Strukturen fällt der Haftfaktor stark ab, da hier die Sättigungsbedeckung erreicht wird. Das Auftreten der Minima könnte damit erklärt werden, dass, nachdem die Bedeckung für eine LEED-Struktur überschritten wird, für die weitere Adsorption Umordnungen der CO-Moleküle notwendig werden. Zu dieser Umordnung ist aufgrund der repulsiven lateralen Wechselwirkung zwischen den adsorbierten CO-Molekülen Energie nötig, was die Adsorption erschwert. Dies lässt den Haftfaktor sinken. Dieser Abfall fällt umso ausgeprägter aus, je weniger Adsorptionswärme frei wird. Daher verwundert es nicht, dass das Minimum im Falle der Cu-Multilagen am stärksten ausfällt, da die CO-Bindungsenergie hier im Vergleich zu den anderen beiden Oberflächen am geringsten ist (siehe Abschnitt 6.2). Analog dazu ist wegen der hohen Bindungsenergie auf der Ru(0001)-Oberfläche das Minimum kaum



**Abbildung 6.20:** Vergleich der bedeckungsabhängigen Haftfaktorverläufe der Cu(111)-Multilagen und der pseudomorphen Cu-Monolage auf Ru(0001) bei einer mittleren kinetischen Energie der CO-Moleküle von 0,09 eV aus den Referenzen [Gem98, Kne99a]. Die Substrattemperatur betrug bei den beiden Cu-Schichten 85 K. Die Stelle, an der eine LEED-Struktur auftritt, ist jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet.

ausgeprägt (Abbildung 6.14). Der Wiederanstieg des Haftfaktors kann damit erklärt werden, dass der Übergang in eine neue Adsorbatstruktur die Übergangsrate vom Precursor-Zustand in den chemisorbierten Zustand erhöht. So ergibt sich z.B im Falle der Cu(111)-Multilagen durch den Übergang von der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - in die  $p(4 \times 4)$ -Struktur durch die Bildung von 3er-Gruppen eine offenere Struktur (siehe Abbildung 6.8). Es wird somit für Teilchen im extrinsischen Precursor-Zustand leichter einen freien Adsorptionsplatz zu finden [Ret96]. Ferner wird durch die offenere Struktur die repulsive laterale Wechselwirkung reduziert, was den Haftfaktor auch wieder ansteigen lässt [Kne99a].

Ein anderer Erklärungsansatz ist, dass das Minimum den Wechsel von einem Adsorptionszustand (bzw. -struktur) in den nächsten Adsorptionszustand (bzw. -struktur) kennzeichnet. Ein Minimum im Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors tritt dann auf, wenn die Adsorptionsrate in den ersten Zustand stärker abnimmt als die Adsorptionsrate in den zweiten Zustand zunimmt und somit weniger Teilchen adsorbiert werden, was den Haftfaktor kurz einbrechen

lässt. Der Umstand das die Adsorptionsrate in den zweiten Zustand langsam zunimmt, könnte damit erklärt werden, dass dieser erst durch das Vorhandensein des ersten Zustandes entsteht. Da die Adsorptionrate in den zweiten Zustand immer mehr zunimmt, steigt auch der Haftfaktor wieder an [Fro00]. Weil nun jeder Adsorptionszustand mit einer eigenen LEED-Struktur verbunden ist, zeigt das Minimum im Haftfaktorverlauf auch den Wechsel von zwei aufeinander folgenden LEED-Strukturen an.

Es könnten aber auch Phononen bei der Adsorption eine wichtige Rolle spielen. Um ein aussagekräftiges Adsorptionsmodell zu erhalten, müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, auch theoretischer Art.

---

## Zusammenfassung

In der Oberflächen- und Materialforschung ist die gezielte Modifikation der chemischen Eigenschaften bimetallischer Oberflächen von großem Interesse, besonders im Hinblick auf Oberflächenreaktionen, welche relevant sind für katalytische Anwendungen. Wegen der großen Bedeutung von CO als Modell-Adsorbat in der Oberflächenforschung und Katalyse wurde dessen Wechselwirkung mit Metallschichtsystemen sehr detailliert untersucht. Unter Ultrahochvakuumbedingungen adsorbiert und desorbiert CO auf allen bisher untersuchten Metallschichtsystemen reversibel in molekularer Form, d.h. ohne dass es beim Heizen des Substrats dissoziiert. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Messungen auf reaktivere bimetallische Oberflächen auszudehnen. Da sich CO auf Cr(110)-Oberflächen zersetzt, vermuteten wir, dass dies auch auf ultradünnen Cr-Schichten der Fall sein müsste.

Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb mit dem Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf bimetallischen Cr/Ru- und Cu/Ru-Schichten. Dieses wurde mittels TPD-, Haftfaktor-, STM- und LEED-Messungen untersucht. Die Adsorbatstrukturen von CO auf Cu(111)- und Ru(0001)-Oberflächen wurde zwar bereits mittels LEED bestimmt, aber es konnten dabei manche Strukturen nicht eindeutig identifiziert werden, weshalb sie im Rahmen dieser Arbeit nochmals unter die Lupe genommen wurden. Außerdem wurden die noch nicht bekannten Adsorbatstrukturen von CO auf einer pseudomorphen Cu-Monolage auf Ru(0001) bestimmt. Ferner wird auf die Präparation der bimetallischen Schichten eingegangen. Während das Wachstum der Cu/Ru-Schichten bereits von anderer Seite untersucht wurde, war bezüglich des Wachstums von Chrom auf Ru(0001)-Oberflächen lediglich das Wachstum auf einem 120 Å dicken hcp(0001) Ru-Filmen bei Raumtemperatur (300 K) bekannt. So mussten, bevor die Adsorptions- und Desorptionsmessungen von CO auf Cr/Ru-Schichten durchgeführt werden konnten, die Wachstumsmodi von Chrom diesmal direkt auf einem Ru(0001)-Kristall bei noch anderen Tem-

peraturen als 300 K bestimmt werden. Dies geschah mit Hilfe von AES-, LEED-, STM- und TPD-Messungen. Ziel war es dabei, definierte Cr-Schichten auf Ruthenium(0001) herzustellen.

### **Wachstum von Chrom auf Ru(0001)**

Bei einer Substrattemperatur von 90 K bleiben, wegen der vernachlässigbaren Diffusion der Chromatome, diese auf der Ru(0001)-Oberfläche an der Stelle haften, wo sie auf die Oberfläche auftreffen ("hit and stick"). In [Alb98b, Alb98a] wird berichtet, dass Chrom bei Raumtemperatur bis zur fünften Lage zweidimensional, d.h. lagenweise aufwächst. Die hier durchgeführten STM-Messungen zeigten allerdings, dass kein strenges lagenweises Wachstum vorliegt, sondern dass sich breite, niedrige, unregelmäßige Inseln bilden, die sehr schnell zusammen wachsen. Beim Übergang zu 500 K bilden sich regelmäßige, terrassenförmige Inseln aus, die bei weiterer Temperaturerhöhung auf 700 K in regelmäßige Kristallite übergehen. Das Wachstum bei 700 K erfolgt nach dem Stranski-Krastanov-Modus. Weiter wurde durch LEED-Messungen gezeigt, dass die erste Cr-Lage pseudomorph aufwächst und ab der zweiten Lage sich bcc(110)-ähnliche Inseln (Kristallite) bilden. Ab einer Substrattemperatur von über 900 K tritt Legierungsbildung ein. Bei einer Präparationstemperatur von 1000 K blieben für nominale Cr-Bedeckungen über 2 ML die Cr- und Ru-Auger-Signale und auch die CO-TPD-Spektren unverändert, was bedeutet, dass sich hier die obersten Lagen in ihrer Zusammensetzung nicht mehr verändern. Es konnte daher neben der pseudomorphen Cr-Monolage bei 700 K noch eine weitere wohldefinierte Schicht bei 1000 K hergestellt werden, und zwar eine Cr-Ru-Oberflächenlegierung mit 34 % Cr-Anteil, wie aus STM-Messungen hervorging.

### **Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf dem System Cr/Ru(0001)**

TPD-Messungen ergaben, dass durch die Anwesenheit von Chrom auf dem Ru-Kristall die adsorbierten CO-Moleküle beim Hochheizen sowohl molekular als auch rekombinativ desorbieren, und das bei allen Präparationstemperaturen. Das System Cr/Ru ist nach meiner Kenntnis das erste bimetallische Schichtsystem, das dieses Verhalten zeigt. Die reaktivsten Cr-Schichten werden bei einer Präparationstemperatur von 90 K erhalten. So steigt hier der relative Anteil an rekombinativer Desorption von CO mit der Cr-Bedeckung steil an und erreicht bei einer nominalen Cr-Bedeckung von 2 ML einen Wert von 78 %. Dies dürfte daran liegen, dass in diesem Fall sehr rauhe Schichten erhalten werden. Ferner ist die Sättigungsbedeckung von CO hier um etwa 30 % höher als bei den anderen Schichten.

Bei 700 K steigt der rekombinative Anteil nur bis zu einer nominalen Cr-Bedeckung von 1 ML an, und zwar auf einen Wert von 47 %, und bewegt sich für höhere Cr-Bedeckungen im Bereich von 41-46 %. Ferner ergaben TPD-Messungen auf der pseudomorphen Monolage, dass bis zu einer CO-Bedeckung von etwa 0,25 ML nur rekombinative Desorption stattfindet und erst bei höheren Bedeckungen die zusätzlich adsorbierten CO-Moleküle molekular desorbieren. Dieses Verhalten ist ähnlich dem Desorptionsverhalten von CO auf Cr(110)-Kristallen. Man kann daher spekulieren, dass auf den Cr-Schichten bis zu einer Bedeckung von 0,25 ML die CO-Moleküle wie auf der Cr(110)-Oberfläche liegend, d.h. mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche adsorbieren [Shi84]. Da nun die CO-Moleküle mit beiden Enden an die Oberfläche gebunden sind, wird jeweils die Bindung zwischen den C- und O-Atom gelockert. Beim Hochheizen bricht die geschwächte C-O-Bindung auf und das CO-Molekül dissoziiert, um dann bei weiterem Hochheizen rekombinativ zu desorbieren. Für CO-Bedeckungen von mehr als 0,25 ML können nun aus Platzgründen nicht mehr alle CO-Moleküle liegend adsorbieren und so müssen mit zuneh-

mender CO-Bedeckung immer mehr CO-Moleküle aufrecht stehend adsorbiert werden. Die C-O-Bindung der stehenden CO-Moleküle wird nicht gelockert, weshalb diese molekular desorbieren.

Im Falle der Präparation bei 1000 K, also bei Vorliegen einer Cr-Ru-Oberflächenlegierung, findet erst ab einer nominalen Cr-Bedeckung von etwa 0,5 ML auch rekombinative Desorption statt. Der Anteil steigt bis auf 18 % bei 2 ML Cr an. Für höhere Cr-Bedeckungen bleibt dieser Wert konstant, da sich die CO-TPD-Spektren wie oben erwähnt aufgrund der Legierungsbildung auch nicht mehr verändern.

Auf der pseudomorphen Cr-Monolage und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung mit 34 % Cr-Anteil wurden, um einen näheren Einblick in die Adsorptionskinetik zu bekommen, noch Haftfaktormessungen nach der Methode von King und Wells durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Abhängigkeit des Anfangshaftfaktors mit der kinetischen Energie der auftreffenden CO-Moleküle im Falle der Cr-Ru-Oberflächenlegierung ähnlich zu der auf der Ru(0001)-Oberfläche ist. Der Anfangshaftfaktor auf der Cr-Ru-Oberflächenlegierung fällt annähernd linear von 0,94 bei einer Energie von 0,092 eV auf 0,60 bei 2,15 eV ab. Im Falle der Ru(0001)-Oberfläche sind die entsprechenden Werte für den Anfangshaftfaktor 0,93 und 0,58. Es handelt sich in beiden Fällen um eine nicht aktivierte Adsorption, da der Anfangshaftfaktor hoch ist und nicht von der Temperatur abhängt. Dies ist auch bei der pseudomorphen Cr-Monolage der Fall. Allerdings ist hier der Verlauf der Energieabhängigkeit des Anfangshaftfaktors ein anderer. Der Anfangshaftfaktor fällt anfänglich von 0,91 bei 0,092 eV auf 0,80 bei 0,37 eV ab und bleibt für höhere kinetische Energien der CO-Moleküle nahezu konstant. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass neben dem nicht-aktivierten Adsorptionskanal noch ein zweiter aktivierter Adsorptionsprozess beteiligt ist. So könnten ab einer Energie von 0,4 eV die auftreffenden CO-Moleküle auf der sehr reaktiven Cr-Monolage direkt dissoziieren und dabei die komplette kinetische Energie verlieren.

Für niedrige kinetische Energien (0,092 eV) der CO-Moleküle ist bei der pseudomorphen Cr-Monolage und der Cr-Ru-Oberflächenlegierung (mit 34 % Cr-Anteil), wie bei der Ru(0001)-Oberfläche die Adsorption Precursor-assistiert. Mit größer werdender kinetischer Energie der CO-Moleküle geht der bedeckungsabhängige Verlauf des Haftfaktors von Precursor-assistierter zu Langmuir-artiger Adsorption über. Dieser Übergang ist bei der Cr-Monolage bei einer kinetischen Energie von ca. 0,6 eV vollzogen, während die CO-Adsorption bei der Cr-Ru-Oberflächenlegierung und Ru(0001)-Oberfläche erst ab einer Energie von etwa 2 eV nur noch über den direkten Adsorptionskanal erfolgt. Da es sich bei allen drei Oberflächen um eine nicht-aktivierte molekulare Adsorption handelt (siehe oben), ist die Existenz eines intrinsischen Precursor-Zustandes unwahrscheinlich. Der Einfluss der Substrattemperatur ist auf den beiden Cr-Schichten nicht sehr groß, obwohl mit steigender Temperatur die Desorptionsrate aus dem extrinsischen Precursor-Zustand zunimmt.

STM-Messungen mit atomarer Auflösung und chemischen Kontrast bei einer Substrattemperatur von 300 K zeigten eindeutig, dass die CO-Moleküle im Falle der Cr-Ru-Oberflächenlegierung fast ausschließlich auf Ru-Plätzen adsorbieren. Es konnte ferner festgestellt werden, dass der Anteil an besetzten Ru-Plätzen mit der Zahl der Cr-Nachbarn des jeweiligen Ru-Platzes zunimmt. Ob dies auf einen Liganden-Effekt zurückzuführen ist, kann wegen der bei 300 K bereits einsetzenden Diffusion der CO-Moleküle auf der Legierungsoberfläche nicht eindeutig gesagt werden. Um eine zuverlässige Aussage diesbezüglich treffen zu können, müssen analoge Messungen bei tieferen Temperaturen als 300 K durchgeführt werden.

### LEED- und Haftfaktormessungen von CO auf dem System Cu/Ru(0001)

Auf dem System Cr/Ru konnten bei LEED-Messungen keine CO-Überstrukturen beobachtet werden, d.h. hier liegen keine geordneten CO-Adsorbatlagen vor. Geordnete CO-Lagen existieren allerdings auf der Ru(0001)-Oberfläche, sowie auch auf der pseudomorphen Cu-Monolage und auf einer relaxierten Cu(111)-Multilage auf Ru(0001)-Kristallen. Bei einer CO-Bedeckung  $\theta_{CO}$  von  $1/3$  ML ist auf allen drei Oberflächen eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zu sehen. Auf den beiden Cu-Lagen ist bei  $\theta_{CO} = 7/16$  ML eine  $p(4 \times 4)$ -Struktur und bei  $\theta_{CO} = 1/2$  ML eine  $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect-Struktur vorhanden. Im Falle der Cu-Monolage wurde bei der Sättigungsbedeckung von  $9/16$  ML CO wieder eine  $p(4 \times 4)$ -Struktur beobachtet, während auf der Cu-Multilage die gesättigte CO-Adsorbatlage bei  $7/12$  ML als  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorliegt. Auf der Ru(0001)-Oberfläche konnten neben der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei  $\theta_{CO} = 1/3$  ML noch zwei weitere LEED-Strukturen ausfindig gemacht werden und zwar bei  $\theta_{CO} = 1/2$  ML eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und bei  $\theta_{CO} = 27/49$  ML eine  $p(7 \times 7)$ -Struktur. In den Referenzen [Wil79, Pfn86] wurde für  $\theta_{CO} = 7/12$  ML nochmals von einer  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur berichtet, die hier aber nicht beobachtet werden konnte.

Auffällig ist, dass im bedeckungsabhängigen Verlauf des Haftfaktors auf allen drei Oberflächen bei tiefen Substrattemperaturen (90 K) und niedrigen kinetischen Energien (0,09 eV) Minima bzw. Wendepunkte vorhanden sind. Unmittelbar vor deren Erscheinen im bedeckungsabhängigen Haftfaktorverlauf wird die vollständige Ausbildung einer LEED-Struktur beobachtet. Das Vorhandensein der Minima bzw. Wendepunkte, d.h. der kurzzeitige Einbruch des Haftfaktors, könnte auf die Umordnung der CO-Moleküle zwischen den jeweiligen LEED-Überstrukturen oder auf den Wechsel von einem Adsorptionszustand in den nächsten Adsorptionszustand zurückzuführen sein.

#### Ausblick

Das Auftreten der Minima bzw. Wendepunkte im Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors bei den Cu-Schichten ist ein interessantes Phänomen, das eine weitere Zuwendung verdient. Es sind bisher nur spektroskopische Daten auf der Ru(0001)- und auf Cu(111)-Oberfläche erhältlich. Deshalb wäre es gut auch auf den anderen hier betrachteten Oberflächen spektroskopische Untersuchungen durchzuführen, um nähere Informationen über den Adsorptionsprozess zu erhalten. Wichtig wäre es z.B. in Abhängigkeit der Adsorbatbedeckung die jeweils belegte Platzart zu kennen. Zusätzliche Datensätze und theoretische Untersuchungen sind bei der Aufstellung eines aussagekräftigen Adsorptionsmodells unerlässlich. Die bisher aufgestellten Adsorptionsmodelle beinhalten zu vereinfachende Grundannahmen, um allgemein gültig zu sein, besonders diejenigen hinsichtlich des Anfangshaftfaktors. Da Cr-Kristalle bis zur Néel-Temperatur  $\theta_N = 150^\circ\text{C}$  [May70c] antiferromagnetisch sind (für Temperaturen größer  $\theta_N$  paramagnetisch) und die pseudomorphe Cr-Monolage auf hexagonalem Ru(0001)-Kristall dies nicht sein kann, wäre es sehr interessant die magnetischen Eigenschaften der Cr-Monolage zu studieren. Die sehr hohe Reaktivität der Cr/Ru-Schichten eröffnet es einem, auf diesen Oberflächen einfache Reaktionen ablaufen zu lassen. Das bimetallische System Cr/Ru ist es sicherlich wert noch eingehender untersucht zu werden.

# Literaturverzeichnis

- [Alb98a] M. Albrecht, J. Köhler, K. Friemelt, E. Bucher, *Surf. Sci.*, **415** (1998) 170.
- [Alb98b] M. Albrecht, J. Pohl, H. Wider, E. U. Malang, J. Köhler, K. Friemelt, E. Bucher, *Surf. Sci.*, **397** (1998) 354.
- [Alb03] M. Albrecht, Fakultät für Physik, Universität Konstanz, persönliche Mitteilung (2003).
- [Ame63] *American Institut of Physics Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill (1963).
- [And65] J. B. Anderson, J. B. Fenn, *Phys. Fluids*, **8** (1965) 780.
- [And74] J. B. Anderson, O. F. Hagen, J. L. Potter, R. I. Soloukhin, *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Bd. 4, Marcel Dekker (1974).
- [Aru91] C. R. Arumainayagam, M. C. McMaster, R. J. Madix, *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 2461.
- [Ash66] H. Ashkenas, F. S. Sherman, *Rarefied Gas Dynamics 4*, Bd. 2, J. H. de Leeuw, Academic Press (1966) 84.
- [AST92] P. ASTM, Hg., *Annual Book of ASTM Standards, Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures*, Bd. Vol. 03.06 (1992).
- [Aue88] D. J. Auerbach, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Bd. I, G. Scoles, Oxford University Press (1988) 362.
- [Aug25] P. Auger, *J. Phys. Radium*, **6** (1925) 205.
- [Bai92] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, Springer Verlag (1992).
- [Bar61] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **6** (1961) 57.
- [Bar99] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Surf. Sci.*, **432** (1999) L621.
- [Bas81] D. Bassi, A. Boschetti, S. Marchetti, G. Scoles, M. Zen, *J. Chem. Phys.*, **74** (1981) 2221.
- [Bau58] E. Bauer, *Z. Kristallogr.*, **110** (1958) 372.
- [Bau75] E. Bauer, F. Bonzcek, H. Popp, G. Todd, *Surf. Sci.*, **53** (1975) 87.
- [Bec55] E. W. Becker, I. Bier, H. Burghoff, *Z. Naturforsch. A*, **10** (1955) 7.
- [Bec56a] E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes, *Z. Phys.*, **146** (1956) 333.

- [Bec56b] E. W. Becker, W. Henkes, *Z. Phys.*, **146** (1956) 320.
- [Bei81] H. Beijerinck, N. Vester, *Physica*, **111C** (1981) 327.
- [Ber92] H. F. Berger, Dissertation, Technische Universität Graz (1992).
- [Ber00a] B. Berenbak, Dissertation, Freie Universität Amsterdam (2000).
- [Ber00b] B. Berenbak, B. Riedmüller, D. A. Butler, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, S. Stolte, A. W. Kleyn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 919.
- [Bes98] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, J. K. Nørskov, I. Steensgaard, *Science*, **279** (1998) 1913.
- [Bib84] J. P. Biberian, M. A. van Hove, *Surf. Sci.*, **138** (1984) 361.
- [Bie60] K. Bier, *Z. Naturforsch.*, **15a** (1960) 714.
- [Bie61] K. Bier, B. Schmidt, *Z. Angew. Phys.*, **13** (1961) 34.
- [Bis69] H. E. Bishop, J. C. Riviere, *Surf. Sci.*, **17** (1969) 462.
- [Bos74] U. Bossel, R. David, M. Faubel, K. Winkelmann, *Rarefied Gas Dynamics*, Bd. 8, K. Karamcheti, Academic Press (1974) 235.
- [Bow79] M. Bowker, D. A. King, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75** (1979) 2100.
- [Bra97] J. Braun, K. L. Kostov, G. Witte, C. Wöll, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 8262.
- [Bri83] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley (1983).
- [Bro24] L. de Broglie, *Phil. Mag.*, **47** (1924) 446.
- [Bru79] G. Brusdeylins, H. D. Meyer, *Rarefied Gas Dynamics II*, Bd. 2, R. Campargue, CEA, Paris (1979) 919.
- [Bur76] J. J. Burton, E. S. Machlin, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (21) (1976) 1433.
- [Cam90] C. T. Campbell, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41** (1990) 775.
- [Car75] T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger spectroscopy*, Plenum Press (1975).
- [Cas81] A. Cassuto, D. A. King, *Surf. Sci.*, **102** (1981) 388.
- [Cha78] C. M. Chang, R. Aris, W. H. Weinberg, *Appl. Surf. Sci.*, **1** (1978) 360.
- [Che93] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press (1993).
- [Chr91] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer (1991).
- [Chr97] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Shriver, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 5822.

- [Cre01] C. Crespos, H. F. Busnengo, W. Dong, A. Salin, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 10954.
- [Cri66] S. Crist, P. M. Sherman, D. R. Glass, *AIAA J.*, **4** (1966) 68.
- [Cum97] P. J. Cumpson, M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, **25** (1997) 430.
- [Dav76] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries (1976).
- [D'E87] M. P. D'Evelyn, H.-P. Steinrück, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **180** (1987) 47.
- [Den03] R. Denecke, B. Tränkenschuh, M. P. Engelhardt, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **532-535** (2003) 173.
- [Ece88] M. Ece, R. W. Vook, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (3) (1988) 1036.
- [Eng02] M. P. Engelhardt, T. Fuhrmann, G. Held, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **512** (2002) 107.
- [Ert85] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH (1985).
- [Eve99] J. K. Eve, E. M. McCash, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 575.
- [Eve02] J. K. Eve, E. M. McCash, *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002) 202.
- [Fel91] P. Felder, Dissertation, ETH Zürich (1991).
- [Feu82] P. Feulner, D. Menzel, *Phys. Rev. B*, **25** (1982) 4295.
- [For84] P. Forzatti, M. Borghesi, I. Pasquon, E. Tronconi, *Surf. Sci.*, **137** (1984) 595.
- [Fra49] F. Frank, J. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. A*, **198** (1949) 205.
- [Fro93] H. Froitzheim, P. Schenk, G. Wedler, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11** (2) (1993) 345.
- [Fro00] H. Froitzheim, persönliche Mitteilung (2000).
- [Fuh00] T. Fuhrmann, Diplomarbeit, Universität Erlangen (2000).
- [Gau01] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Buš, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 036103-1.
- [Gem98] J. Gemeinhardt, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998).
- [Gla41] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Process*, McGraw-Hill (1941).
- [Gün91] H. J. Güntherrodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I-III*, Springer Verlag (1991).
- [Gom75] R. Gomer, *Solid State Phys.*, **30** (1975) 93.
- [Goo94] D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, **299/300** (1994) 837.
- [Gor78] R. Gorte, L. D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **76** (1978) 559.

- [Gra70] J. T. Grant, T. W. Haas, *Surf. Sci.*, **21** (1970) 76.
- [Gri80] E. K. Grimmelmann, J. C. Tully, M. J. Cardillo, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 1039.
- [Gri90] W. H. Gries, W. Werner, *Surf. Interface Anal.*, **16** (1990) 149.
- [Gro95] A. Gross, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (14) (1995) 2718.
- [Gro96] A. Gross, S. Wilke, M. Scheffler, *Surf. Sci.*, **357/358** (1996) 614.
- [Gro97] A. Gross, M. Scheffler, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15** (1997) 1624.
- [Gro03] A. Gross, A. Eichler, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. Lett.* (2003) (eingereicht).
- [Gru97] E. L. D. Gruber, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1997).
- [Hag81] O. F. Hagen, *Surf. Sci.*, **106** (1981) 101.
- [Hag87] O. F. Hagen, *Z. Phys. D*, **4** (1987) 291.
- [Ham96] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 837.
- [Hay64] D. O. Hayward, B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths (1964).
- [Hay85] B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **155** (1985) 553.
- [Hel89] G. Held, Diplomarbeit, Technische Universität München (1989).
- [Hel98] G. Held, W. Sklarek, M. Mayan, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **402-404** (1998) 322.
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner (1994).
- [Hen96] D. Henning, M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 10344.
- [Hof87a] F. M. Hoffmann, J. Paul, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 1857.
- [Hof87b] F. M. Hoffmann, J. Paul, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 2990.
- [Hof87c] F. M. Hoffmann, J. Paul, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 1857.
- [Hof00] W. A. Hofer, J. Redinger, A. Biedermann, P. Varga, *Surf. Sci.*, **466** (2000) L795.
- [Hol79] P. Hollins, J. Pritchard, *Surf. Sci.*, **89** (1979) 486.
- [Hol80] P. Hollins, J. Pritchard, *Surf. Sci.*, **99** (1980) L389.
- [Hou86] J. E. Houston, C. H. F. Peden, D. S. Blair, D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, **167** (1986) 427.
- [Hug87] H. Hugoniot, *J. de l'Ecole Polyt.*, **57** (1887) 1.
- [Int62] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, The Kynoch Press (1962).
- [Jab88] A. Jablonski, H. Ebel, *Surf. Interface Anal.*, **11** (1988) 627.
- [Jab93] A. Jablonski, C. J. Powel, *Surf. Interface Anal.*, **20** (1993) 771.

- [Jon90] A. M. de Jong, J. W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.*, **233** (1990) 355.
- [Jun78] Y. Jungnet, T. R. Duc, *Chem. Phys. Lett.*, **52** (2) (1978) 243.
- [Kal92] K. Kalki, Dissertation, Universität Bonn (1992).
- [Kat82] H. Kato, Y. Sakisaka, T. Miyano, K. Kamei, M. Nishijima, M. Onchi, *Surf. Sci.*, **114** (1982) 96.
- [Kay95] M. Kay, G. R. Darling, S. Holloway, J. A. White, D. M. Bird, *Chem. Phys. Lett.*, **245** (1995) 311.
- [Kes77] J. Kessler, F. Thieme, *Surf. Sci.*, **67** (1977) 405.
- [Kin73] D. A. King, *Surf. Sci.*, **40** (1973) 71.
- [Kin74] D. A. King, M. G. Wells, *Proc. Roy. Soc. A*, **339** (1974) 245.
- [Kin75] D. A. King, *Surf. Sci.*, **47** (1975) 384.
- [Kin78] D. A. King, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **7** (1978) 167.
- [Kir86] W. Kirstein, B. Krüger, F. Thieme, *Surf. Sci.*, **176** (1986) 505.
- [Kis57] P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids*, **3** (1957) 95.
- [Kis58] P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids*, **5** (1958) 1.
- [Kis88] V. F. Kiselev, O. V. Krylov, *Adsorption on transition metals and their oxides*, Springer Verlag (1988).
- [Kne75] F. Kneubühl, *Repetitorium der Physik*, Teubner Studienbücher (1975).
- [Kne99a] S. Kneitz, Dissertation, Universität Würzburg (1999).
- [Kne99b] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, H. Koschel, G. Held, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **433-435** (1999) 27.
- [Kne99c] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **440** (1999) 307.
- [Knu64] E. L. Knuth, *UCLA Report 64-53* (1964).
- [Koh73] C. Kohrt, R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **40** (1973) 71.
- [Kol89] M. Koleva, L. A. Petrov, *Surf. Sci.*, **223** (1989) 383.
- [Kos00a] H. Koschel, Dissertation, Universität Würzburg (2000).
- [Kos00b] H. Koschel, G. Held, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **453** (2000) 201.
- [Kos00c] H. Koschel, G. Held, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **454-456** (2000) 83.
- [Kos01] H. Koschel, U. Birkenheuer, G. Held, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **454-456** (2001) 83.
- [Kre96] H. J. Kreuzer, *J. Chem. Phys.*, **104** (23) (1996) 9593.

- [Kre99] H. J. Kreuzer, S. H. Payne, A. Drozdowski, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 6982.
- [Kre01] H. J. Kreuzer, Department of Physics, Dalhousie University, Halifax, persönliche Mitteilung (2001).
- [Kui88] E. W. Kuipers, M. G. Tenner, M. E. M. Spruit, A. W. Kleyn, *Surf. Sci.*, **205** (1988) 241.
- [Lai49] K. J. Laidler, *J. Phys. Chem.*, **53** (1949) 712.
- [Lai84] S. Y. Lai, J. C. Vickermann, *J. Catal.*, **90** (1984) 337.
- [Lar99] J. H. Larsen, I. Chorkendorff, *Surf. Sci. Rep.*, **35** (1999) 163.
- [Lis02] M. Lischka, A. Groß, *Research Signpost* (2002) (im Druck).
- [Log66] R. M. Logan, R. E. Stickney, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 195.
- [Mad74] T. E. Madey, D. Menzel, *J. Appl. Phys. Suppl. 2*, **2** (1974) 229.
- [Mai96] F. Maier, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996).
- [Mai97] F. Maier, *Surf. Sci.*, **377-379** (1997) 1101.
- [May70a] J. W. May, *Adv. Catal.*, **21** (1970) 151.
- [May70b] R. J. Mayer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowshi, M. Becke-Goehring, K.-C. Buschbeck, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. Kohlenstoff, Teil C - Lieferung 1, Verlag Chemie (1970).
- [May70c] R. J. Mayer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowshi, M. Becke-Goehring, K.-C. Buschbeck, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. Chrom, Teil A - Lieferung 1, Verlag Chemie (1970).
- [May70d] R. J. Mayer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowshi, M. B.-G. K.-C. Buschbeck, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. Ruthenium, Ergänzungsband, Verlag Chemie (1970).
- [Maz95] T. L. Mazely, G. H. Roehrig, M. A. Smith, *J. Chem Phys.*, **103** (1995) 8638.
- [Meh86] S. P. Mehandru, A. B. Anderson, *Surf. Sci. Lett.*, **169** (1986) L281.
- [Mic83] G. Michalk, W. Moritz, H. Pfnür, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **129** (1983) 92.
- [Mil88] D. R. Miller, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Bd. I, G. Scoles, Oxford University Press (1988) 14.
- [MKS98] MKS Instruments, Benutzerhandbuch des Gasflussreglers 1259C/2259C (1998).
- [Mol96] E. J. Moler, S. A. Kellar, W. R. A. Huff, Z. Hussain, *Phys. Rev. B*, **54** (15) (1996) 10862.
- [Mur84] H. Murphy, D. Miller, *J. Chem Phys.*, **88** (1984) 4474.

- [Nie88] J. W. Niemantsverdriet, K. Markert, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, **31** (1988) 211.
- [Nør92] J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.*, **13** (1992) 1.
- [Oss85] S. Ossicini, R. Memeo, F. Ciccacci, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (2) (1985) 387.
- [Par68] R. L. Park, H. H. Madden, *Surf. Sci.*, **11** (1968) 188.
- [Pau00] H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I + II*, Springer (2000).
- [Pay02] S. H. Payne, H. J. Kreuzer, M. Kinne, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.*, **513** (2002) 174.
- [Ped87] C. H. F. Peden, D. W. Goodman, *J. Catal.*, **104** (1987) 347.
- [Pet03] A. Petkova, H. Froitzheim, persönliche Mitteilung (2003).
- [Pfn78] H. Pfnür, P. Feulner, H. A. Engelhardt, D. Menzel, *Chem. Phys. Lett.*, **59** (1978) 481.
- [Pfn80] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **93** (1980) 431.
- [Pfn83a] H. Pfnür, P. Feulner, D. Menzel, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 4613.
- [Pfn83b] H. Pfnür, D. Menzel, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 2400.
- [Pfn84] H. Pfnür, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **148** (1984) 411.
- [Pfn86] H. Pfnür, H. J. Heier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90** (1986) 272.
- [Pfn89] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **220** (1989) 43.
- [Pie89] H. Piercy, P. A. Heimann, G. Michalk, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **148** (1989) 189.
- [Pon74] V. Ponec, Z. Knorr, S. Černý, *Adsorption on Solids*, Butterworths (1974).
- [Pow99] C. J. Powel, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma, D. R. Penn, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **98-99** (1999) 1.
- [Pri71] J. Pritchard, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (2) (1971) 895.
- [Pri79] J. Pritchard, *Surf. Sci.*, **79** (1979) 231.
- [Pru83] M. Prutton, *Surface Physics*, Oxford Physics Series, Clarendon Press (1983).
- [Puc91] E. Puckrin, A. J. Slavin, *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*, **57** (1991) 207.
- [Rav88] R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemple, P. Hollins, J. Pritchard, M. A. Chester, *Surf. Sci.*, **203** (1988) 353.
- [Red62] P. A. Redhead, *Vacuum*, **12** (1962) 203.
- [Ret96] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.*, **105** (19) (1996) 8842.
- [Rhe76] G. E. Rhead, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13** (1976) 603.

- [Roc87] G. Rucker, H. Tochihara, R. M. Martin, H. Metiu, *Surf. Sci.*, **181** (1987) 509.
- [Rod92] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Science*, **257** (1992) 897.
- [Rod96] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.*, **24** (1996) 223.
- [Rub99] A. V. Ruban, H. L. Shriver, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 15990.
- [Rup02] W. Rupp, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (2002).
- [San95] R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet, *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum Press (1995).
- [Sau60] R. Sauer, *Einführung in die theoretische Gasdynamik*, Springer (1960).
- [Sch77] M. Schwartz, R. P. Andres, *Rarefied Gas Dynamics 10*, Bd. 1, J. L. Potter, AIAA (1977) 135.
- [Sch79] K. Schönhammer, *Surf. Sci.*, **83** (1979) L633.
- [Sch93] M. Schmid, H. Stadler, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 1441.
- [Sch96] J. Schuler, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996).
- [Sch00] M. Schmid, *Experimentelle Methoden der Oberflächenphysik*, Vorlesung, TU Wien (2000).
- [Sch02a] M. Schmid, Institut für allgemeine Physik, Technische Universität Wien, persönliche Mitteilung (2002).
- [Sch02b] M. Schmid, *The Scanning Tunneling Microscope - What it is and how it works ...*, [http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM\\_Gallery/stm\\_schematic.html](http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/stm_schematic.html), Institut für Allgemeine Physik, TU Wien (2002).
- [Sch02c] M. Schmid, P. Varga, *Kapitel 4 in: The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Bd. 10, D. P. Woodruff, Elsevier (2002) .
- [Sea72] M. P. Seah, *Surf. Sci.*, **32** (1972) 703.
- [Sea79] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1** (1979) 2.
- [Sea86] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, **9** (1986) 85.
- [Sed70] R. Sedney, *Nonequilibrium Flows*, Bd. 1, Marcel Dekker (1970).
- [Sha86] A. G. Shasri, J. Schwank, S. Galvagno, *J. Catal.*, **100** (1986) 446.
- [Shi84] N. D. Shinn, T. E. Madey, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) 2481.
- [Shi85a] N. D. Shinn, T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1985) 1673.
- [Shi85b] N. D. Shinn, T. E. Madey, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 5928.
- [Shi86] N. D. Shinn, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 1351.

- [Shi87] N. D. Shinn, T. E. Madey, *Surf. Sci.*, **180** (1987) 615.
- [Shi88] N. D. Shinn, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 12234.
- [Sol83] J. M. Soler, N. Garcia, *Surf. Sci.*, **124** (1983) 563.
- [SPE97] *Manuel ErLEED DIGITAL, User's Manuel: ErLEED Optics and Power Supplies*, SPECS (1997).
- [Spi81] A. Spitzer, H. Lüth, *Surf. Sci.*, **102** (1981) 29.
- [Spo98] M. Sporn, E. Platzgummer, M. Pinczolits, W. Hebenstreit, M. Schmid, W. Hofer, P. Varga, *Surf. Sci.*, **396** (1998) 78.
- [Sta00] U. Starke, M. Pickel, *Scanning Tunneling Microscopy (STM)*, [www.fkp.uni-erlangen.de/methoden/stmtutor/stmindex.htm](http://www.fkp.uni-erlangen.de/methoden/stmtutor/stmindex.htm), Institut für Angewandte Physik, Universität Erlangen-Nürnberg (2000).
- [Str38] I. Stranski, L. Krastanov, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIB*, **149** (1938) 797.
- [Str93] J. A. Stroscio, W. J. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press (1993).
- [SV39] B. D. Saint-Venant, L. Wantzel, *J. de l'Ecole Polyt.*, **27** (1839) 27.
- [Tan91] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **17** (1991) 911.
- [Tay78] J. L. Taylor, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **78** (1978) 259.
- [Tej96] G. Tejada, B. Maté, J. M. Fernández-Sánchez, S. Montero, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 34.
- [Ter83] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1998.
- [Ter85] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 805.
- [Tho78] G. E. Thomas, W. H. Weinberg, *Nederl. Tijdschr. Vacuumtechn.*, **16** (1978) 57.
- [Tho79] G. E. Thomas, W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 1437.
- [Tho85] M. Thompson, M. D. Baker, J. F. T. A. Christie, *Auger Electron Spectroscopy*, Wiley (1985).
- [Toe77] J. P. Toennies, K. Winkelmann, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 3965.
- [Tok79] Y. Tokoro, T. Uchijima, Y. Yoenda, *J. Catal.*, **56** (1979) 110.
- [Trä02] B. Tränkenschuh, Diplomarbeit, Universität Erlangen (2002).
- [Tul81] J. C. Tully, *Surf. Sci.*, **111** (1981) 461.
- [Tul85] J. C. Tully, *Faraday. Discuss. Chem. Soc.*, **80** (1985) 291.
- [Umb83] E. Umbach, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **135** (1983) 199.

- [Var99] P. Varga, M. Schmid, *Appl. Surf. Sci.*, **141** (1999) 287.
- [Vic65] W. Vicenti, C. Kruger, *Introduction to Physical Gas Dynamics*, Wiley (1965).
- [Vic80] J. C. Vickermann, K. Christmann, G. Ertl, *J. Catal.*, **71** (1980) 175.
- [Vol26] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926) 277.
- [Wer91a] W. S. M. Werner, W. H. Gries, H. Störi, *Surf. Interface Anal.*, **17** (1991) 693.
- [Wer91b] W. S. M. Werner, W. H. Gries, H. Störi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21** (1991) 21.
- [Wil79] E. D. Williams, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **82** (1979) 93.
- [Win77] K. Winkelmann, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Report **11**, Göttingen (1977).
- [Win03] M. Winter, <http://www.webelements.com>, WebElements Ltd. (2003).
- [Wit03] G. Witte, Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum, persönliche Mitteilung (2003).
- [Woo64] E. A. Wood, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1306.
- [Woo86] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press (1986).
- [Wu90] X. Wu, B. C. Gerstein, T. S. King, *J. Catal.*, **123** (1990) 43.
- [Yat85] J. T. Yates, C. H. F. Peden, D. W. Goodman, *J. Catal.*, **104** (1985) 576.
- [Zha81] V. P. Zhanov, *Surf. Sci.*, **111** (1981) 63.
- [Zhd89] V. P. Zhdanov, J. Pavlicek, Z. Knorr, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30** (1989) 501.
- [Zhd91] V. P. Zhdanov, *Elementary Physicochemical Process on Solid Surfaces*, Plenum Press (1991).
- [Zhu86] Q.-G. Zhu, A.-D. Zhang, E. D. Williams, R. L. Park, *Surf. Sci.*, **172** (1986) 433.

# Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die tatkräftige Unterstützung zahlreicher Personen, deshalb freut es mich, ihnen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen:

- Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück für die Möglichkeit an seinem Institut diese Arbeit durchführen zu können, sein großes Interesse an ihrem Fortgang, ferner für die hilfreichen Anregungen und Diskussionen.
- Dr. Reinhard Denecke für die stete Hilfsbereitschaft und die vielen intensiven Diskussionen, sowie für das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Thomas Fuhrmann und Barbara Tränkenschuh dafür, dass sie mir im Rahmen ihrer Diplomarbeit viel Mess- und Auswertearbeit abgenommen haben, sowie für die freundschaftliche Zusammenarbeit.
- Herrn Prof. Dr. M. Schmid für die Messung der qualitativ hervorragenden STM-Bilder und die wertvollen Diskussionen zur Interpretation der STM-Aufnahmen, Herrn Dr. A. Biedermann für die Hochpassfilterung der STM-Bilder und Herrn Prof. Dr. P. Varga für die Möglichkeit, dass die STM-Messungen in seine Arbeitsgruppe an der TU Wien durchgeführt werden konnten. Herrn Prof. Dr. H. Over für die Überlassung seines Ruthenium-Kristalls bei den STM-Messungen.
- Herrn PD Dr. Georg Held für die wertvolle Hilfe bei der Interpretation der LEED-Aufnahmen.
- Herrn Prof. Dr. H. Froitzheim für die zahllosen, anregenden Diskussionen nicht nur fachlicher Art und die Begutachtung dieser Arbeit.
- Herrn Heribert Schunk und Herrn Hans-Peter Bäumler für ihr außergewöhnliches Engagement, insbesondere bei der Bewältigung technischer Defekte. Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, unter der Leitung von Herrn Wallner, für die sorgfältige und schnelle Erledigung aller Aufträge. Den Herrn Burkhard und Norman Schmid, sowie Dr. Christian Ammon für die Betreuung der Computer-Systemverwaltung, von der alle am Lehrstuhl profitierten. Herrn Dr. Borgmann und Herrn Suda für die stete Hilfsbereitschaft.
- Allen Mitarbeitern und Angestellten am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II für die kollegiale Zusammenarbeit in einer stets angenehmen Atmosphäre.
- Meiner Familie, vor allem meiner Mutter und meinem Vater (den ich leider zu Beginn meiner Promotion verlor), ohne deren Unterstützung und Rückhalt ich nie so weit gekommen wäre.



# Lebenslauf

## **Persönliche Daten:**

Name: Martin Peter Engelhardt  
Anschrift: Tauberschallbach 9, 91555 Feuchtwangen  
Geburtstag: 17.03.1967  
Geburtsort: Feuchtwangen  
Familienstand: ledig

## **Schulbildung:**

1973 - 1977: Grundschule Feuchtwangen  
1977 - 1979: Gymnasium Feuchtwangen  
1979 - 1983: Realschule Feuchtwangen, Abschluss: Mittlere Reife  
1983 - 1985: Fachoberschule Ansbach, Abschluss: Fachhochschulreife

## **Grundwehrdienst:**

07/85 - 09/86: Hochmeisterkaserne Feuchtwangen, Stabsdienst

## **Erststudium:**

10/86 - 07/91: Fachhochschule Nürnberg  
Studiengang: Technische Chemie, Abschluss: Dipl.-Ing. (FH)

## **Zweitstudium:**

10/91 - 07/97: Universität Erlangen-Nürnberg  
Studiengang: Physik, Abschluss: Dipl.-Phys.  
Auslandssemester:  
10/93 - 03/94: University of York, Department of Physics

## **Tätigkeiten nach dem Studium:**

09/97 - 12/97: Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Physikalisches Institut, Universität Erlangen-Nürnberg  
01/98 - 07/98: Freier Mitarbeiter  
Siemens AG, Erlangen

## **Promotion:**

Seit 08/98: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,  
Universität Erlangen-Nürnberg

Tauberschallbach, 28.07.2003